

Казахский агротехнический исследовательский университет  
им. С. Сейфуллина

УДК 621.796.3:621.315.61(043)

на правах рукописи

**СЕРЕКПАЕВА МИРА АМАНГЕЛЬДИНОВНА**

**Улучшение показателей качества защитных покрытий трехслойных панелей и разработка технической документации в соответствии с международными требованиями**

6D073200 – Стандартизация и сертификация

Диссертация на соискание степени  
доктора философии (PhD)

Научный консультант  
доктор технических наук,  
и.о. профессора  
Р.К. Ниязбекова

Зарубежный научный консультант  
доктор PhD,  
ассоциированный профессор  
Elsayed Moussa  
Elashmawy Negim Attia  
(National Research center  
Каир)

Республика Казахстан  
Астана, 2024

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ</b> .....	4
<b>ОПРЕДЕЛЕНИЯ</b> .....	6
<b>ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ</b> .....	8
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	9
<b>1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	14
1.1 Обзор библиографических и практических данных по антикоррозионным защитным покрытиям.....	14
1.1.1 Защитные покрытия трехслойных панелей.....	20
1.2 Обзор нормативно-технической документации для защитных покрытий металлических конструкций.....	22
1.3 Анализ состояния вопроса по применению микро- и нанодисперсных добавок для модифицирования структуры защитных покрытий.....	24
Выводы к разделу.....	31
<b>2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ</b> .....	32
2.1 Характеристика сырьевых материалов.....	32
2.2 Методы исследования.....	34
2.3 Определение химического состава сырьевых материалов.....	37
2.4 Энергодисперсионный анализ в сочетании со сканирующей электронной микроскопией сырьевых материалов.....	38
2.5 Исследование гранулометрического состава сырьевых материалов.....	41
2.6 Определение фазового состава сырьевых материалов.....	43
Выводы к разделу.....	44
<b>3 ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ С ДОБАВКАМИ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА И МИКРОСФЕР</b> .....	46
3.1 Приготовление образцов.....	48
3.2 Исследование структуры и свойств полученных образцов.....	50
3.2.1 Испытания на устойчивость к воздействию переменных температур.....	55
3.2.2 Определение прочности композиционных покрытий к истиранию.....	57
3.2.3 Определение адгезии.....	60
3.2.4 Определение прочности при ударе композиционных покрытий.....	63
3.3 Исследование химической устойчивости образцов в различных агрессивных средах.....	66
3.4 Квалиметрическая оценка уровня качества новых покрытий.....	72
3.5 Разработка нормативно-технической документации.....	74
Выводы к разделу.....	76
<b>4 НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТРЕБОВАНИЙ К ПОКАЗАТЕЛЯМ КАЧЕСТВА АНТИКОРРОЗИОННЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ</b> .....	78
4.1 Обоснование применения шлаков для получения эмалей.....	78
4.2 Исследование свойств стеклокристаллических материалов для покрытий металлических конструкций.....	80

Выводы к разделу.....	89
<b>5 ОЖИДАЕМЫЙ ЭКОНОМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ.....</b>	<b>91</b>
Выводы к разделу.....	94
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>95</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....</b>	<b>97</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А – Акты внедрения .....</b>	<b>108</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б - Патент на полезную модель .....</b>	<b>112</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ В – Протокол испытаний.....</b>	<b>113</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Г - Фотографии с процессов исследований и испытаний, образцов разрабатываемых композиционных защитных покрытий.....</b>	<b>120</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Д – Стандарт организации.....</b>	<b>122</b>

## НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

Закон Республики Казахстан. Об обеспечении единства измерений: принят 7 июня 2000 года, №53-ІІ.

Закон Республики Казахстан. О техническом регулировании: принят 30 декабря 2020 года, №396-VІ.

Технический регламент. Требования к безопасности зданий и сооружений, строительных материалов и изделий.

Технический регламент «Требования к безопасности металлических конструкций».

ГОСТ 9.008-21. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Термины и определения.

ГОСТ 9.302-88. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля.

ГОСТ 9.602-2016. Единая система защиты от коррозии и старения. Сооружения подземные. Общие требования к защите от коррозии.

ГОСТ 9.905-82. Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования.

ГОСТ 9.032-74. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Группы, технические требования и обозначения.

ГОСТ 9.039-74. Единая система защиты от коррозии и старения. Коррозионная агрессивность атмосферы.

ГОСТ 9.083-78. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лак окрасочные. Методы ускоренных испытаний на долговечность в жидких агрессивных средах.

СТ РК ISO 12944-1-2013. Краски и лаки Защита стальных конструкций от коррозии лакокрасочными покрытиями Часть 1 Общее введение.

ГОСТ 10587-72. Смолы эпоксидно-диановые неотвержденные. Технические условия.

ГОСТ 11262. Пластмассы. Метод испытания на растяжение.

ГОСТ 8832. Материалы лакокрасочные методы получения лакокрасочного покрытия для испытания.

ГОСТ 9.403-80. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей.

ГОСТ 4204-77. Реактивы. Кислота серная технические условия.

ГОСТ 4328-77. Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия.

ГОСТ 20811-75. Материалы лакокрасочные. Методы испытаний покрытий на истирание.

ГОСТ 27037-86. Материалы лакокрасочные. Метод определения устойчивости к воздействию переменных температур.

ГОСТ 15140 Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии.

СТ РК ISO 2409-2014. Краски и лаки. Испытание методом решетчатого надреза

ГОСТ 4765. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе.

СТ РК ГОСТ Р51694-2007. Материалы лакокрасочные. Определение толщины покрытия.

СН РК 2.01-01-2013. Защита строительных конструкций от коррозии.

ГОСТ 24405-80. Эмали силикатные. Технические условия.

## ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применяются следующие термины с соответствующими определениями:

**Агрессивная среда** – среда эксплуатации объекта, вызывающая разрушительное воздействие на оборудование, материалы и ухудшение их свойств.

**Адгезия** – возникновение связи между поверхностными слоями двух разнородных (твердых или жидких) тел (фаз), приведенных в соприкосновение.

**Качество** – совокупность минимально допустимых требований к продукции, обуславливающих её пригодность удовлетворять определённые потребности в соответствии с её назначением.

**Композиционный материал** – многокомпонентный материал, изготовленный из двух или более компонентов с существенно различными физическими и/или химическими свойствами, которые, в сочетании, приводят к появлению нового материала с характеристиками, отличными от характеристик отдельных компонентов и не являющимися простой их суперпозицией.

**Композиционное покрытие** – покрытие, состоящее из включений металлических и неметаллических неорганических составляющих.

**Коррозия** – самопроизвольное разрушение металлов и сплавов в результате химического, электрохимического или физико-химического взаимодействия с окружающей средой.

**Микрокремнезем** – ультрадисперсный материал, состоящий из частиц сферической формы, получаемый в результате производства кремнийсодержащих сплавов.

**Микросферы** – полые твердые частицы малого размера, которые образуются в составе золы шлака при сжигании углей на электростанциях.

**Наполнитель** – относительно инертный дисперсный (нано) материал, введенный в матрицу до начала процесса отверждения, для изменения или придания требуемых свойств композиту.

**Защитное покрытие** – покрытие для защиты основного покрываемого металла от коррозии.

**Полиэтиленполиамин (ПЭПА)** – сырье для производства активной основы ингибиторов коррозии, эпоксидных компаундов, аминосодержащих смол, отвердителей эпоксидных смол холодного и горячего отверждения, лаков и красок, моющих и дезинфицирующих препаратов, присадок различного назначения.

**Трехслойные панели** – плоские или пространственные конструкции, состоящие из легкого тепло-, звуко-, виброизоляционного материала, обклеенного с обеих сторон прочными и жесткими обшивками, стойкими к различным воздействиям.

**Химическая устойчивость** – способность материала или покрытия сохранять свои защитные свойства при воздействии на них различных агрессивных (химических) сред.

**Эпоксидная смола** – прозрачный твердый материал, получаемый способом заливки в формы с последующей механической обработкой, путем резания и шлифовки.

**Шлак в металлургии** – побочный продукт или отход от производства металла, после очистки от остатков ценных компонентов (обеднения) отправляемый в отвал.

**Сталеплавильный шлак** – это отходы сталелитейного производства, полученные путем плавки чугуна с известковым или доломитовым флюсом в газообразной кислородной среде.

**Эмаль** – тонкое стекловидное покрытие, получаемое высокотемпературной обработкой.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

НАО	– некоммерческое акционерное общество
ТОО	– Товарищество с ограниченной ответственностью
ГНИИ	– Государственный научно-исследовательский институт
МНВО РК	– комитет по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан
США	– Соединенные штаты Америки
ПГНМ	– полимерно-глинистые нанокompозитные материалы
ПВДФ	– Поливинилденфторид
НТД	– нормативно-технический документ
ТЭС	– Теплоэлектростанция
ЗШО	– золошлаковые отходы
ЭД	– Эпоксидно-диановая смола
ПЭПА	– Полиэтиленполиамин
НПК	– Научно-производственная компания
АО	– акционерное общество
ГРЭС	– Гидроэлектростанция
РФА	– рентгенодифракционный анализ
СЭМ	– сканирующий электронный микроскоп
ЭДА	– энергодисперсионный анализ
НИР	– научно-исследовательская работа
КМ	– композиционный материал
ФА	– летучая зола
ЭДС	– Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
МСУНТ	– многослойные углеродные нанотрубки
НА	– нанотрубки
ПКМ	– полимерный композиционный материал

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность.** В соответствии со Стратегией «Казахстан-2050» одной из главных задач основных отраслей экономики Республики Казахстан является увеличение производства строительных материалов и конструкций, повышение их конкурентоспособности [1]. Одним из приоритетных направлений устойчивого развития является производство высокотехнологичных энергосберегающих материалов, безопасных для здоровья человека и экологии, с улучшенными техническими характеристиками повышающие экономическую эффективность и качество строительства, обеспечивающие снижение затрат на энергообеспечение в ходе эксплуатации, а так же стимулирование отечественного производства путем максимального использования отечественных строительных материалов, при строительстве и реконструкции объектов [2].

Согласно Концепции развития агропромышленного комплекса Республики Казахстан на 2021-2030 годы развитие отраслей сельского хозяйства требует строительства новых производств, реконструкции производственных зданий и сооружений для переработки продукции, заготовительных хранилищ, элеваторов [3]. Одной из мер по повышению надежности и долговечности строительных конструкций является повышение качества защитных покрытий. Антикоррозионные материалы, используемые в различных отраслях экономики, не обеспечивают надежной защиты строительных конструкций. В связи с этим, актуальной задачей является разработка, исследование и совершенствование материалов, способных защитить металлоконструкции от коррозии, агрессивных сред и других неблагоприятных воздействий. Особое место занимает состояние металлических конструкций, в частности трехслойных панелей, для возведения сооружений, ангаров, овощехранилищ, животноводческих комплексов в сельском хозяйстве [4].

Применение трехслойных (сэндвич) панелей с эффективными утеплителями и защитными покрытиями являются перспективным направлением развития строительной отрасли, позволяющим увеличить объёмы возводимых объектов в промышленности и сельском хозяйстве [5].

Стальные конструкции в сельскохозяйственном строительстве подвергаются сильным коррозионным разрушениям в силу воздействия высокой концентрации отходов жизнедеятельности животных, повышенной влажности, аммиачно-фосфатных удобрений, применяемых в сельском хозяйстве [6]. Для увеличения срока антикоррозийной защиты трехслойных панелей необходимо улучшение качества соответствующих защитных покрытий, поэтому поиск нового решения и подхода, направленного на разработку новых покрытий, отличающихся повышенной стойкостью к агрессивным средам, стандартизация новых материалов является вопросом остро актуальным.

В настоящее время применяют в основном, лакокрасочные и мастичные покрытия на основе полимеров, эпоксидной смолы и полипропилена. Применение этих покрытий связано с определёнными проблемами – низкая прочность при воздействии ударных нагрузок, растрескивание, скалывание, возможность лёгкого нарушения целостности плёнки покрытия при повышенной влажности и агрессивном воздействии, что в конечном итоге приводит к быстрому старению покрытия или полной потере его свойств.

Применение новых материалов, их производство также выявило проблему стандартизации новой продукции, испытание которой невозможно без решения основных задач материаловедения – исследование влияния сырья на технологические и эксплуатационные показатели качества.

Современные экономические условия требуют получения материалов не только с высокими характеристиками, но и доступных, с достаточно низкой стоимостью.

Концепция устойчивого развития предполагает эффективное использование ресурсов и минимизацию негативного воздействия на окружающую среду. Промышленные отходы представляют собой серьёзную проблему для многих отраслей промышленности, поскольку они могут вызывать загрязнение окружающей среды и представлять опасность для здоровья населения. Однако некоторые виды промышленных отходов можно использовать в качестве сырья и наполнителей для производства строительных материалов, что может сократить образование отходов и свести к минимуму использование первичных ресурсов. Отходы производства содержат кальциевые и силикатные компоненты, необходимые для производства вяжущих и композиционных материалов и представляют собой как однокомпонентное, так и многокомпонентное сырьё.

Защитные покрытия на основе отходов промышленности, в настоящее время пользуются наибольшим спросом. Научные исследования и практические работы в этой области очень актуальны.

Достижение оптимального соотношения между стоимостью и эффективными характеристиками полимерного композиционного материала достигается за счет применения доступных и недорогих наполнителей, а также различных отходов производств, использование которых позволяет снизить не только себестоимость продукции, но и устранить их негативное влияние на окружающую среду [7].

**Цель исследования.** Повышение качества защитных покрытий трехслойных панелей и разработка нормативно-технической документации на новые материалы, обладающие улучшенными показателями по химической устойчивости и прочностным показателям.

В соответствии с поставленной целью были определены следующие **задачи:**

– разработка оптимальных составов полимерных композиционных покрытий, с улучшенными эксплуатационными свойствами;

- исследование влияния отходов промышленности (микросферы, микрокремнезем) на химическую устойчивость полимерных композиционных покрытий;
- оценка уровня качества новых полимерных покрытий с нано- микро- дисперсиями;
- разработка нормативно-технической документации на новые антикоррозионные покрытия;
- исследование свойств эмалей на основе отходов промышленности.

**Объект исследования.** Защитные покрытия трехслойных панелей.

**Предмет исследования.** Показатели качества покрытий с добавками нано-дисперсий отходов промышленности.

**Научная новизна.**

1. Стандартизация новой продукции – полимерных композиций с микро- и нанодобавками отходов промышленности, включающий исследование сырья и материалов с помощью физико-химических методов, оптимизация технологических и эксплуатационных показателей продукции, исследование их структуры.

2. Научно обоснованы и экспериментально подтверждены новые составы полимерных композиционных покрытий с улучшенными физико-механическими свойствами, содержащие отходы промышленности (микрокремнезем и микросферы);

3. Разработаны улучшенные составы покрытий, устойчивые к различным химическим агрессивным средам;

4. Разработан нормативный документ – стандарт организации.

5. Экспериментально подтверждены новые составы эмалей на основе чугуновых шлаков, обладающие антикоррозионными свойствами.

**Практическая значимость.**

Практическая значимость полученных результатов обусловлена значительным потенциальным рынком сбыта новой продукции - защитных покрытий металлических конструкций, а также, решением экологических проблем за счет использования промышленных отходов в качестве наполнителей композиционных материалов. Предлагаемые защитные покрытия могут применяться предприятиями сельского хозяйства, промышленными объектами сельских поселений (животноводческие комплексы, овощехранилища, зернохранилища и т.д.), так и в других отраслях промышленности для защиты металлических поверхностей. Новые материалы будут иметь спрос на предприятиях малого и среднего бизнеса по производству лакокрасочных материалов, товаропроизводителей. Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс НАО «Казахский агротехнический университет им. С. Сейфуллина», при подготовке специалистов по специальности «Стандартизация, сертификация и метрология» высших учебных заведений (Приложение А).

Коммерциализации результатов исследований заинтересовано ТОО «Научно-экологическая организация».

### **Связь диссертации с другими научно-исследовательскими работами.**

Диссертация выполнена по бюджетной программе в рамках грантового финансирования проектов молодых ученых на 2021-2023 гг. МОН РК по теме: АР09058166 «Повышение качества восстановления деталей сельскохозяйственной техники путем разработки составов ремонтных композитных смесей на основе полимеров, минеральных веществ и нанодобавок» и научно-технической программы в рамках программно-целевого финансирования на 2022-20224 гг. РГП «КазСтандарт» Комитета технического регулирования и метрологии Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан по теме BR12967699 «Создание нормативной базы, научно-технических основ эффективных композиционных и smart материалов с использованием отходов промышленности». Этот факт свидетельствует о том, что тема рассматриваемой диссертации соответствует приоритетным направлениям развития науки, реализуемым в Республике Казахстан.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- новые составы композиционных защитных покрытий, на основе эпоксидной смолы и отходов промышленности, содержащие нанодисперсии с улучшенными эксплуатационными показателями;
- новые составы композиционных защитных покрытий, на основе эпоксидной смолы и отходов промышленности, содержащие нанодисперсии с улучшенными показателями химической устойчивости;
- нормативный документ – стандарт организации на защитные покрытия с добавками микрокремнезема.
- новые составы силикатных эмалевых покрытий, с наполнителями отходов промышленности, содержащие нанодисперсии.

**Личный вклад автора.** Автор спроектировал и спланировал ход научной и экспериментальной деятельности в рамках темы диссертации, реализовал намеченные задачи и получил достоверные результаты, используя методы стандартизации, высокоточные физико-химические методы и получил результаты эксплуатационных показателей, используя стандартные методы испытаний. Автором самостоятельно проанализированы полученные результаты исследований и сформированы обоснованные выводы по итогам каждого этапа и общий итог диссертации. Объективность, достоверность, надежность и корректность полученных результатов были многократно проверены, определены погрешности и неопределенности. Автор в ходе научной работы изучил и проанализировал значительное количество теоретических и практических источников, необходимых для проведения исследований, провел сбор образцов сырья, исследования исходных сырьевых материалов (химический и минералогический анализ, измельчение), проведены экспериментальные работы по получению полимерных покрытий, эмалей, обобщение результатов исследований, разработан стандарт организации, написание и оформление научных статей.

**Апробация результатов исследования.** Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на международных научно-практических конференциях:

– 27-й международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы современной науки» (Томск, 2018 – 19 декабря).

– 51-й международной научной конференции «Актуальные научные исследования в современном мире» (Переяслав-Хмельницкий, 2019 – 26-27 июля).

– international scientific conference «Modern Scientific Challenges and Trends» (Warsaw, 2019 – 20 October).

– международной научно-теоретической конференции «С. Сейфуллинские чтения 15», «Стандартизация-инструмент повышения конкурентоспособности и интеграции казахстанской продукции в мировую экономику» (Нур-Султан, 2019 – 24 октября).

– international scientific conference "Technical and Natural Sciences" ГНИИ «Нацразвитие» (Санкт-Петербург, 2019 – 27 октября).

#### **Публикации.**

Основные результаты диссертации опубликованы в 12 печатных работах, в том числе 3 работы в изданиях рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования МНВО РК, 3 статьи в международных научных изданиях входящих в базу данных Scopus, 5 статей в международных научно-практических конференциях, 1 статья в других изданиях. Получен 1 патент на полезную модель Республики Казахстан (Приложение Б).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти разделов, заключения, списка использованных источников из 158 наименований и 5 приложений. Работа изложена на 107 страницах, включает 54 рисунков и 29 таблиц.

## 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Обзор библиографических и практических данных по антикоррозионным защитным покрытиям

Согласно стандарту [8] «покрытие» – слой или несколько слоев материала, искусственно полученных на покрываемой поверхности» Основное назначение покрытий - защита покрываемой поверхности от разрушения в результате взаимодействия ее с внешней средой за счет механических и физико-химических факторов, таких как абразивный износ, коррозия и другие.

Использование покрытий является важным, если не существенным, средством борьбы с коррозией в широком спектре отраслей промышленности [9].

В современном мире коррозия является одной из важнейших научно-технических и экономических проблем и может привести к серьезным угрозам безопасности и окружающей среде [10].

Технический прогресс во многих отраслях промышленности тормозится из-за нерешенности ряда коррозионных проблем. Это приобрело особую актуальность в промышленно развитых странах с большим металлофондом и особенно в последние годы в связи с все более широким использованием в промышленности высокопрочных материалов, особо агрессивных сред, высоких температур и давлений. В этих условиях значительно возрос удельный вес потерь, вызываемых такими опасными формами коррозии, как коррозионное растрескивание, межкристаллитная коррозия, питтинг и др.

Огромны экономические потери от коррозии металлов. По оценкам специалистов различных стран эти потери в промышленно развитых странах составляют от 2 до 4% валового национального продукта [11].

Если применить тот же процент к мировой экономике, общая стоимость коррозии во всем мире составит около 2,5 триллиона долларов США в год [12].

По оценкам NACE International, глобальные затраты на коррозию составляют 2,5 триллиона долларов, что составляет примерно 3,4 процента мирового валового внутреннего продукта [13]. Только в Соединенных Штатах коррозия оценивается более чем в 276 миллиардов долларов, причем 22,6 миллиарда долларов – это расходы, непосредственно связанные с коррозией инфраструктуры [14].

Разработка и практическое использование эффективных средств противокоррозионной защиты позволяет не только уменьшить потери металла и средств, но и снизить металлоемкость конструкций и сооружений, увеличить их грузоподъемность, уменьшить расход топливно-энергетических ресурсов при строительстве и эксплуатации, увеличить эксплуатационный период и в целом уменьшить себестоимость и повысить рентабельность объектов техники.

Актуальность проблемы антикоррозионной защиты металлов основывается на необходимости защиты окружающей среды, сохранения природных ресурсов, а также рационального использования и хранения металлических конструкций в условиях производства.

Защитные покрытия широко применяются в промышленности, и их использование дает большой экономический эффект. Поэтому методы их получения являются предметом многих исследований и изобретений. Покрытия используются как для защиты материалов, так и для декорирования изделий [15].

В зависимости от используемых материалов покрытия разделяются на несколько групп:

- металлические, получаемые на металлах электрохимическим, химическим и другими способами;
- на основе лакокрасочных материалов;
- неметаллические неорганические, получаемые на металлах электрохимическим и химическими способами;
- пластмассовые;
- покрытия на основе композиционных материалов.

#### *Полимерные покрытия*

Весьма эффективным методом защиты от воздействия окружающей среды деталей, изделий, конструкций являются пленки из полимерных смол. Применяемые для этой цели полимеры весьма разнообразны: полиэтилен, полиизобутилен, полистирол, фторопласты, эпоксидные смолы и др. При выборе полимеров все большее предпочтение отдается экологически безопасным, пожаробезопасным и экономичным эпоксидным материалам [16]. Это объясняется наличием у них ряда ценных свойств, позволяющих покрытиям выполнять многочисленные функции.

Полимерные покрытия можно многократно наносить на оборудование и сооружения различных размеров и конфигурации, причем как на все поверхности, так и на отдельные участки, используя при этом один и тот же или разные материалы. Можно послойно сочетать по толщине покрытия различные материалы для получения требуемого градиента физико-химических и механических свойств, изменять толщину покрытия в широких пределах [17].

Полипропиленовое покрытие обладает повышенной теплостойкостью, высокой механической, ударной прочностью, стойкостью к продавливанию и абразивному износу. К недостаткам полипропиленовых покрытий следует отнести их пониженную морозостойкость. Специально разработанное морозостойкое полипропиленовое покрытие может применяться при температурах строительства трубопроводов до минус 30°C и температурах хранения изолированных труб до минус 40°C [18].

Авторами работ [19] описана система полиуретановых покрытий, состоящая из протекторной цинкнаполненной грунтовки, промежуточного покрытия и покрывной эмали. Показано, что система покрытий относится к покрытиям с высоким сроком службы в атмосферных условиях с высокой коррозионной активностью и обладает высокой стойкостью к солевым, кислым и щелочным растворам, а также нефтепродуктам.

Нанокompозитные покрытия, основанные на добавлении неорганических нанонаполнителей в полимерную матрицу, представляют собой новый класс

методов защиты от коррозии, которые демонстрируют превосходную коррозионную стойкость и механические характеристики по сравнению с традиционными композитными покрытиями. Неорганические наноматериалы, такие как нанопорошки металлов, оксиды металлов, чешуйки наностекла, нитриды и карбиды, а также нанокarbonаты кальция, обладают значительным потенциалом для улучшения барьерных характеристик полимерных покрытий [19, p. 29-56].

#### *Лакокрасочные покрытия*

Из неметаллических покрытий наибольшее применение находят лакокрасочные. Одним из наиболее перспективных и экономически выгодных методов борьбы с коррозией, как показывает мировая практика, является также применение лакокрасочных покрытий. К таким покрытиям предъявляются высокие требования по защитным и физико-механическим свойствам при воздействии агрессивных сред. Для получения химически стойких лакокрасочных покрытий применяют эпоксидные, полихлорвиниловые, фенолформальдегидные, фуриловые и другие смолы.

Основными регионами Казахстана по производству лакокрасочных материалов являются г. Алматы (50%), Алматинская (21,7%) и Актюбинская (12%) области. Импортёрами лакокрасочных материалов в РК являются Россия (38%, 75 056 тыс. долл. США) и Польша (11,1%, 21 788 тыс. долл. США).

Крупными производителями лакокрасочной продукции в Казахстане являются следующие компании:

1. ТОО «Asiacolor».
2. ТОО «LAK-PAINTS».
3. ТОО «NANOTECH PAINTS».
4. ТОО «АЛМАТИНСКИЕ КРАСКИ».
5. ТОО «Белый дом».
6. ТОО «Alina paint».
7. ТОО «Радуга».
8. ТОО «Ремалюкс».

Важнейшим событием в современной лакокрасочной промышленности стало внедрение синтетических смол в качестве заменителей натуральных смол при производстве лаков и эмалей. Используя синтетические смолы, стало возможным производить множество покрытий, которые во многих случаях имеют важные преимущества по сравнению с любыми покрытиями, составленными из натуральных смол. Синтетические лакокрасочные материалы особенно отличаются своей твердостью и долговечностью, а также высокой степенью устойчивости к воздействию воды, щелочей и других химических веществ [20].

Для защиты металлических поверхностей от воздействия кислот, щелочей при температуре до 100°C используются эпоксидные эмали.

Краски, используемые для защиты металлических поверхностей от коррозии, обычно состоят из связующего, пигментов, наполнителей и добавок. Связующее, которое обычно представляет собой полимерный материал, играет

наиболее важную роль в красках. Оно обеспечивает сцепление компонентов краски, адгезию к основанию, высокую механическую прочность, химическую стойкость, низкую проницаемость и термостойкость. Кроме того, для образования пленки каждое связующее вещество обрабатывается определенным способом и технологией. Краски обычно называются по типу связующего, используемого в краске [21].

Металлы в сельскохозяйственных конструкциях часто подвергаются неблагоприятным условиям окружающей среды, что приводит к высокой скорости коррозии (до 200 мкм/год). Различные факторы, усиливающие коррозию металлов в сельскохозяйственных зданиях, включают высокую влажность и температуру, высокую концентрацию агрессивных газов, кислот и солей (из остатков силоса и кормов, чистящих средств, навоза, удобрений, консервантов), механическое разрушение и бактерии, вызывающие коррозию, вызванную микробами [22].

В животноводческих комплексах дезинфицируют покрытия различными химикатами, поэтому подбор красок для покрытия стен является проблемой, так как краски нужно подбирать именно к таким веществам, которые будут устойчивы к коррозии [23].

Свойства различных типов красок в соответствии с требованиями ISO 12944-5:2019 представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Общие свойства красок различных родовых типов

Пригодность	Поливинилхлорид (PVC)	Хлоркаучук (CR)	Акриловая смола (АУ)	Алкидная смола (АК)	Полиуретан, ароматический (PUR, аромат.)	Полиуретан, алифатический (PUR, алифат.)	Этилсиликат цинка (ESI)	Эпоксидная смола (EP)	Комбинация эпоксидной смолы (EPC)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Сохранение блеска	▲	▲	▲	▲	●	■	–	●	●
Сохранение цвета	▲	▲	■	▲	●	■	–	●	●
Стойкость к действию химикатов:									
Погружению в воду	▲	■	▲	●	▲	●	▲	■	■
Дождю/конденсации	■	■	■	▲	■	▲	■	■	■
Растворителям	●	●	●	▲	■	▲	■	■	▲
Растворителям (брызги)	●	●	●	■	■	■	■	■	■
Кислотам	▲	■	▲	▲	■	▲	●	▲	■
Кислотам (брызги)	■	■	▲	▲	■	■	●	■	■
Щелочам	▲	▲	▲	▲	▲	▲	●	■	■
Щелочам (брызги)	■	■	▲	▲	■	■	●	■	■

Продолжение таблицы 1

Стойкость к сухому нагреву:									
До 70°C	●	●	▲	■	■	■	■	■	■
70°C – 120°C	–	–	▲	■	■	■	■	■	▲
120°C – 150°C	–	–	▲	●	▲	●	■	▲	▲
> 150°C, но ≤ 400°C	–	–	–	–	–	–	■	–	–
Физические свойства:									
Стойкость к истиранию	●	●	●	▲	■	▲	■	■	▲
Стойкость к ударным нагрузкам	▲	▲	▲	▲	■	▲	▲	■	▲
Эластичность	■	■	■	▲	▲	■	●	▲	▲
Твердость	▲	▲	▲	■	■	▲	■	■	■
Примечания:									
1. ■ Хорошая									
2. ▲ Ограниченная									
3. ● Плохая									
4. – Не имеет отношения к делу									
5. Составлено по источнику [24]									

Исходя из данных в таблице 1, можно выявить наиболее подходящие краски к определенным химикатам, температурам, физическим испытаниям. К примеру, наиболее устойчивые к растворителям краски – полиуретановая ароматическая краска, этилсиликат цинка и эпоксидная смола. Наиболее устойчивые краски к щелочам – этилсиликат цинка и эпоксидная смола, к кислотам – хлоркаучук, полиуретан ароматический, комбинация эпоксидной смолы [24, с. 2-28].

*Эпоксидные смолы*

Эпоксидные смолы нашли широкое применение в лакокрасочной промышленности благодаря отличной адгезии к металлам и высокой стойкости к нагреву, воде и химическим веществам. Высокая химическая стабильность отвержденной эпоксидной смолы объясняется наличием стабильных углерод-углеродных и эфирных связей в остове молекулы эпоксидной смолы [25].

Применение эпоксидных покрытий ограничивается эксплуатационными работами, а также грунтовочными и промежуточными покрытиями из-за пожелтения и меления эпоксидных покрытий при воздействии ультрафиолетового излучения. Существуют специальные эпоксидные составы с повышенной устойчивостью к пожелтению и ультрафиолетовому излучению. Такие покрытия, однако, не дают хорошей защиты от коррозии. Во многих случаях эпоксидные покрытия используются в качестве грунтовки или промежуточного слоя, на который наносится полиуретановое верхнее покрытие с низким изменением цвета и высоким сохранением блеска [26].

Одним из наиболее важных применений эпоксидных смол является защитные покрытия, хотя в некоторых продуктах может также потребоваться и декоративная функция. Эти продукты долговечны и обеспечивают отличную адгезию ко многим субстратам (стекло, металлы, дерево). Они могут выполнять

очень специализированные функции, такие как защита от коррозии или защита от обрастания. Устойчивые к растворителям и устойчивые к коррозии пленки могут быть получены, например, отверждением низкомолекулярных эпоксидных смол алифатическими полиаминами. Эти продукты лучше всего подходят для покрытий, эксплуатируемых в морской воде, где требуется коррозионная стойкость. Твердые эпоксидные смолы с более высокой молекулярной массой используются в промышленных покрытиях, когда требуется максимальная стойкость к растворителям и коррозионным агентам, как, например, в автомобильных панелях кузова [25, с. 24].

В США компанией «Shaw Ind. Ltd.», авторами Wong D. и др. запатентована конструкция наружной противокоррозионной изоляции для трубопроводов. Изоляция состоит из эпоксидного праймера и наружной оболочки из полиолефина. Кольцевое пространство между праймером и полиолефиновой оболочкой заполняется смесью эпоксидной смолы и полиолефина, причем соотношение составляющих этой смеси изменяется по толщине промежуточного слоя. В непосредственной близости от эпоксидного праймера промежуточный слой состоит в основном из эпоксидной смолы, в то время как в непосредственной близости от наружной оболочки промежуточный слой состоит в основном из полиолефина [27].

В работе [28] были получены покрытия, обладающие улучшенной устойчивостью к воздействию кипящей воды и влаги, на основе эпоксидной смолы (DGEBA), модифицированной гидроксильной функциональной полиметилфенилсилоксановой смолой, алкоксифункциональным полиметилсилоксаном, силановыми связующими агентами с амино- и эпоксигруппами, и карбоксильным ангидридом в качестве отвердителя.

Эпоксидные смолы довольно часто используются в качестве антикоррозионных покрытий, особенно из-за их хорошей химической стойкости и прочной адгезии к металлам. Снижение проницаемости коррозионных реагентов (например,  $O_2$  и  $H_2O$ ) через покрывающие мембраны также влияет на защиту от коррозии. Защитные свойства (паропроницаемость и газопроницаемость) полимерно-глинистых нанокompозитных материалов (ПГНМ) изучались в работе [29-32].

Полимерные покрытия на основе двухкомпонентной эпоксидно-силикон-полиамидной смолы, содержащей портландцемент в качестве наполнителя, диоксида титана и фосфата цинка в качестве основных пигментов, показали хорошие антикоррозионные свойства на стальных арматурах в бетоне [33].

Авторы [34] разработали эпоксидно-карданольную смолу с использованием эпихлоргидрина, бисфенола-А и карданола. При оценке было обнаружено, что эпоксидно-карданольная смола демонстрирует лучшие свойства по сравнению с эпоксидной смолой с точки зрения увеличения прочности на разрыв, удлинения, сцепления со сталью и снижения паропроницаемости пленки. Улучшение этих свойств показало, что краски на основе модифицированной смолы будут более долговечными, чем краски на основе эпоксидной смолы. Соответственно, краски были составлены с

использованием разработанной смолы, и их характеристики сравнивались с их аналогами, изготовленными с использованием немодифицированной эпоксидной смолы. Цинковый порошок, фосфат цинка, слюдяной оксид железа и синтетический оксид железа были использованы в качестве пигментов вместе с наполнителями, добавками и отвердителем ароматического полиаминового аддукта. Для обоих типов красок использовались одинаковые дозы пигментов и добавок. Определены физико-механические свойства, химическая стойкость и антикоррозионная эффективность сформулированных красок. Было обнаружено, что антикоррозионные свойства красок на основе эпоксидно-карданольной смолы превосходят свойства красок на основе немодифицированной эпоксидной смолы. Краски на основе слюдяного оксида железа в эпоксидно-карданольной смоле показали лучшие характеристики, за ними следовали краски на основе фосфата цинка. Сделан вывод о том, что разработанная смола является лучшим связующим веществом для рецептуры красок.

### 1.1.1 Защитные покрытия трехслойных панелей

Защитные покрытия для трехслойных панелей могут включать различные материалы, предназначенные для обеспечения дополнительной защиты и улучшения характеристик самой панели. Наиболее популярными защитными антикоррозионными полимерными покрытиями трехслойных панелей считаются такие полимеры как полиэстер, поливинилденфторид (ПВДФ), пластизол, пурал и другие.

*Полиэстер (полиэфир)* – самый известный полимер, который используется в качестве покрытия. Он обладает такими свойствами как высокая стойкость к ультрафиолетовому излучению и коррозии, а также эластичность. Полиэстеровое покрытие способно выдерживать абсолютно любые температуры, но при этом является самым доступным среди других по стоимости. Для того, чтобы покрытие было более прочным, его дополнительно обрабатывают кварцевым песком. Однако стоимость нанесения покрытия немного увеличивается. Сложность транспортировки изделий с полиэстерово-кварцевым защитным слоем заключается в том, что есть вероятность повреждения песком смежных с ним поверхностей.

*Поливинилденфторид (ПВДФ)* используется в качестве защиты для металла также часто, как и полиэстер. В нем содержатся поливинилхлорид (80%) и акрил (20%). ПВДФ зачастую используется как декоративное покрытие, так как он устойчив к выцветанию, а также придает деталям блестящий слой. Благодаря данному покрытию поверхность металла может быть глянцевой, с эффектом «металлик», иметь серебристый или медный цвет. Преимуществом поливинилденфторида среди других полимеров является устойчивость к механическим воздействиям и наиболее долгий срок службы. Его используют для обработки таких металлических поверхностей, которые подвергаются эксплуатации под воздействием агрессивной окружающей среды.

*Пластизоль*, также как и ПВДФ, имеет хорошие декоративные свойства, обладает более высокой устойчивостью к механическим повреждениям, но и по сравнению с другими полимерами является самым дорогим. Его наносят достаточно толстым слоем (до 200 мкм) и используют для создания фактурных покрытий, тисненых поверхностей и штампованных рисунков. Пластизоль не рекомендуется использовать в жарких странах, так как наряду со своими плюсами, такими как высокая устойчивость к влаге и коррозии, он имеет один минус – потеря своих свойств под воздействием высоких температур (+80°C и выше) и прямого ультрафиолетового излучения.

*Пурал* – полимерное покрытие, изготовленное на основе полиуретана и модифицированного полиамида. Пурал обладает такими свойствами как высокая термостойкость, устойчивость к резким перепадам температур, отличается шелковисто-матовой поверхностью. Под действием химически агрессивных сред покрытие не разрушается и не выцветает. Данный материал является самым оптимальным вариантом из всех представленных выше по соотношению цены и качества. Пураловые покрытия используются при производстве кровельных элементов из оцинкованного металла. Сталь, покрытая пуралом, приобретает красивый внешний вид, антикоррозионные свойства и высокую устойчивость к ультрафиолетовому излучению.

Преимущества использования покрытий для коррозионной устойчивости главным образом включают:

- повышение эффективности работы металлов или других компонентов;
- получение поверхностей из новых материалов с улучшенными функциональными характеристиками и свойствами;
- снижение затрат на техническое обслуживание и замену;
- экономия на дефицитных природных ресурсах;
- сокращение выбросов загрязняющих веществ.

К преимуществам также будут относиться: эстетичность; непроницаемость; защита от коррозии; защита от атмосферных, механических и химических воздействий; термостойкость; водостойкость; электроизоляционные свойства; высокая адгезия; экологичность; широкий выбор палитры цветов.

Однако, вместе с преимуществами есть и недостатки. Главным из них является дорогая стоимость нанесения, которая состоит из стоимости самого полимера, дополнительных (грунтовочных) материалов, специального оборудования и так далее. Следующим недостатком является сложность их удаления. Для того, чтобы снять или нанести покрытие нужны специальные инструменты, которыми владеют только промышленные предприятия или узкие специалисты. Ну и последний недостаток заключается в том, что полимерами можно покрывать далеко не все металлы, а только проводящие электрический ток. Это связано с методом нанесения полимеров – путем магнитной индукции.

## **1.2 Обзор нормативно-технической документации для защитных покрытий металлических конструкций**

Разработку технических требований к покрытию следует начинать с формулирования его назначения, т.е. для какой поверхности предназначено покрытие, какие функции оно должно выполнять, в каких условиях и в течение какого интервала времени. Функцией полимерных покрытий металлических конструкций является защита стали от коррозии. Защитные покрытия должны выполнять несколько функций одновременно: это защита стали от коррозии и растрескивания под влиянием агрессивных сред, защита от абразивного износа, влияния переменных температур, а следовательно, уменьшение затрат. Для выполнения каждой из требуемых функций покрытие должно обладать определенными потребительскими свойствами. Различные функции обычно выполняются разными потребительскими свойствами [35, 36].

На сегодняшний день существуют свыше 100 документов по стандартизации применимые к защитным покрытиям, которые действуют на территории Республики Казахстан.

В настоящее время основными документами в области защиты от коррозии металлических конструкций являются ГОСТ 9.008-21 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Термины и определения», ГОСТ 9.302-88 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля» [37], ГОСТ 9.602-2016 «Единая система защиты от коррозии и старения. Сооружения подземные. Общие требования к защите от коррозии» [38], ГОСТ 9.905-82 Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования, ГОСТ 9.032-74 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Группы, технические требования и обозначения, ГОСТ 9.039-74 Единая система защиты от коррозии и старения. Коррозионная агрессивность атмосферы, ГОСТ 9.083-78 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лак окрасочные. Методы ускоренных испытаний на долговечность в жидких агрессивных средах, СТ РК ISO 12944-1-2013 Краски и лаки Защита стальных конструкций от коррозии лакокрасочными покрытиями Часть 1 Общее введение [39].

Для полимерных материалов: ГОСТ 9.707-81 Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные. Методы ускоренных испытаний на климатическое старение, ГОСТ 9.708-83 Единая система защиты от коррозии и старения пластмассы. Методы испытаний на старение при воздействии естественных и искусственных климатических факторов, ГОСТ 9.715-86 Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные. Методы испытаний на стойкость к воздействию температуры.

Международные стандарты серии ISO 12944 [40] касаются защиты с помощью лакокрасочных систем охватывают в своих различных частях все аспекты, которые важны для достижения адекватной защиты от коррозии. Стандарт СТ РК ISO 12944-2013 предназначен для того, чтобы дать такую

информацию в виде серии инструкций. Хотя СТ РК ISO 12944-2013 и не касается финансовых и контрактных вопросов, но в нем обращается внимание на тот факт, что несоответствие требованиям и рекомендациям, приведенным в этом стандарте, может привести к серьезным финансовым последствиям из-за того значительного влияния, которое оказывает неадекватная защита от коррозии. В соответствии с СТ РК ISO 12944-2013 рекомендуется использовать для покрытия краски, которые более устойчивы к коррозии, свойства которых необходимо изучать и улучшать [41].

Используемые на практике зарубежные НТД, устанавливающие требования к защите от коррозии: DIN 50928-1985 Corrosion of metals; testing and assessment of the corrosion protection of coated metallic materials in contact with aqueous corrosive agents, DIN 50929-1-1985 Коррозия металлов. Определение вероятности возникновения коррозии под воздействием внешних коррозионных условий. Общие положения. ISO/CD 7539-12 Corrosion of metals and alloys – Stress corrosion testing – Part 12: Requirements for atmospheric stress corrosion cracking testing, ISO/TR 7655:2022 Corrosion of metals and alloys - Overview of metal corrosion protection when using disinfectants, BS EN ISO 12944-2: 2017, Paints and varnishes – Corrosion protection of steel structures by protective paint systems – Part 2: Classification of environments, BS EN ISO 9223: 2012, Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Classification, determination and estimation.

Коррозионную стойкость в условиях воздействия жидких и газообразных агрессивных сред, в том числе атмосферных, определяют такие показатели, как сплошность и пористость. Для выявления трещин и пористости диэлектрических покрытий в соответствии со стандартами ИСО 2746, NACE RP0274, ASTM D 5162, ASTM G 62 используется метод высоковольтных испытаний сплошности.

Для корректного сравнения показателей качества покрытий с зарубежными аналогами необходимо наличие современных научно – обоснованных методов и стандартизированных методик оценки этих показателей. Большинство же компаний пользуется в работе внутренними нормативами и стандартами предприятия для оценки качеств используемых материалов, соответствия требованиям нормативной документации [42].

Необходимое качество покрытий достигается только при обязательном комплексном технологическом контроле всего процесса нанесения покрытия на соответствие требованиям, которые установлены в отечественных и международных стандартах (ГОСТ 9.301, ГОСТ 9.032, ИСО 1456:1988, ИСО 2063:1991, ИСО 2082:1986). В этих стандартах регламентированы также необходимые методы и средства для контроля характеристик покрытий.

Стандарты ГОСТ Р 52166, ИСО 1519 и ИСО 6441 применяются для определения твердости покрытий.

Устойчивость к повреждению царапанием оценивается в соответствии со стандартами ИСО 12137, ИСО 1518.

Проведение испытаний на ударную прочность регламентируется стандартом ИСО 6272-2 и ГОСТ 53007.

Прочность на растяжение определяется по ГОСТ 29309. Эластичность пленок при изгибе контролируется в соответствии с ГОСТ 6806.

Одним из важнейших характеристик покрытия являются его адгезия к основанию и межслоевая когезия, определение которых регламентируется несколькими стандартами: ГОСТ 15140, ИСО 4624.

СТ РК ГОСТ Р 51694-2007 Материалы лакокрасочные. Определение толщины покрытия. Стандарт применяется для определения толщины покрытий.

В обзоре рассмотрены наиболее популярные стандарты в области защитных полимерных покрытий и материалов, но количество представляющих интерес стандартов гораздо больше. Проанализированы отличительные особенности НТД в части оценки показателей качества покрытий при изучении физико-механических свойств.

В рамках диссертационной работы изучены нормативно-технические документы (далее – НТД) на защитные покрытия, композиционные материалы на основе полимеров и отходов промышленности. Рассмотрены Законы и Постановления Правительства Республики Казахстан относительно области научных исследований; стандарты ИСО, DIN, EN, ГОСТы, СТ РК на технические требования и методы испытаний объектов исследований; СНИПы РК и др.

### **1.3 Анализ состояния вопроса по применению микро- и нанодисперсных добавок для модифицирования структуры защитных покрытий**

Композиционные материалы представляют собой гетерогенные металлические и неметаллические, в том числе органические материалы, состоящие из матрицы (связующего, основы), в которой определенным образом распределен наполнитель (армирующий компонент, или упрочнитель) в виде дисперсных частиц, волокон, нитей, тканей и пр. При этом эффективно используются индивидуальные свойства составляющих композиции.

По характеру структуры наполнителя композиционные материалы подразделяются:

- на дисперсноупрочненные, получаемые путем введения в металлическую матрицу дисперсных (порошкообразных) частиц армирующих компонентов;
- волокнистые, упрочняемые непрерывными волокнами и нитевидными кристаллами;
- слоистые, формируемые путем прессования или прокатки разнородных материалов.

Создание композиционных материалов преследует различные цели: улучшение эксплуатационных характеристик материалов, придание им специфических свойств, снижение стоимости и т.д. Комбинируя объемное

содержание матрицы и армирующих компонентов, используя наполнители из разных материалов с различным размером, распределением и ориентацией частиц в матрице, можно создавать композиционные материалы с требуемыми механическими свойствами, коррозионной стойкостью, жаропрочностью, с необходимыми магнитными, диэлектрическими и другими специальными свойствами.

Анализ добавок и примесей в полимерных материалах необходим также для контроля содержания компонентов, способных расходоваться в процессе полимеризации и переработки полимера, и примесей, влияющих на свойства полимера и его перерабатываемость, для изучения превращений целевых добавок в полимерных композициях в процессе их производства и эксплуатации. Определение химического строения и содержания целевых компонентов и примесей в ПКМ необходимо и для обеспечения их экологической надежности при использовании человеком. Это связано с тем, что многие компоненты ПКМ являются низкомолекулярными органическими веществами. Поэтому производство ПКМ и их применение в условиях воздействия повышенных температур, жидких сред, радиации, механической нагрузки и других факторов может быть осложнено процессом выделения из них вредных летучих органических соединений.

Сложившаяся ситуация в области образования, накопления, использования, хранения и утилизации отходов промышленного производства ведет к опасному загрязнению окружающей среды, нерациональному использованию природных ресурсов и, как следствие, к значительному экономическому ущербу. Перспективным способом утилизации отходов является использование их в качестве наполнителя композиционных материалов.

Минерально-сырьевые отходы находят широкое применение в производстве строительных материалов. Применение этих материалов в строительстве позволяет экономить первичные минеральные ресурсы (песок, известь, глину, щебень), клинкерный цемент и топливо.

Исследования композиционных материалов привлекают внимание многих исследователей в течение нескольких последних десятилетий, количество индексируемых в Scopus статей выросло с 3 до 20 за последние 10-15 лет [43-47].

Перспективным является применение наночастиц, содержащихся в отходах промышленности, которые могут выполнять роль модификаторов химических реакций, технологических свойств материалов. Их огромный потенциал для широкого круга приложений в различных отраслях промышленности может быть применен для решения задачи недостаточной коррозионной стойкости полимерных покрытий [48].

Улучшенные свойства материалов проявляются в результате включения в них дополнительных наполнителей, которые могут улучшить коррозионную стойкость полимерных покрытий.

Одним из путей решения повышения качества покрытий является применение наполнителей, которые при одинаковых условиях могут оказывать положительное влияние на эксплуатационные и физико-механические свойства покрытий [46, p. 799-808].

Так же, наполнители улучшают физико-механические свойства полимерных материалов, помогают уменьшить расход ценного и зачастую дефицитного сырья. Поэтому данное направление представляется привлекательным с точки зрения экономики производства полимерных материалов.

Основными странами ведущими исследованиями по данным направлениям являются Китай, США и Испания [43, p. 1601-1605]. Нужно отметить, что во всех странах практикуется использование полимерных материалов.

Полимерные материалы имеют небольшую плотность (0,9-2,3 г/см<sup>3</sup>), обладают достаточной механической прочностью, хорошей химической стойкостью, высоким антишумопоглощением, а также низкой стоимостью изготовления. Однако многие полимерные материалы характеризуются низкой теплостойкостью, поддаются старению и изменяют свои физико-механические свойства при изменении температуры.

Последние разработки показывают, что полимерные материалы привлекли повышенное внимание промышленного и исследовательского сообщества из-за их экономической жизнеспособности и улучшенного применения. Как правило, полимеры удерживают длинную углеродную цепь связи, которая способна блокировать более широкую площадь металлических поверхностей над коррозией и обладает адсорбционным свойством.

Известны многочисленные работы ученых Европы, США, Японии, Китая, России посвященные нанотехнологиям [49-63].

Антикоррозионные системы лакокрасочных покрытий давно зарекомендовали себя как один из главных способов защиты металлических конструкций от коррозионного разрушения, которое приносит колоссальные убытки во всех отраслях промышленности. Борьба с коррозией является приоритетным направлением развития технологий и науки промышленно развитых стран на протяжении нескольких десятилетий [64].

Основной проблемой при функционировании металлоконструкций и сооружений является коррозионное воздействие окружающей среды. Коррозия не только нарушает целостную работу оборудования, но и разрушает его, приводя производства к значительным экономическим потерям и убыткам. Большинство существующих на сегодня методов защиты от коррозии основаны на изоляции поверхности металла от агрессивной среды, что может быть достигнуто применением защитных покрытий. Эпоксидные покрытия являются самым распространённым видом полимерных промышленных покрытий; могут применяться для всех этапов работ: грунтовки, выравнивания поверхности и нанесения отделочного слоя. Основными достоинствами таких покрытий является быстрота и легкость нанесения, отсутствие необходимости в

органических растворителях - разводятся водой, такие покрытия обладают высокой адгезией к различным подложкам, химической стойкостью, твердостью и прочностью [65].

Весьма эффективным методом защиты от воздействия окружающей среды деталей, изделий, конструкций являются пленки из полимерных смол. Применяемые для этой цели полимеры весьма разнообразны: полиэтилен, полиизобутилен, полистирол, фторопласты, эпоксидные смолы и др. При выборе полимеров все большее предпочтение отдается экологически безопасным, пожаробезопасным и экономичным эпоксидным материалам.

По объему производства и степени потребления эпоксидные связующие занимают важное место в мировой промышленности и широко используются в различных отраслях потребления [66-71]. В то же время они обладают рядом негативных качеств: повышенной хрупкостью, пожароопасностью, низкой устойчивостью к климатическим факторам [69, p. 158-166; 70, с. 17-23; 71, p. 218-224; 72-74].

Одним из основных направлений дальнейшего развития эпоксидных композитов с повышенными эксплуатационными свойствами является введение в их состав различных наполнителей (базальта, талька, хромита, металлооксидов, техногенных отходов промышленных предприятий), которые позволяют значительно снизить себестоимость готовой продукции за счет снижения стоимости дорогостоящих связующих, а также придать им различные функциональные свойства [74, p. 1135-1138; 75].

Техногенные отходы промышленных предприятий часто используются в качестве дисперсных наполнителей эпоксидных смол. Авторы работ [76-78] предлагают использовать летучую золу, являющуюся побочным продуктом сжигания угля на тепловых электростанциях, в качестве наполнителя для эпоксидных композитов. Содержание наполнителя колебалось от 10 до 50%. Проведенные исследования показали, что при добавлении летучей золы в эпоксидный композит увеличивается прочность на растяжение по мере увеличения количества наполнителя до критической точки (30%), а затем значительно уменьшается.

Композиционные материалы с добавками микрокремнезема обладают улучшенными прочностными характеристиками по сравнению с полимерными композитами без наполнителя [79].

Микрокремнезём используется в различных отраслях производства. Одним из направлений применения является строительство. С помощью лабораторных исследований, было выявлено, что добавление небольшого количества микрокремнезёма увеличивает прочностные характеристики материала. Микрокремнезем является ключевым ингредиентом огнеупоров, а специальные марки даже используются в качестве модификаторов воздействия и технологических добавок в полимерах.

Как показывает анализ литератур, благодаря добавлению наполнителей [80] в эпоксидную смолу можно улучшить ее прочностные характеристики.

Известен опыт нанесения эпоксидных покрытий с различными наполнителями: для защиты бетона и металла от агрессивных сред [81, 82], для теплоизоляции [83].

Преобладающими минералами в золошлаковых материалах ТЭС являются силикаты. Прежде всего, это мета- и ортосиликаты, а также алюминаты, ферриты, алюмоферриты, дегитратированные глинистые минералы, в значительных количествах присутствуют оксиды, например, кварц, корунд, глинозем, оксиды кальция, магния и др.

Микросферы из зол-уноса обладают рядом преимуществ в сравнении с известными легковесными материалами (асбест, пемза, керамзит, стеклянные микросферы, вспученный перлит). Эти достоинства состоят в следующем: высокая дисперсность обеспечивает создание гомогенных структур даже в тонких слоях материалов; возможность образования закрытопористых полостей в материалах; низкая плотность; высокая прочность на изотропное сжатие; повышенная термостойкость и стойкость в агрессивных средах. Полые микросферы из зол-уноса – это легкие сыпучие мелкодисперсные порошки, извлекаемые из зольных отходов тепловых электростанций. Они широко используются как добавки для производства облегченных бетонов, тампонажных цементов, сухих строительных смесей, огнеупорных материалов, полимерных композиций. Задача изучения свойств микро и нанодисперсий ЗШО позволит эффективно использовать указанные отходы для регулирования свойств композиционных защитных покрытий.

В связи с интенсивным развитием инновационного подхода в бизнесе, возросли требования к созданию новых композиционных материалов, способных к длительной эксплуатации в жестких условиях - под действием высоких температур, больших и разнообразных механических нагрузок, химически активных сред, излучений и т.д.

Любая техническая проблема, где требуется снижение веса при низкой теплопроводности, высокой прочности и экономии объема, повышенной устойчивости к эрозии и агрессивным средам может быть решена с применением алюмосиликатных микросфер. В таблице 2 приведены основные показатели свойства и преимущества использования микросферы.

Таблица 2 – Основные показатели свойства и преимущества использования микросферы

Наименование показателя	Фактические данные	Преимущества
1	2	3
Форма	Полые сферы с толстыми стенками	Идеальная форма для наполнителя, снижает усадочную деформацию
Цвет	Серый, белый	-
Размер частиц	10 микрон 20 микрон 50 микрон 70 микрон 150 микрон 250 микрон	Возможна классификация по фракциям с заданными размерами частиц

Продолжение таблицы 2

1	2	3
Истинная плотность	2,0 - 2,2 г/см <sup>3</sup>	Необычайно легкий наполнитель, его вес - 25% веса других минеральных наполнителей, что обеспечивает удобство использования, снижает транспортные затраты
Плотность вещества оболочки	2,4-2,5 г/см <sup>3</sup>	-
Влажность	Не более 1%	-
Твердость по Моосу	5-7	Обеспечивает высокую устойчивость к эрозии, непроницаемость для жидкостей и газов
Температура плавления	1300°С	Дает возможность широкого применения в производстве высокотемпературной изолирующей огнеупорной керамики, а также огнеупорных покрытий.
Температура размягчения	1020°С	
рН в воде	6-8	-
Морозостойкость	Высокая	Морозоустойчивость характеризует способность материала выдерживать циклические нагрузки, возникающие при 0°С.
Диэлектрическая постоянная (Диэл. проницаемость $\epsilon=1,8-2,26$ )	3,7-4,6	Превосходно подходит для производства теплоизоляционной радиопрозрачной керамики повышенной прочности.
Теплопроводность при 20°С	0.08Вт/м·К	Эффективный теплоизолятор. Низкая теплопроводность дает возможность использования микросферы в качестве идеального изоляционного материала внешних стен зданий.
Химическая стойкость	Высокая	Обеспечивает высокую устойчивость к кислотам и щелочам
Растекаемость	Свободная	Позволяет легко использовать материал в заводских условиях. Вследствие высокой растекаемости их легко разбрызгивать, нагнетать насосом, наносить шпателем и т.д.,
Адгезия	Хорошая	Хорошая адгезия к различным видам связующих (неорганических и органических).
Водопоглощение	-	Низкая гигроскопичность и водопоглощение учитываются при расчетах теплоизоляции, оценки долговечности конструкций
Гигроскопичность (набор массы)	0,26 масс. %	-
Содержание кокса	5 масс. %	-

Нанокompозитные покрытия, основанные на добавлении неорганических нанонаполнителей в полимерную матрицу, представляют собой новый класс методов защиты от коррозии, которые демонстрируют превосходную коррозионную стойкость и механические характеристики по сравнению с традиционными композитными покрытиями. Неорганические наноматериалы, такие как нанопорошки металлов, оксиды металлов, чешуйки наностекла, нитриды и карбиды, а также нанокarbonаты кальция, обладают значительным потенциалом для улучшения барьерных характеристик полимерных покрытий [84].

Исследователи Хан, Кьярелло, Матерацци, Бантия и Ажари применяют углеродные волокна, трубки, чистый графитовый порошок и графен различных дозировок для получения композитов [85]. Однако высокая стоимость этих нанонаполнителей является основной причиной ограничения их применения. С другой стороны, некоторые исследователи достигли хороших результатов, используя промышленные отходы и побочные продукты производства в качестве наполнителей для полимерных материалов [86]. Эти отходы богаты оксидом алюминия, оксида кремния и железа, что делает их хорошими кандидатами для использования в качестве наполнителей для композиционных материалов.

Известно, что полимерные покрытия, содержащие природные силикаты были использованы для защиты металлов от коррозии [31, p. 5237-5239].

Полимер-силикатные нанокompозиционные материалы демонстрируют при достаточно низком количестве наполнения, обычно менее 5% по массе, улучшенные свойства по отношению к свойствам самой полимерной матрицы. Этими свойствами являются - повышенный модуль упругости, твёрдость, сохранение (или незначительное ухудшение) эластических свойств, повышенная термостойкость, и др. [87].

Как показывает сравнительный анализ, в мире практика получения полимерных композиционных материалов носит ограниченный – лабораторный характер, в связи с тем, что отсутствуют единые подходы по получению стабильных и гомогенизированных композитных материалов.

Композиционные материалы на основе полимеров, содержащих наночастицы промышленных отходов, в настоящее время наиболее востребованы. Применение предлагаемых составов позволит снизить стоимость работ при защите от коррозии металлических конструкций и снизить ущерб окружающей среде за счет использования отходов.

В Казахстане имеется производство по получению кремния, что является основой для дальнейших работ по получению композиционных материалов и покрытий. Имеются большие перспективы применения местного волокнистого сырья, микро- и нанодобавок с целью получения новых составов высокотемпературных функциональных покрытий, обладающих в зависимости от их назначения надежностью, стойкостью к окислению в термическом цикле, выдерживающие тепловые и механические нагрузки, противостоящие эрозии, потокам газов или жидкостей. Однако, в настоящее время не изучены сырье и

материалы, не разработаны теоретические и научно-технические основы получения покрытий с использованием местного сырья. В связи с чем, необходимо проведение исследований по разработке теоретических и научно-технических основ создания новых составов функциональных покрытий с использованием отечественного сырья и продукции [88].

### **Выводы к разделу**

По результатам литературного обзора определена перспектива возможности использования отходов промышленности в технологии производства защитных покрытий и защита от коррозии. Для повышения противокоррозионной защиты металлических конструкций рекомендуется наполнение защитных покрытий различными наполнителями, в частности отходами производства. Это решение может способствовать значительному расширению круга материалов, применяемых для защиты металлических конструкций. Также, анализ выявил, что необходимо актуализировать нормативно-техническую документацию, в частности дать рекомендации для разработки стандартов, согласно которым будут применяться микро- и наноразмерные частицы для красок с целью улучшения показателей качества и коррозионной стойкости.

Проведенный анализ по применению добавок для модификации защитных полимерных покрытий показал следующее:

1. Физико-механические свойства полимерных композитов на основе минеральных вяжущих определяются, прежде всего, их структурой. В ряде случаев в состав защитных покрытий дополнительно вводят дисперсные вещества, часто инертные по отношению к жидкой фазе. Эти добавки улучшают структуру композита, в результате чего повышаются физико-механические свойства композитов на минеральных вяжущих.

2. Перспективным сырьем для получения высокоактивной минеральной добавки является микросферы, микрокремнезем. Данные минеральные материалы широкодоступны, не требуют большой предварительной подготовки, хорошо модифицируются.

3. Рассмотрены основные характеристики отходов промышленности, а также применение их в полимерных защитных покрытиях и эмалях. Достоинства микросфер золы состоят в следующем: высокая дисперсность обеспечивает создание гомогенных структур даже в тонких слоях материалов; возможность образования закрытопористых полостей в материалах; низкая плотность; высокая прочность на изотропное сжатие; повышенная стойкость к температурным перепадам и стойкость в агрессивных средах.

## 2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1 Характеристика сырьевых материалов

Для приготовления исследуемых образцов использовались следующие материалы.

*Эпоксидно-диановая смола ЭД-20* (ГОСТ 10587-72) представляет собой растворимый реакционноспособный мономерный или олигомерный продукт конденсации эпихлоргидрина и дифенилолпропана в щелочной среде. Смола представляет собой жидко-вязкое вещество, обладающее сравнительно высокой реакционной способностью, что позволяет отверждать ее в ряде случаев при умеренных температурах или без нагревания. Смола ЭД-20 обладает как высокой термостойкостью, так и значительной хрупкостью, которая может быть уменьшена при введении в композиции специальных модификаторов и отвердителей. Низкомолекулярные эпоксидно-диановые смолы применяют в основном для изготовления пропиточных и заливочных компаундов, клеев и связующих для стеклопластиков. Свойства эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Свойства эпоксидно- диановой смолы ЭД-20

Наименование показателя	Показатели ЭД -20
Внешний вид	Вязкая прозрачная, без видимых механических включений и следов воды.
Цвет по железокобальтовой шкале	2
Массовая доля эпоксидных групп, %	32,5
Массовая доля иона хлора, %, не более	0,001
Массовая доля омыляемого хлора, % °	0,2
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,2
Динамическая вязкость при 25°С,	14
Время желатинизации, ч., не менее	Более 8

*Полиэтиленполиамин (ПЭПА)* (ТУ2413-010-75678843-2012) предназначен для отверждения эпоксидных смол при комнатной и пониженной температурах, в условиях повышенной влажности. Внешний вид отвердителя - жидкость от светло-желтого до темно-бурого цвета без механических примесей. В исследованиях был использован ПЭПА производства компании НПК «Астат» (Дзержинск, Россия). Свойства отвердителя ПЭПА представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Свойства отвердителя ПЭПА

Наименование показателя	Показатели ПЭПА
1	2
Внешний вид	Маслянистая жидкость от светло-желтого до темно- бурого цвета без механических примесей.
Массовая доля, %	
Азота, титруемого кислотой не менее	22,2

Продолжение таблицы 4

Хлор иона, не более	Отсутствует
Воды, не более	1,3
Минеральных примесей, не более	0,1
Фракции отгоняемой при остаточном давлении 1,3кПа: До 75°С	Отсутствует
От 75 до 200°С, %, не менее	27,2
Кубового остатка, кипящего выше: 200°С, %	73

*Микрокремнезем* образуется в процессе выплавки сплавов кремния (ферросилиция). Некоторая часть монооксида кремния, после окисления и конденсации, образует мелкий продукт в виде ультрадисперсного порошка, частицы которого являются частички аморфного кремнезема со средней площадью удельной поверхностью более 20000 см<sup>2</sup>/г. Частицы микрокремнезема имеют гладкую поверхность и сферическую форму. Средний размер частиц составляет 0,1-0,2 микрон. Фактически микрокремнезем состоит из рыхлых агломератов кремнезема с очень низкой насыпной плотностью. В исследованиях был использован микрокремнезем ТОО «Тау-Кен Темир» г. Караганда (рисунок 1).



Рисунок 1 – Микрокремнезем

*Микросферы* – стеклокристаллические алюмосиликатные шарики, которые образуются при высокотемпературном факельном сжигании угля. Они являются самыми ценными компонентами зольных отходов тепловых электростанций. Представляют собой полые, почти идеальной формы силикатные шарики с гладкой поверхностью, диаметром от 10 до нескольких сотен микрометров, в среднем около 100 мкм. Алюмосиликатные полые микросферы (ценосферы) образуются в составе золы уноса при сжигании углей в топке котла на ТЭС, ГРЭС. Микросферы имеют форму, близкую к сферической, и гладкую внешнюю поверхность. Диаметр варьируется от 5 до 500 мкм. Газовая фаза, законсервированная внутри микросфер состоит в основном из азота, кислорода и оксида углерода. Алюмосиликатные

микросферы обладают очень низкой реакционной способностью. Их химический состав обеспечивает высокую устойчивость к кислотам и щелочам. Они рН-нейтральны и не влияют на химический состав или реакции материалов или изделий, в которых они используются. Зольные микросферы используют в качестве наполнителей композитов в разных отраслях промышленности. Микросферы имеют низкую теплопроводность порядка 0,1 Вт/м·К.-1. В связи с этим, она широко используется в качестве изоляционного материала.

Для наполнения полимерных композиций применяли микросферы (ГРЭС г. Экибастуз).

В качестве агрессивных жидкостей в испытаниях на химическую стойкость использовали 25% растворы серной кислоты  $H_2SO_4$  по ГОСТ 4204-77, гидроксид натрия  $NaOH$  по ГОСТ 4328-77 и бензин.

Для получения образцов стеклокристаллических материалов (эмалей) в качестве основного компонента использовался чугунный шлак, смесь сталеплавильного шлака и пыли электрофильтров, кварцевый песок, туффы, оксид хрома.

*Конвертерный шлак* представляет собой отход сталеплавильного производства. Он имеет пористую структуру и цвет от темно-серого до черного. Химический состав конвертерного шлака колеблется в довольно широких пределах, %:  $CaO$  - 40,0-54,2;  $FeO$  - 8,0-21,1;  $SiO_2$  - 12,7-17,0;  $MgO$  - 1,9-12,6;  $Al_2O_3$  - 1,7-8,3;  $MnO$  - 0,5-2,6;  $P_2O_5$  - 0,06-0,94;  $SO_2$  - 0,03-0,19. Модуль основности конвертерного шлака составляет 2,5-3,9, модуль активности - 0,06-0,54.

## 2.2 Методы исследования

Исследования проводились в лабораториях КАТИУ им С.Сейфуллина, лаборатории ТОО «Фирма «Жанабет», испытательной лаборатории АО «Национальный центр экспертизы и сертификации», на базе Лаборатории Назарбаев Университет, Лаборатории Научно-образовательного центра «Материаловедения и проблем коррозии» КБТУ, лаборатории физики твердого тела Астанинского филиала Института ядерной физики, лаборатории «Полимерных композитных материалов» АРУ им. К. Жубанова.

В работе использовались современные физико-химические и физико-механические методы определения физических, физико-механических свойств материалов, а именно РФА, СЭМ, определение размеров частиц, а также применялись статистические методы, методы технического регулирования.

Образцы для физико-механических испытаний полимерных композиционных материалов изготавливали в соответствии с ГОСТ 11262 [89] и ГОСТ 8832 [90]. Испытания проводили на образцах стальных подложках размером 70×150 мм и образцах в виде брусков.

Химический и элементный состав наполнителей определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре производства PANalytical, модель Axios Max (Rh 2.4kW).

Микроструктура сырьевых материалов, полимерных композиционных покрытий и стеклокристаллических эмалей исследовались на сканирующих электронных микроскопах TM 3030 (Hitachi) и JEOL JSM-7600F.

Размеры частиц наполнителей определяли с помощью лазерного анализатора размеров частиц Mastersizer 3000 с приставкой Hydro MV (120 мл) с использованием воды в качестве дисперсионной среды согласно ISO 13320:2009 Particle size analysis – Laser diffraction methods.

Измерение рентгеновской дифракции производилось с помощью рентгеновского дифрактометра SmartLab производства Rigaku Corporation. Источником рентгеновского излучения является рентгеновская трубка Cu K $\alpha$ -излучение (1.54059). Ток и напряжение трубки установлены на 50 мА и 40 кВ, соответственно. Использовался одномерный детектор (D / teX Ultra, Rigaku) с фильтром K $\beta$ . Измерения проводились методом пошагового сканирования при условии диапазона углов измерения  $2\theta = 5-90^\circ$ , ширины шага ( $\Delta 2\theta$ ) =  $0,1^\circ$  и скорости сканирования =  $2^\circ/\text{мин}$ . Идентификация фаз достигнута путем сравнения полученных данных с эталонной базой данных, наиболее полная из которых ведется Международным центром дифракционных данных (ICDD).

Энергодисперсионный метод с применением сканированной микроскопии применяли для определения элементного состава на поверхности сырья и полученных образцов.

Стойкость образцов к действию агрессивных химических сред проводили по ГОСТ 9.403-80 (метод А) «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей». Сущность метода заключается в определении изменения состояния образцов покрытий после выдержки в течение определенного периода времени в химических растворах. Изменения, происшедшие с образцами (изменение блеска, изменение оттенка, побеление пленки, появление пузырей, отслаивание, сморщивание пленки, коррозия, время, через которое снова восстанавливается блеск или оттенок и т.п.), фиксируют. Изменения свойств покрытия, находящегося на расстоянии менее 10 мм от края образца, не учитывают [91]. Образцы испытывали в 25%-х растворах серной кислоты H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> по ГОСТ 4204-77, гидроокиси натрия NaOH по ГОСТ 4328-77 и бензина в течении 24 часов.

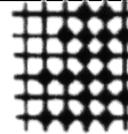
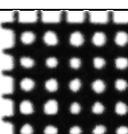
Степень истирания определяли в соответствии с ГОСТ 20811-75 метод А.

Устойчивость к воздействию переменных температур определяли в соответствии с ГОСТ 27037-86 в климатической камере BINDER серии МК для испытаний с нагревом и охлаждением в диапазоне от - 40°C до + 60°C в течении 60 мин. Адгезию покрытия к металлической поверхности определяли с помощью адгезиметра (рисунок 2) и оценивали согласно таблице 5 по ГОСТ 15140 (метод 2).



Рисунок 2 – Прибор Адгезиметр

Таблица 5 – Нормы оценки адгезии покрытия

Балл	Описание поверхности лакокрасочного покрытия после нанесения надрезов в виде решетки	Внешний вид покрытия
1	Края надрезов полностью гладкие, нет признаков отслаивания ни в одном квадрате решетки	
2	Незначительное отслаивание покрытия в виде мелких чешуек в местах пересечения линий решетки. Нарушение наблюдается не более, чем на 5% поверхности решетки	
3	Частичное или полное отслаивание покрытия вдоль линий надрезов решетки или в местах их пересечения. Нарушение наблюдается не менее, чем на 5% и не более, чем на 35% поверхности решетки	
4	Полное отслаивание покрытия или частичное, превышающее 35% поверхности решетки	

Примечание – Составлено по источнику [92]



Рисунок 3 – Прибор BGD 305 Tubular Impact tester

В соответствии с рисунком 3, прочность при ударе определяли на приборе BGD 305 Tubular Impact tester согласно ГОСТ 4765. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе. Метод основан на определении максимальной высоты, при падении с которой груз определенной массой не вызывает видимых механических повреждений на поверхности пластинки с лакокрасочным покрытием [93].

Толщину покрытий определяли согласно СТ РК ГОСТ Р 51694-2007. Материалы лакокрасочные. Определение толщины покрытия. Метод 3А (Микрометрический) [94]. Погрешность  $\pm 2$  мкм.

Микротвердость эмалей определяли методом Виккерса на приборе ПМТ.

Структура закристаллизованных стекол изучался рентгеновским методом, ИК-Фурье спектроскопии и с помощью электронной микроскопии.

### 2.3 Определение химического состава сырьевых материалов

Химический и элементный состав определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре производства PANalytical, модель Axios Max (Rh 2.4kW).

В результате проведенных исследований было установлено, что микрокремнезем в основном состоит из оксидов Si, K, Ca, Fe, а также содержит небольшие примеси оксидов Mg, Mn (таблица 6).

Таблица 6 – Химический состав микрокремнезема

Element	Concentration
Mg	345,4
Si	39,677
K	0,294
Ca	0,857
Mn	204,8
Fe	0,126
Примечание - 1ppm = 0.0001%	

Таблица 7 – Химический состав микросферы

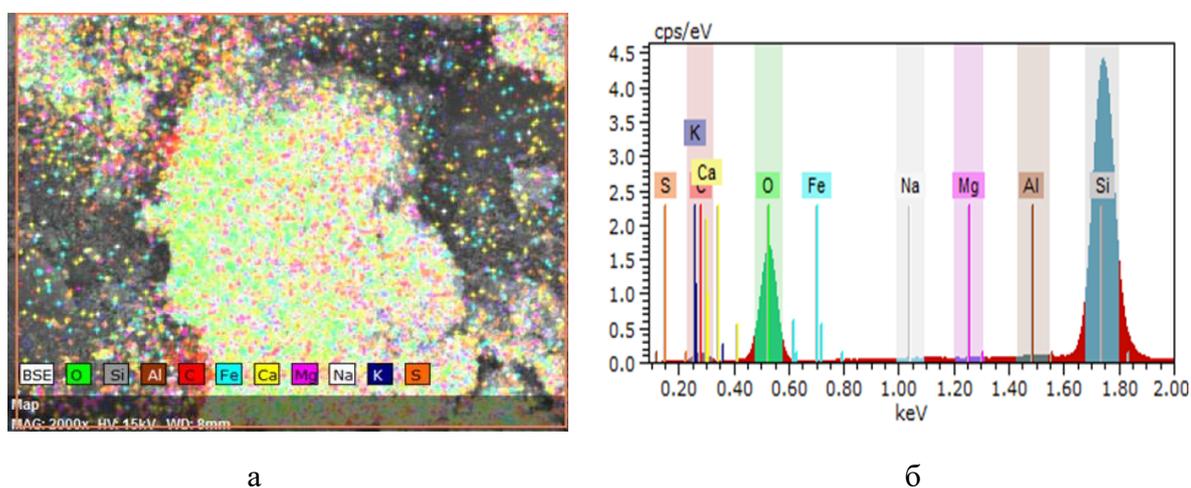
Element	Concentration
Na	0,127
Al	12,277
Si	24,812
P	0,116
K	0,706
Ca	0,857
Ti	0,910
V	210,0
Mn	356,9
Fe	2,328
Sr	713,4
Zr	417,9
Примечание - 1ppm = 0.0001%	

В соответствии с таблицей 7, исследование химического состава микросферы показало, что для него характерно высокое содержание  $Al_2O_3$ -12,2%, содержание  $SiO_2$  составляет 24,8%,  $Fe_2O_3$ -2,3%, а также содержит небольшие примеси оксидов Ti, P, K, Ca, Na.

## 2.4 Энергодисперсионный анализ в сочетании со сканирующей электронной микроскопией сырьевых материалов

Элементный состав наполнителей микрокремнезема, микросфер изучали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi TM 3030» с системой микроанализа «Bruker X Flash MINSVE» при ускоряющем напряжении 15 кВ. и JEOL JSM-7600F.

На рисунках 4, 5, 6, 7 показаны распределения химических элементов на поверхности микрокремнезема и микросфер, полученных методом энергодисперсионного анализа и картирования.

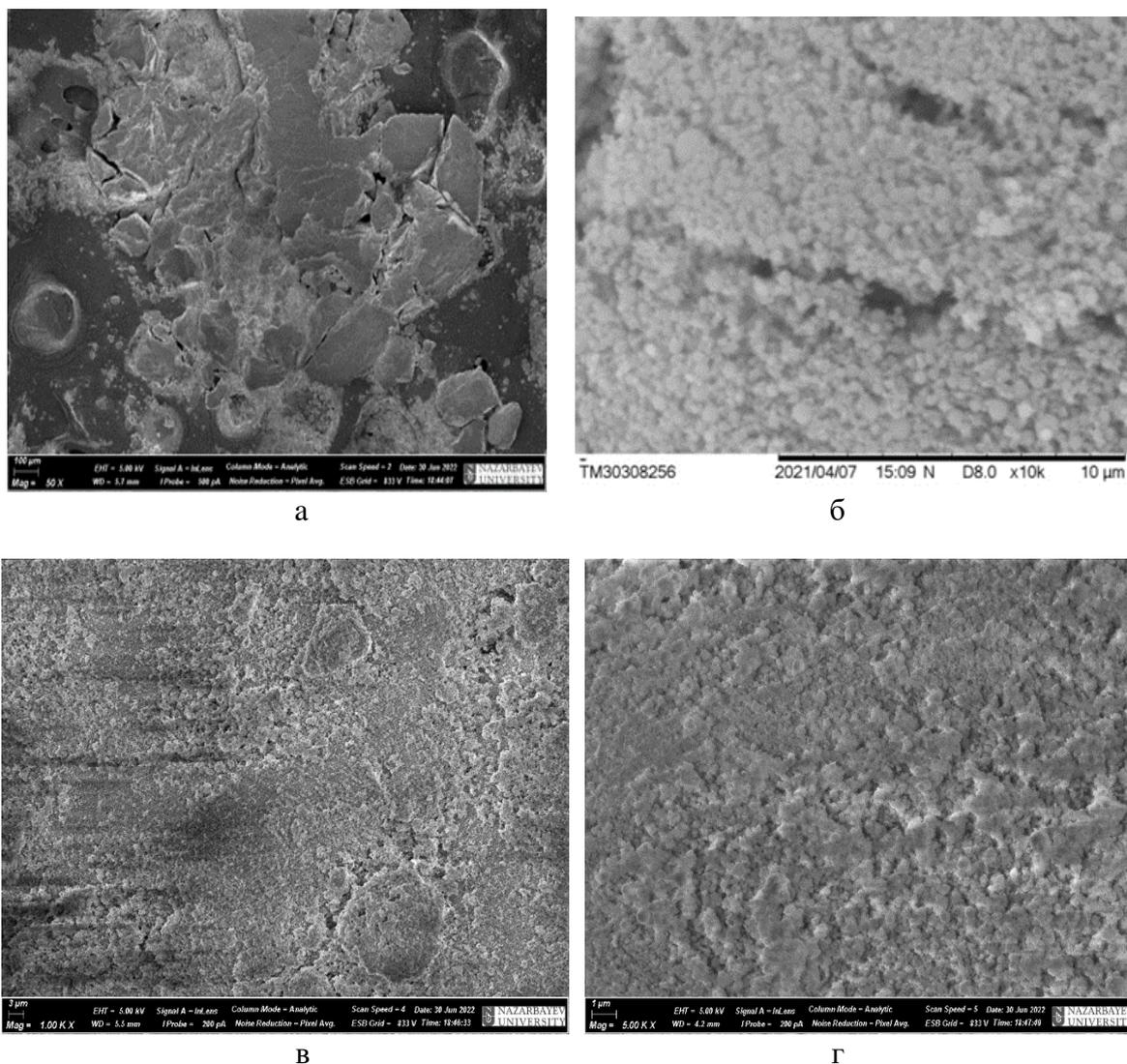


а – картирование содержания элементов в микрокремнеземе; б – данные элементного анализа микрокремнезема

Рисунок 4 – Распределение химических элементов на поверхности микрокремнезема

Энергодисперсионный анализ (ЭДА) позволяет исследовать состав поверхности образца. Используемый вместе с микроскопом СЭМ детектор может генерировать больше информации о химическом составе образца, включая то, какие элементы присутствуют, а также их распределение и концентрацию. По результатам энергодисперсионного анализа видно преобладание в микрокремнеземе таких элементов, как O, Si, Al, S, Fe, Ca, Mg. В образцах микрокремнезема содержатся силикаты в стеклообразном состоянии. Помимо силикатов содержатся Al, Fe, а также, в небольших количествах присутствует Mg, K, Na, S. На рисунке 4 представлены микрофотографии микрокремнезема, полученные с помощью СЭМ.

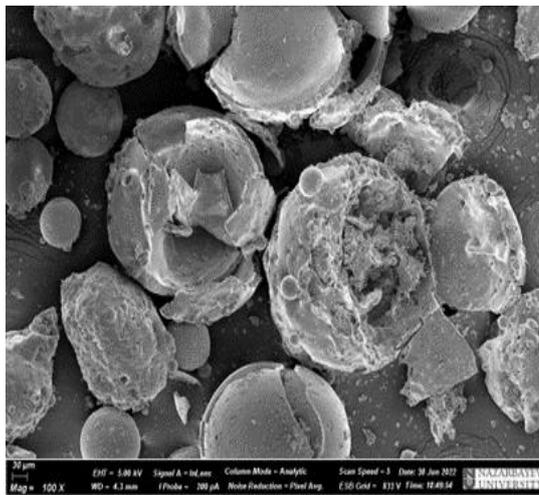
Как видно на рисунке 4 частицы микрокремнезема имеют гладкую поверхность и сферическую форму. Порошок фактически состоит из рыхлых агломератов кремнезема с очень низкой насыпной плотностью.



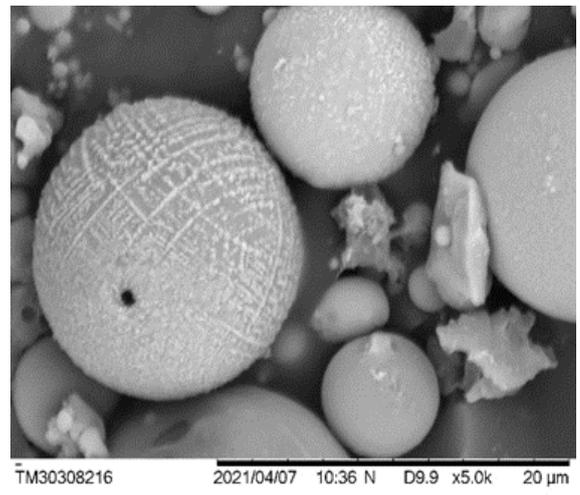
а – увеличение x 50; б – увеличение x 100; в – увеличение x500; г – увеличение x50

Рисунок 5 – СЭМ изображение микрокремнезема

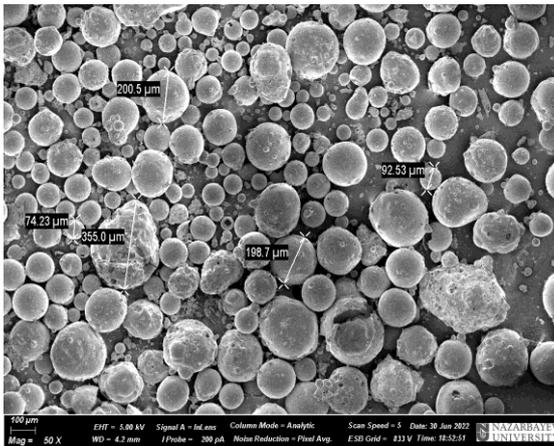
В соответствии с рисунком 5а, исследование морфологии микросфер методом сканирующей электронной микроскопии показало, что алюмосиликатные микросферы имеют различные размеры и представлены в виде прозрачных, полых сфер, имеющих гладкую поверхность, присутствуют белые и темные частицы шарообразной формы. В основном преобладают глобулы идеальной сферической формы с разной степенью пористости оболочки. Имеются частицы, внутренняя часть которых не расплавилась и состоит из мельчайших минеральных и коксовых зерен. На поверхности большинства из них наблюдаются игольчатые кристаллы (рисунок 5б). У некоторых частиц поверхность губчатая из-за различного количества пузырьков. Средний размер частиц составляет 0,1-100 мкм.



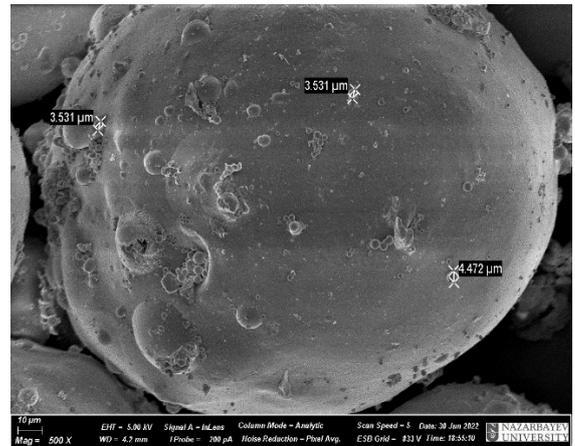
а



б



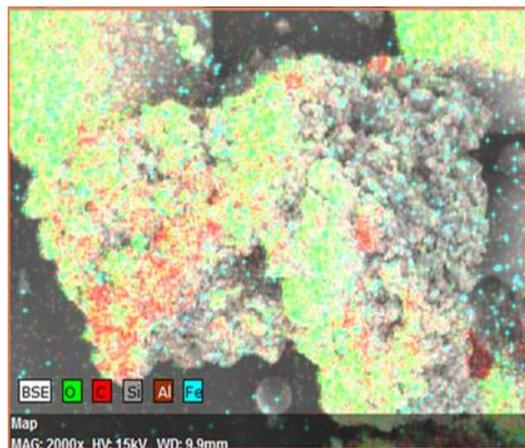
в



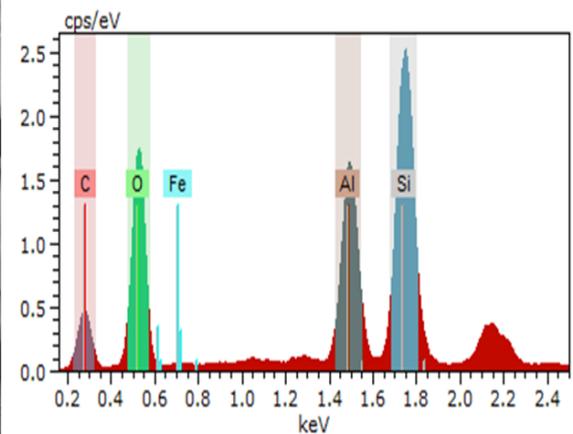
г

а – увеличение x 100; б – увеличение x 50; в – увеличение x 100; г – увеличение x 500

Рисунок 6 – СЭМ изображение микросферы



а



б

а – картирование содержания элементов в микросфере; б – данные элементного анализа микросфер

Рисунок 7 – Распределение химических элементов на поверхности микросфер

На рисунке 7, представлены результаты энергодисперсионного анализа микросфер, которые показали преобладание большого количества в микросферах таких элементов, как С, О, Si, Fe, Al.

Данные химического состава подтвердились тем, что основными интенсивными пиками явились пики, характерные для кремния, кальция, кислорода. Предполагается, что в образцах содержатся алюмосиликаты в стеклообразном состоянии.

## 2.5 Исследование гранулометрического состава сырьевых материалов

Размеры частиц наполнителей определяли с помощью лазерного анализатора размеров частиц Mastersizer 3000 с приставкой Hydro MV (120 мл) с использованием воды в качестве дисперсионной среды. Метод испытаний PSD (Particle Size Distribution) соответствует требованиям стандарта ASTM спецификации ISO 13320:2009 Анализ размера частиц- Лазерные дифракционные методы. Метод лазерной дифракции основан на применении модели светорассеяния с получением информации о распределении частиц по размеру путем измерения интенсивности светорассеяния и определения ее зависимости от угла рассеяния, длины волны и поляризации света [95].

Небольшое количество проб (около 100 мг) засыпали в стеклянные стаканы, заливали водой до 25 мл, и устанавливали в ультразвуковую ванну для диспергирования. Продолжительность – 1 час, температура – 50°C, частота ультразвука – 80 кГц.

- диспергатор – вода (показатель преломления = 1,33);
- длина волны лазеров – 632,8 и 470 нм;
- затемнение детектора – 0,5-3%;
- количество измерений – 5;
- продолжительность 1 измерения – 10 сек.

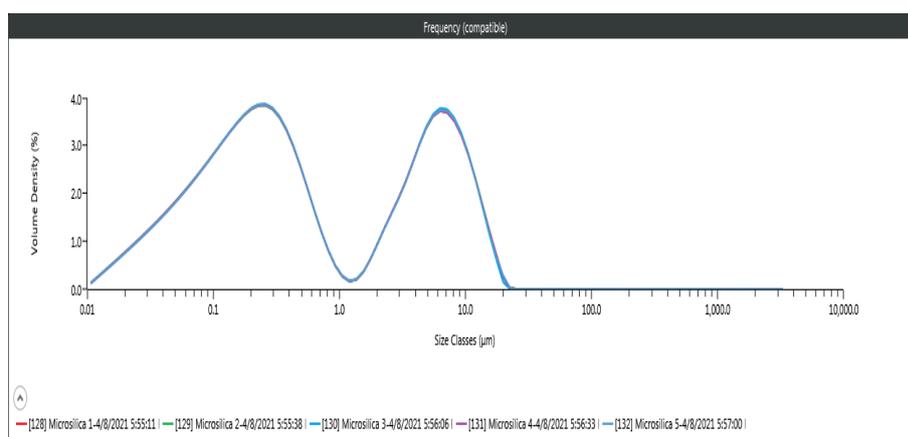


Рисунок 8 – Распределение размеров частиц микрокремнезема

В соответствии с рисунком 8, фракционный состав микрокремнезема характеризуется бимодальным распределением и представлен частицами от 0,1 до 100 мкм со средними размерами частиц 2-6 мкм и 7-14 мкм, что также

подтверждается данными СЭМ (рисунок 6). Данные, полученные на лазерном анализаторе размеров частиц, показывают, что объемная доля частиц микрокремнезема размером менее 9 мкм составляет 90% (рисунок 9).

	Record Number	Sample Name	Dx (10) (µm)	Dx (50) (µm)	Dx (90) (µm)	Laser Obscuration (%)
	128	Microsilica 1	0.0515	0.365	8.81	1.01
	129	Microsilica 2	0.0520	0.368	8.84	1.00
	130	Microsilica 3	0.0521	0.367	8.71	1.00
	131	Microsilica 4	0.0520	0.367	8.80	1.00
	132	Microsilica 5	0.0520	0.367	8.80	1.00
<b>Mean</b>			<b>0.0519</b>	<b>0.367</b>	<b>8.79</b>	<b>1.00</b>
<b>1xStd Dev</b>			<b>0.000247</b>	<b>0.000756</b>	<b>0.0481</b>	<b>0.01</b>
<b>1xRSD (%)</b>			<b>0.476</b>	<b>0.206</b>	<b>0.547</b>	<b>0.42</b>

Рисунок 9 – Данные по размерам частиц микрокремнезема

По данным лазерного анализа гранулометрический состав микросфер представлен частицами от 0,1 до 100 мкм со средними размерами частиц 2-3 мкм и 20-40 мкм (рисунки 10, 11).

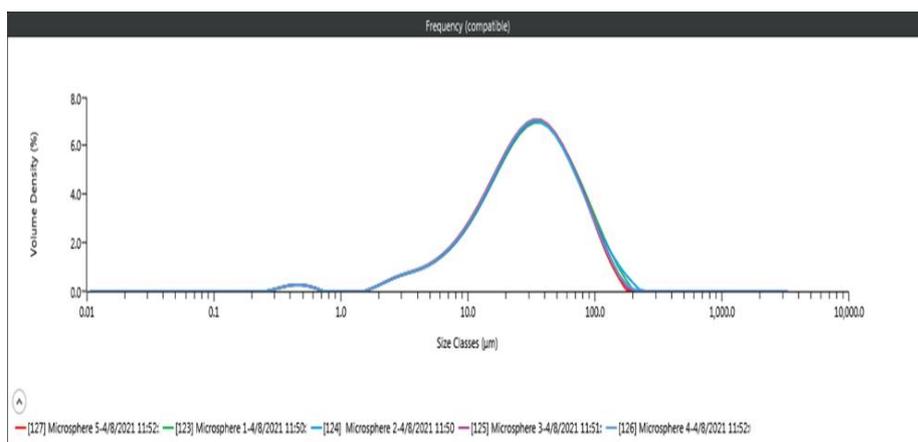


Рисунок 10 – Распределение размеров частиц микросфер

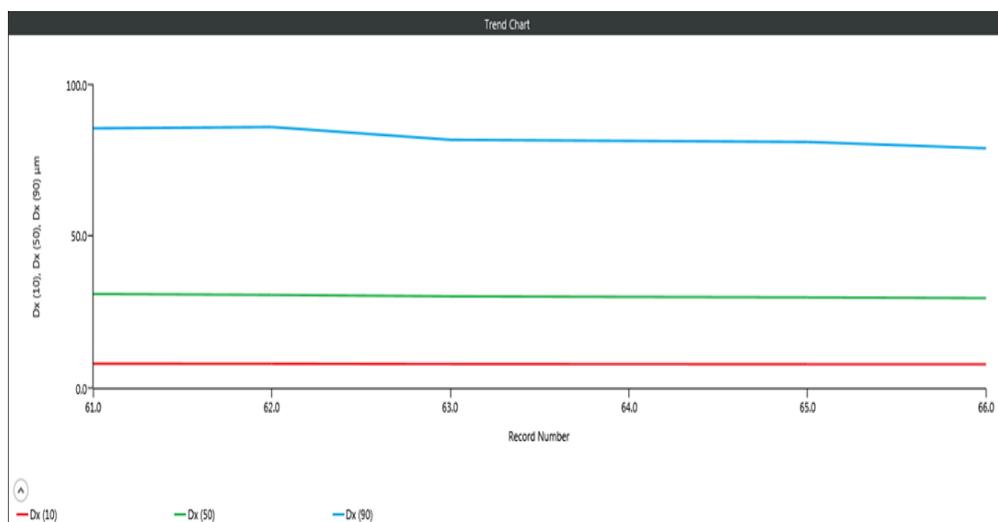


Рисунок 11 – Средний диаметр частиц микросфер

По данным исследования гранулометрического состава микрокремнезема и микросфер можно судить о том, что наполнители являются мелкодисперсными, что свидетельствует об использовании их в виде наполнителей для полимерных композиционных материалов.

Размеры частиц микрокремнезема и микросфер представлены в основном частицами от 0,1 до 100 мкм, которые в дальнейшем будут способствовать образованию однородной структуры и равномерному распределению частиц в полимерной матрице.

## 2.6 Определение фазового состава сырьевых материалов

Минералогический состав используемых сырьевых материалов в качестве наполнителей исследовали с помощью метода рентгенофазовой дифракции (РФА). Рентгенография – это метод исследования структуры вещества по распределению в пространстве и интенсивности рассеянного на анализируемом объекте рентгеновского излучения. Он основан на взаимодействии рентгеновского излучения с электронами вещества, что приводит к образованию рентгеновской дифракции [96].

Измерение рентгеновской дифракции производилось с помощью рентгеновского дифрактометра *SmartLab* производства *Rigaku Corporation*. Источником рентгеновского излучения является рентгеновская трубка Cu K $\alpha$ -излучение (1.54059).

Результаты фазового анализа, рентгеноструктуры микрокремнезема приведены на рисунке 12.

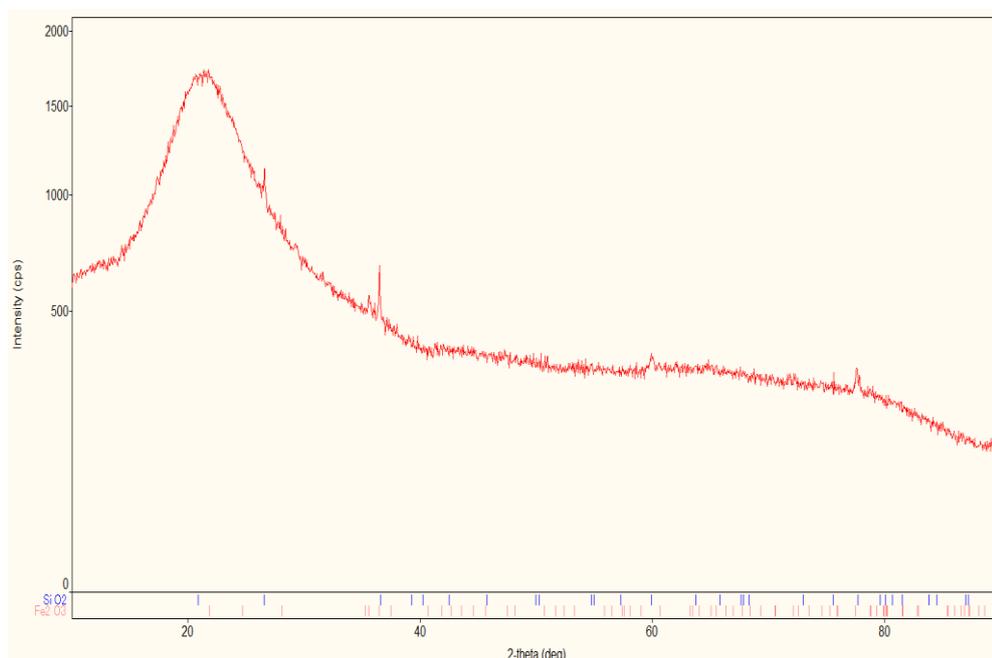


Рисунок 12 – Дифрактограмма (XRD) микрокремнезема

По данным РФА, микрокремнезем представлен двумя основными структурами: Iron Oxide ( $Fe_2O_3$ ) - 88% и Quartz ( $SiO_2$ ) - 12%.

Рентгенодифракционный анализ частиц показал орторомбическую структуру кристаллической решетки.

На рисунке 13 приведены результаты фазового анализа, рентгеноструктуры микросфер.

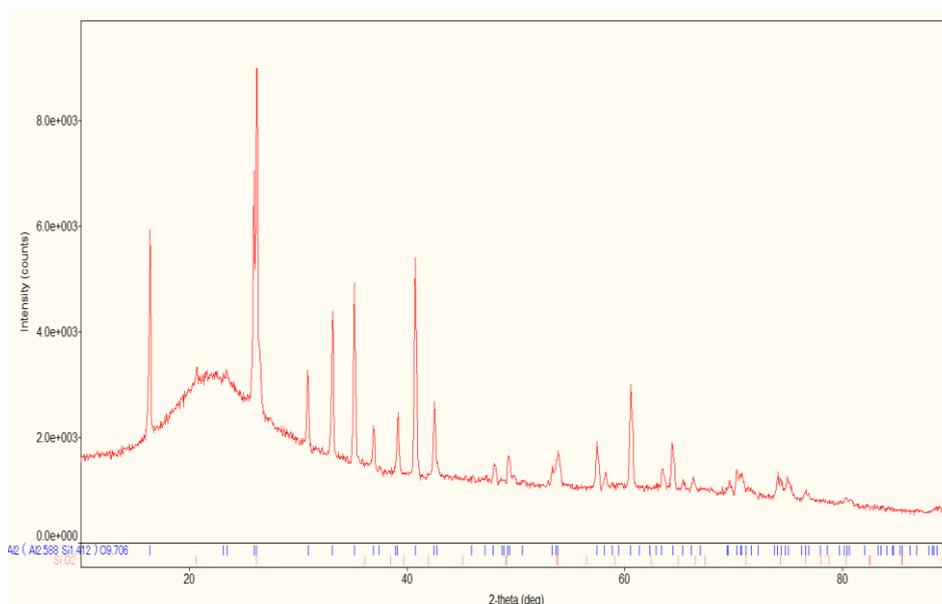


Рисунок 13 – Дифрактограмма (XRD) образцов микросферы

По данным РФА фазовый состав микросфер представлен Aluminum Silicon Oxide ( $Al_2 ( Al_{2.588} Si_{1.412} ) O_{9.706}$ ) - 97% и Quartz ( $SiO_2$ ) - 3% .

Фазовый состав микросфер включает стекловидную фазу, муллит, алюмосиликаты кальция, кварц, гематит.

### **Выводы к разделу**

Для оценки эффективности разрабатываемых образцов были использованы методы описанные в национальных, межгосударственных и международных стандартах.

В ходе проведения лабораторных исследований использовались следующие реагенты и материалы: серная кислота  $H_2SO_4$ , гидроокись натрия  $NaOH$ , оксид хрома, бензин, эпоксидная смола, отвердитель ПЭПА, микрокремнезем, микросферы, шлаки.

Для исследований использовались следующее оборудование: адгезиметр, климатическая камера, сверлильный станок, прибор для определения прочности на удар, микротвердомер, высокотемпературная печь.

Исследования проводились в лабораториях КАТИУ им С. Сейфуллина, в сертификационных лабораториях ТОО «Фирма «Жанабет», испытательной лаборатории АО «Национальный центр экспертизы и сертификации», на базе Лаборатории Назарбаев Университет, Лаборатории Научно-образовательного центра «Материаловедения и проблем коррозии» КБТУ, лаборатории физики твердого тела Астанинского филиала «Института ядерной физики»,

лаборатории Полимерных композитных материалов АРУ им. К.Жубанова. Протокола испытаний приведены в (Приложении В).

С привлечением современных высокоточных методов определены химические составы сырьевых материалов, минералогия поведения элементов посредством рентгенофазового анализа, определены размеры частиц с помощью лазерного анализатора частиц. Были получены микрофотографии на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ).

Исследования элементного состава микро- и нанодисперсий отходов на энергодисперсионном анализаторе показало, что содержание вредных примесей соответствует нормам безопасности. Данные лазерного анализа частиц по исследованию отходов промышленности показало наличие в них микро- и наночастиц, что теоретически может стать причиной повышения прочностных характеристик полимерных материалов.

### 3 ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ С ДОБАВКАМИ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА И МИКРОСФЕР

Растущие требования к качеству и темпам ремонтных работ строительных конструкций требуют создания широкого спектра высокоэффективных систем, способных восстанавливать металлические поверхности и различные конструкции, поврежденные износом, абразивами, ударами и коррозией.

Применение композитных материалов (КМ) на основе эпоксидной матрицы позволяет снизить металлоемкость конструкций и защитить их поверхности от влияния внешних факторов (агрессивных сред, переменных температур и др.) [97].

Автор работы [98] позволяет утверждать, что одним из эффективных способов улучшения физико-химических свойств эпоксидных композитов является введение наполнителей различной дисперсности и физико-химической природы. Сочетание таких материалов позволяет отказаться от применения традиционных лакокрасочных материалов и использовать КМ в виде защитных покрытий.

Авторы работ [99, 100] модифицировали эпоксидные композиты ультрадисперсными волокнами молотого шифера, серпентинита, графита и отходов производства асбеста. Наблюдали положительное влияние наполнителей на комплекс эксплуатационных свойств защитного покрытия.

Использование мелкодисперсных отходов является платформой по поддержке экологии при возникновении вопросов по утилизации.

В разное время специалисты из Англии, Индии и США изучали микросферы из золы-уноса, и к настоящему времени результатами их исследований стала разработка использования микросфер в качестве вторичного сырья [101, 102].

Микросферы – это побочный продукт, который может быть использован в качестве наполнителя или армирования в металлах и полимерах для синтеза высокоэффективных композитов. Более низкая стоимость и плотность композитов, наполненных ценосферой, а также использование отходов в их структуре делают их экономически жизнеспособными и экологически чистыми [103].

Микросферы широко используются для модификации и улучшения композиционных материалов, поскольку они обладают многими уникальными характеристиками, такими как высокая удельная площадь поверхности, отличная поверхностная адсорбция, большая поверхностная энергия, хорошие дисперсионные свойства и хорошая термостойкость [104].

При добавлении микросфер повышаются прочность сцепления углеродной ткани и смолы, улучшая способность фрикционных материалов снижать трение и противоизносные свойства [105]. Zhang, Q и др. [106] ввели частицы микросфер на поверхность углеродных волокон с помощью

проклейки, что значительно улучшило межфазную прочность на сдвиг и межслойную прочность на сдвиг углеродных волокон.

Прочность на разрыв эпоксидной смолы, заполненной FA, увеличивается до 6,5 об.% FA (52 м Нм<sup>2</sup>), а дальнейшее добавление FA привело к снижению прочности на разрыв [107]. Аналогичным образом, Rohatgi и соавт. [108] наблюдали улучшение предела текучести при сжатии на 12% с добавлением 4,9 об.% FA в эпоксидной смоле по отношению к неармированной эпоксидной смоле.

Авторы [109] установили, что наибольшей кислотостойкостью обладают дисперсные узкие фракции микросфер алюмосиликатного состава от сжигания экибастузского угля В12/МФ с d<sub>ср</sub> 4 мкм, в которых потеря массы после обработки 15% соляной кислотой при 65°C в течении 30 минут составила 10-15 мас. %.

Так, известны работы ученых, посвященных исследованию микросфер и их применению в различных композициях с целью упрочнения покрытий и повышения коррозионной устойчивости [110-112].

Как показывает анализ литератур [113], наполнитель летучей золы для получения полимерного материала обеспечивает улучшает механические свойства полимерных композитов по сравнению с полимерными композитами с обычным наполнителем или без каких-либо добавок.

Микрокремнезем, образуется в процессе выплавки сплавов кремния (ферросилиция). После окисления и конденсации некоторая часть монооксида кремния образует чрезвычайно мелкий продукт в виде шарообразных частиц с высоким содержанием аморфного кремнезема.

Предпосылками исследования микрокремнезема в качестве наполнителя в композиционных материалах и покрытиях, обусловлено его низкой стоимостью по отношению к другим добавкам и его уникальными свойствами, т.е. способность позитивно воздействовать на основные эксплуатационные свойства материалов: водонепроницаемость, прочность, морозостойкость, износостойкость, выносливость, стойкость к хлоридной, сульфатной коррозии, сопротивляемость к воздействию кислот и щелочей.

Поскольку благотворное воздействие микрокремнезема основано на его физико-химических свойствах, тщательные аналитические исследования являются ключом к познанию этого продукта и в разработке новых применений.

Микрокремнезём, или кремнеземный дым, представляет собой аморфный тип кремнеземной пыли, в основном собираемой в мешочных фильтрах в качестве побочного продукта производства кремния и феррокремния [114].

Микрокремнезём состоит из сферических частиц со средним размером частиц 150 нм и удельной площадью поверхности обычно 20 м<sup>2</sup>/г [115].

Микрокремнезём содержит ничтожные количества оксидов тяжелых металлов и органических отложений, которые происходят из природного сырья. Поскольку концентрация этих примесей очень мала, микрокремнезем соответствует международным нормам. Следы кристаллического кремнезема в

микрокремнеземе, по-видимому, не представляют опасности для здоровья, ни для силикоза, ни для рака легких из-за низкого уровня и большого размера частиц [116].

Для оценки качества композиционного покрытия на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с введенным в её состав наполнителями – микрокремнезем и микросферы в количестве 2, 5, 10 масс.%, были проведены лабораторные испытания физико-механических и защитных свойств этих покрытий.

### **3.1 Приготовление образцов**

Для изучения свойств полимерных композиционных материалов для данного исследования были изготовлены образцы полимерного композита в виде образцы в виде покрытия, нанесенного на металлическую подложку. Перед смешиванием наполнители (микрокремнезем и микросферы) предварительно размалывались в шаровой мельнице.

Эпоксидные композиции, наполненные микросферами, микрокремнеземом получали в следующих режимах:

- предварительное дозирование ЭД 20;
- дозирование нанонаполнителя и дальнейшее введение его в эпоксидный олигомер в количестве 2,5,10 мас.%;
- тщательное перемешивание композиции в течении 3-5 мин. до получения однородной смеси, затем 5-10 минут.
- введение ПЭПА в соотношении смола:отвердитель (1:10) и перемешивание композиции в течении 2-3 мин.;
- нанесение полученной массы несколькими тонкими слоями на подложки размером 70\*150 мм во избежание образования пузырей;
- отверждение при комнатной температуре в течении суток.

Для определения механических свойств композиционных материалов готовую смесь заливали в силиконовые формы в виде брусков размером 4\*10\*80 мм предварительно смазанные силиконом и оставляли для отверждения на сутки при температуре 20-25°C.

Перед испытанием образцы сушили в сушильном шкафу (ШС-80-01МК СПУ) при 90°C – 1 час; затем при 120°C – 1 час. После чего вынимали с сушильного шкафа и охлаждали при комнатной температуре. Фотографии по получению образцов представлены на рисунках 14, 15 (Приложение Г).



а



б

Рисунок 14 – Процесс приготовления образцов



Рисунок 15 – Образцы на основе эпоксидной смолы для проведения испытаний с различным массовым содержанием наполнителей

Для проведения сравнительных испытаний был подготовлен состав по 4 вариантам композиции, рецепты которых приведены в таблицах 8, 9.

Таблица 8 – Состав компонентов образцов с добавками микрокремнезема

Состав	Состав компонентов, масс.,%				
	1	2	3	4	5
Эпоксидно-диановая смола	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Полиэтиленполиамин (ПЭПА)	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Микрокремнезем	-	2	5	10	15

Таблица 9 – Состав компонентов образцов с добавками микросфер

Состав	Состав компонентов, масс.%,				
	1	2	3	4	5
Эпоксидно-диановая смола	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Полиэтиленполиамин (ПЭПА)	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Микросферы	-	2	5	10	15

С целью создания однородной структуры смесь перемешивалась в течение 3-5 минут в сверлильном станке с частотой вращения 300-3000 об./мин., (рисунок 16) затем время перемешивания увеличивалось с 5 до 10 минут.



Рисунок 16 – Процесс перемешивания эпоксидной смолы с наполнителем

Процесс смешивания компонентов является одним из важнейших условий успешного осуществления любой технологии композиционных материалов. Хорошее перемешивание частиц с эпоксидной смолой способствует более полному и быстрому их физико-химическому взаимодействию, а также равномерному распределению наполнителя в матрице.

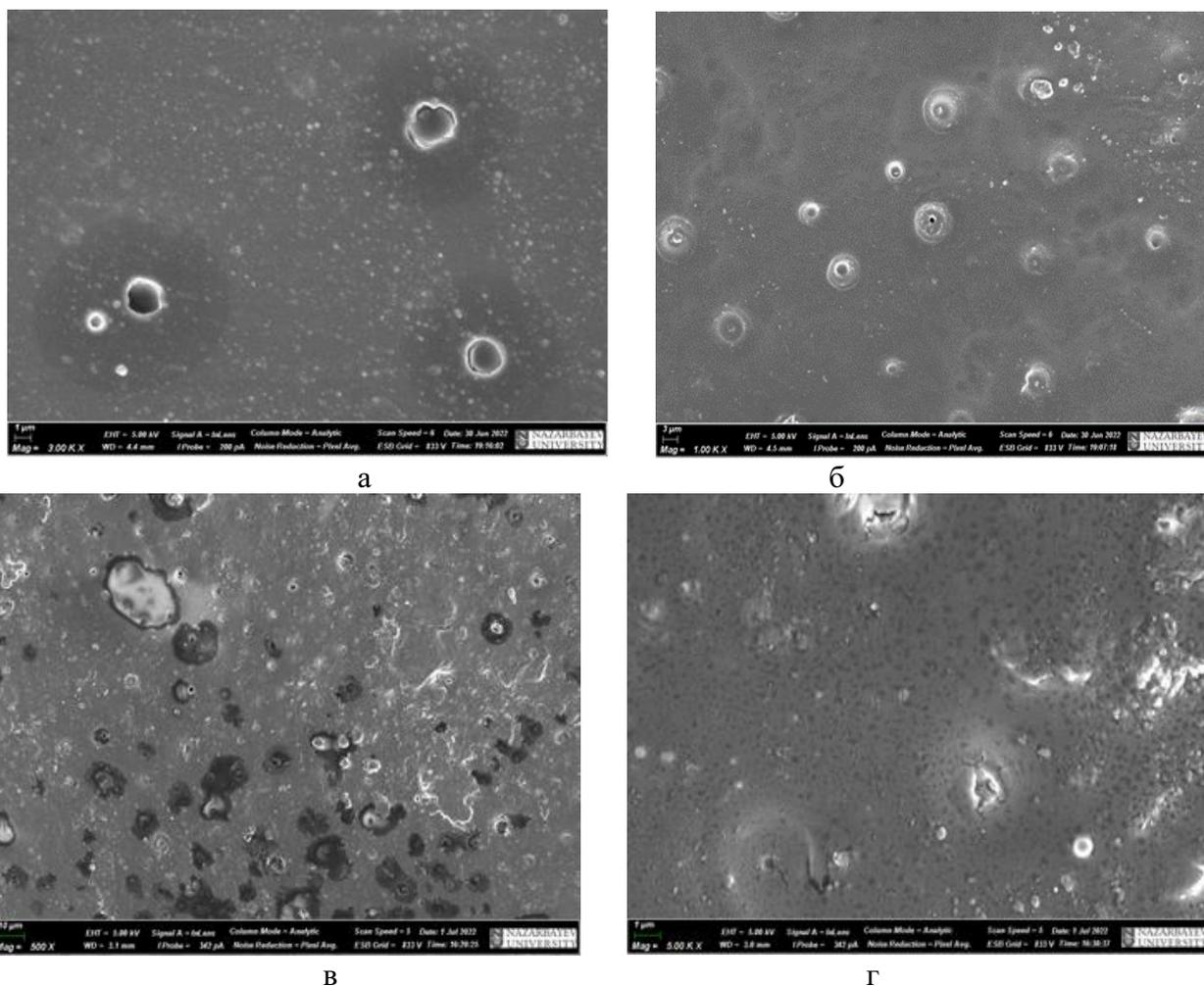
### 3.2 Исследование структуры и свойств полученных образцов

Эксплуатационная стойкость покрытий определяется длительностью его защитного действия и связано с влиянием адгезии покрытия к защищаемой поверхности, которая способствует ограничению скорости поступления веществ, необходимых для развития коррозионного процесса. В формировании структуры композиционных материалов большую роль играет распределение наполнителя [117].

Для исследования начального распределения и оценки размеров и формы агломератов наполнителя в композиционных покрытиях различного состава использовали метод электронной микроскопии.

Тщательное перемешивание, затем получение пленок показало, что получение смеси с равномерным распределением дисперсий по объему матрицы затруднено. Тем не менее при повышении времени перемешивания однородность смеси улучшается, что свидетельствуют данные электронной микроскопии.

На рисунке 17 представлены микрофотографии образцов эпоксидной смолы с различным содержанием количества микрокремнезема.

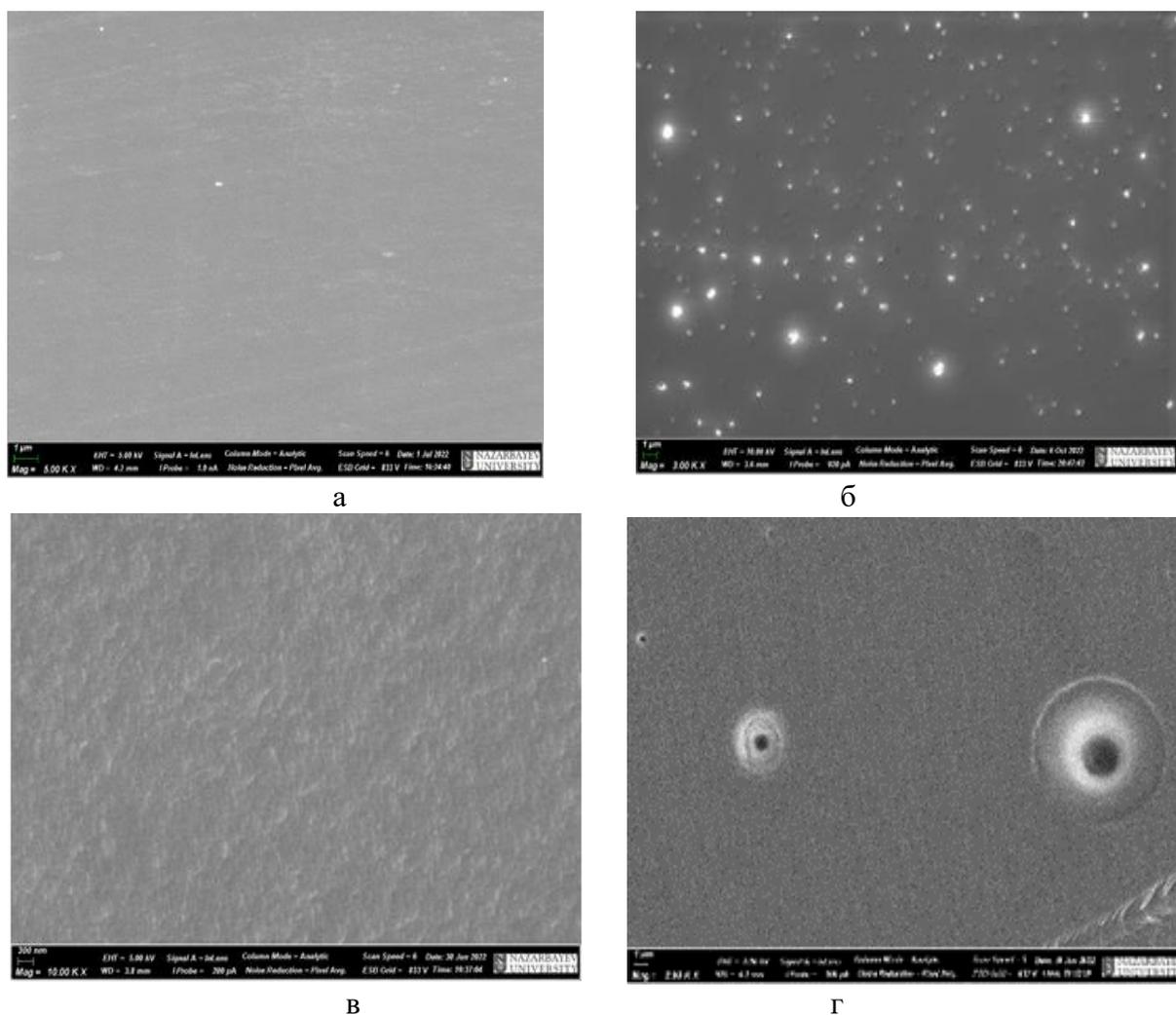


а – 2 масс.%; б– 5 масс.% ; в – 10 масс.% ; г – 15 масс.%

Рисунок 17 – Результаты сканирующей электронной микроскопии покрытий на основе эпоксидной смолы, с добавлением микрокремнезема в массовом соотношении

Исследование полученных образцов с помощью электронной микроскопии показало равномерное распределение частиц по всей полимерной матрице на образцах с добавками 2% микрокремнезема (рисунок 17а). Структура образцов более плотная. В образцах с добавками от 5-15% (рисунок 17в, 17г) наблюдаются рыхлые структуры, заметны поры и неравномерное распределение частиц наполнителя.

На рисунке 18 представлены микрофотографии образцов покрытий на основе эпоксидной смолы с различным содержанием количества микросфер.



а – 2 масс.%; б– 5 масс.% ; в – 10 масс.% ; г – 15 масс.%

Рисунок 18 – Результаты сканирующей электронной микроскопии покрытий на основе эпоксидной смолы, с добавлением микросфер в массовом соотношении

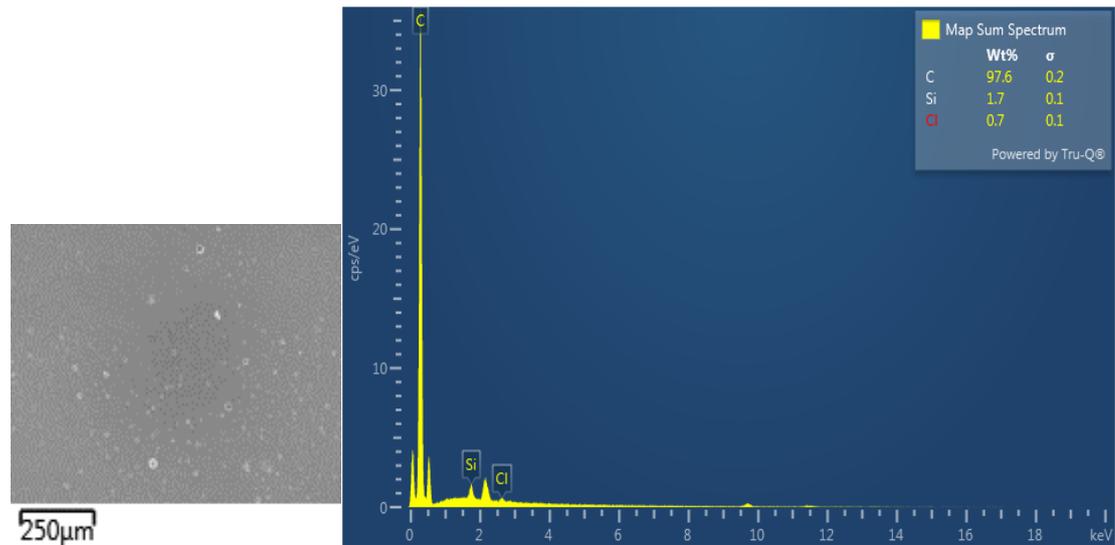
Подробные исследования распределения наполнителя показали следующее:

Наибольшей однородностью фазовой структуры обладает покрытие, с добавками 10 масс.% микросфер. В структуре этого покрытия наполнители распределены сравнительно равномерно, практически полностью отсутствует пористость, поверхность покрытия четкая, отмечается более плотная структура (рисунок 18в). Данные микроскопии позволяют говорить о хорошей связи полимера и наполнителя и равномерном распределении частиц в полимерной матрице.

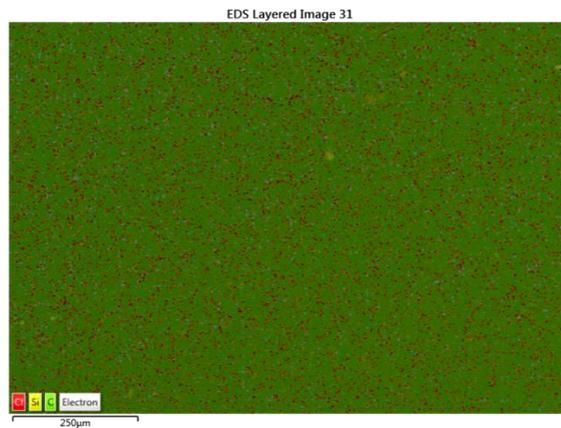
На образцах с добавками 2-5 масс.% микросфер распределение частиц неравномерное, заметны видимые поры (рисунки 18б, 18г). Покрытие, в состав которого входит 15 масс.% микросфер структура в большей степени

неоднородна и содержит крупные поры (рисунок 18г), что наверняка связано с увеличением соотношения наполнителя.

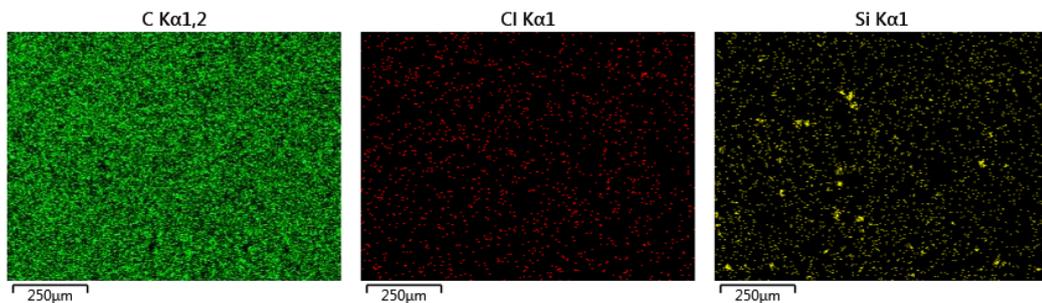
Анализ микрофотографий образцов покрытий на основе эпоксидной смолы с различным массовым содержанием наполнителя позволяет сделать вывод, что распределение минералов зависит от дозировки количества микрокремнезема и микросфер. На рисунках 19, 20 представлены оптимальные составы композиционных покрытий на основе эпоксидной смолы с добавками 2% микрокремнезема и 10% микросфер.



а



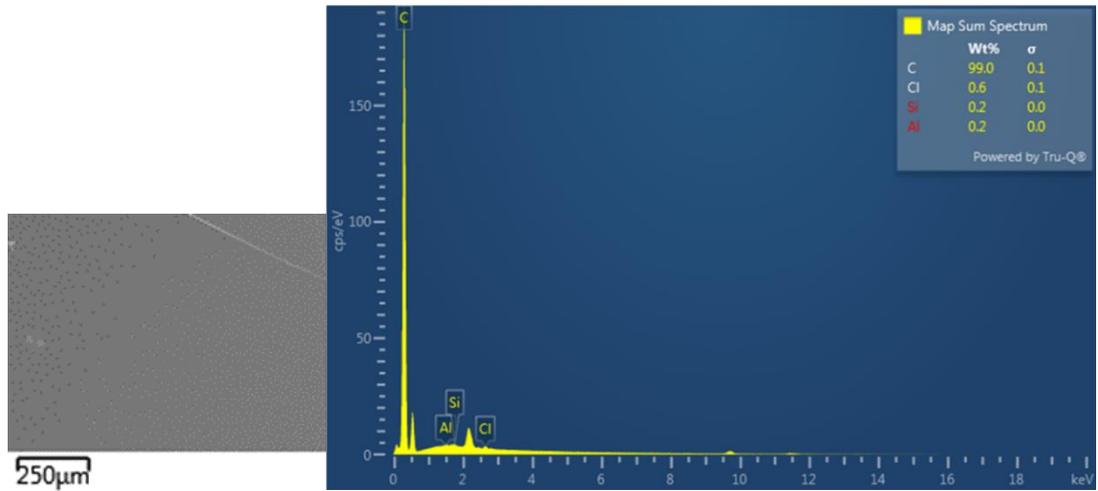
б



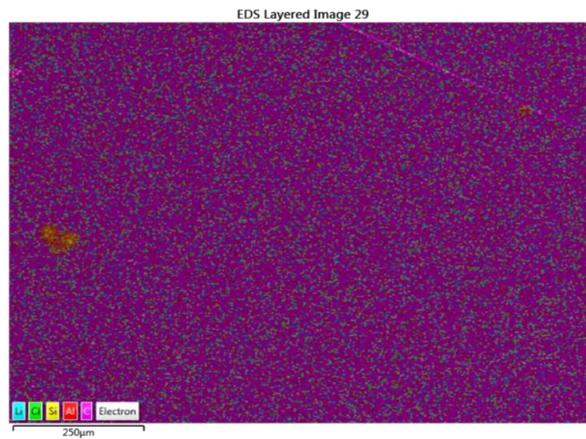
в

Рисунок 19 – ЭДС картирование образцов покрытия на основе эпоксидной смолы с добавкой 2% микрокремнезема

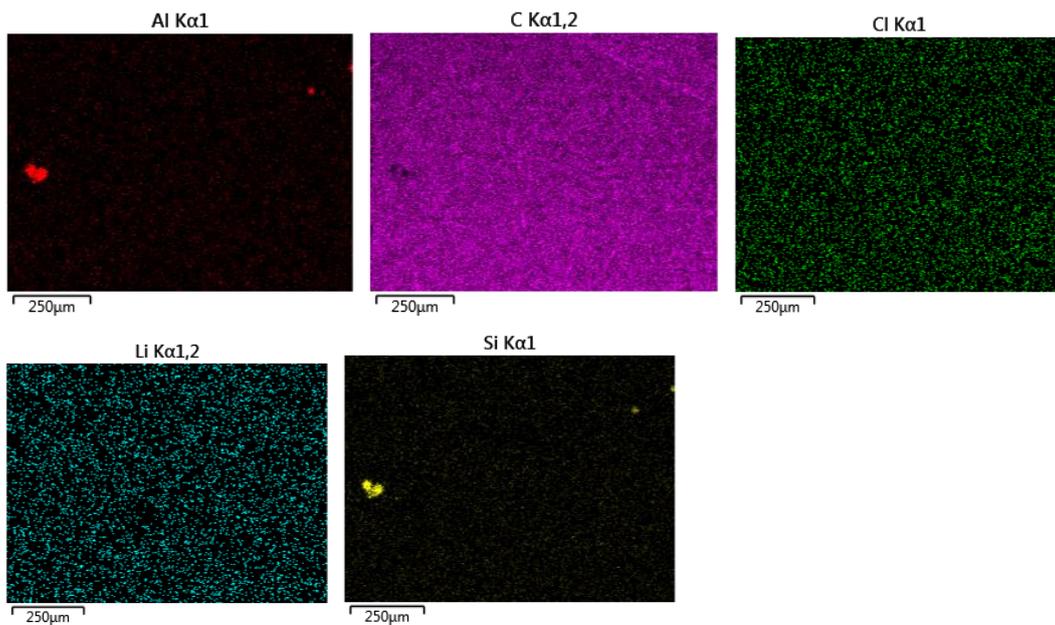
Как видно на рисунке 19 наблюдается высокая концентрация Si в матрице полимера и показывает преобладание в ней частиц алюмосиликатного состава.



а



б



в

Рисунок 20 – ЭДС картирование образцов покрытия на основе эпоксидной смолы с добавкой 10 % микросфер

Исследование физико-химических и технологических процессов защитных полимерных покрытий позволили предложить оптимальные составы покрытий на основе микрокремнезема и микросфер. Таким образом, выявлены оптимальное количество добавки 2% микрокремнезема и 5-10% микросфер, оказывающие положительное влияния на процессы структурообразования защитных покрытий.

### 3.2.1 Испытание на устойчивость к воздействию переменных температур

Согласно стандартам свойства защитных покрытий при эксплуатации характеризуются такими показателями качества как прочность покрытия к истиранию, прочность покрытия при ударе, адгезия, устойчивость к воздействию переменных температур. По результатам проведенных испытаний, путём сравнения, оценивали качество каждого покрытия. Испытания проводились с целью определения: адгезии, прочности покрытия к истиранию, прочности покрытия при ударе и стойкости покрытий к водным растворам кислот, щелочей и бензина.

Устойчивость к воздействию переменных температур определяли в соответствии с ГОСТ 27037-86 в климатической камере BINDER серии МК для испытаний с нагревом и охлаждением в диапазоне от - 40°C до + 60°C в течении 60 мин. Метод заключается в чередующемся воздействии на лакокрасочное покрытие высокой и низкой температур с последующим определением изменений декоративных и защитных свойств по сравнению с контрольным образцом [118].

Образцы помещали в климатическую камеру BINDER серии МК и выдерживали при температуре (60±2)°C в течение 1 ч, затем образцы переносили в камеру холода (время перемещения не более 2 мин) и выдерживают при температуре минус (40±2)°C в течение 1 ч. Образцы извлекали из камеры холода и выдерживали при температуре (20±5)°C в течение 15 мин, одновременно проводя осмотр внешнего вида покрытий. Цикл был повторен не менее 10 раз [118, с. 2-5].

Изменения декоративных и защитных свойств покрытий определяли сравнением с контрольным образцом невооруженным глазом и с помощью лупы. В таблице 10 представлены результаты показателей устойчивости покрытия к воздействию переменных температур на основе эпоксидной смолы с различным массовым содержанием микрокремнезема.

Таблица 10 – Показатели устойчивости к воздействию переменных температур покрытия на основе эпоксидной смолы с различным массовым содержанием микрокремнезема

Наименование	Устойчивость к воздействию переменных температур
1	2
ЭД 20	Изменение блеска, цвета, отслоение от поверхности и других дефектов при t минус (40±2) °C до плюс (60±2) °C в течении (60 мин.) не обнаружено

Продолжение таблицы 10

1	2
ЭД 20+2% микрокремнезем	Изменение блеска, цвета, отслоение от поверхности и других дефектов при t минус (40±2) °С до плюс (60±2) °С в течении (60 мин.) не обнаружено
ЭД 20+5% микрокремнезем	Изменение блеска, цвета, отслоение от поверхности и других дефектов при t минус (40±2) °С до плюс (60±2) °С в течении (60 мин.) не обнаружено
ЭД 20+10% микрокремнезем	Изменение блеска, цвета, отслоение от поверхности и других дефектов при t минус (40±2) °С до плюс (60±2) °С в течении (60 мин.) не обнаружено



Рисунок 21 – Образцы покрытия на основе эпоксидной смолы после воздействия переменных температур в течении 60 мин с добавками микрокремнезема (с лева направо 0, 2, 5, 10%)

Результаты, приведенные в таблице 10 и рисунке 21, свидетельствуют о том, что изменений внешнего вида при осмотре образцов эпоксидной смолы с различным массовым содержанием микрокремнезема после воздействия переменных температур не наблюдается: покрытие на подложке ровное, без отслоений от подложки и видимых дефектов, трещин.

Таблица 11 – Результаты испытаний на устойчивость к воздействию переменных температур покрытия на основе эпоксидной смолы с различным массовым содержанием микросфер

Наименование	Устойчивость к воздействию переменных температур
1	2
ЭД 20	Изменение блеска, цвета, отслоение от поверхности и других дефектов при t минус (40±2) °С до плюс (60±2) °С в течении (60 мин.) не обнаружено
ЭД 20+2% микросферы	Изменение блеска, цвета, отслоение от поверхности и других дефектов при t минус (40±2)°С до плюс (60±2)°С в течении (60 мин.) не обнаружено

Продолжение таблицы 11

1	2
ЭД 20+5% микросферы	Изменение блеска, цвета, отслоение от поверхности и других дефектов при t минус $(40\pm 2)^\circ\text{C}$ до плюс $(60\pm 2)^\circ\text{C}$ в течении (60 мин.) не обнаружено
ЭД 20+10% микросферы	Изменение блеска, цвета, отслоение от поверхности и других дефектов при t минус $(40\pm 2)^\circ\text{C}$ до плюс $(60\pm 2)^\circ\text{C}$ в течении (60 мин.) не обнаружено

В таблице 11 представлены результаты испытаний покрытия на устойчивость к воздействию переменных температур эпоксидной смолы с различным массовым содержанием микросфер.

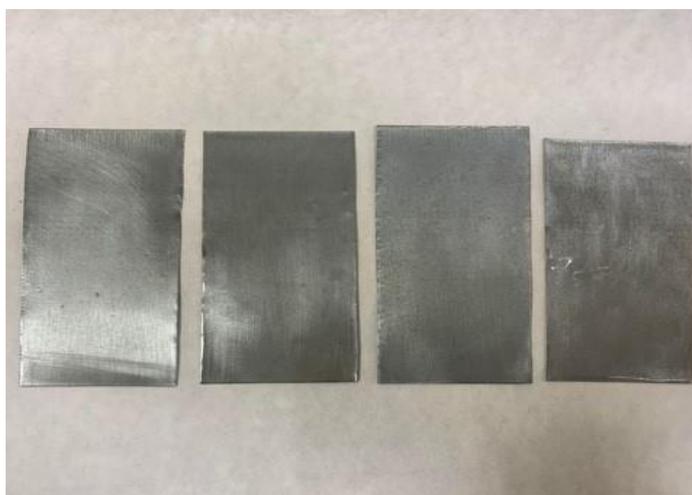


Рисунок 22 – Образцы покрытия на основе эпоксидной смолы после воздействия переменных температур в течении 60 мин с добавками микросфер (с лева направо 0, 2, 5, 10%)

Результаты, приведенные в таблице 11 и рисунке 22 свидетельствуют о том, что изменений внешнего вида при осмотре образцов эпоксидной смолы с различным массовым содержанием микросфер после воздействия переменных температур не наблюдается: покрытие на подложке ровное, без отслоений от подложки и видимых дефектов, трещин. Протокола испытаний приведены в (Приложении В).

### 3.2.2 Определение прочности композиционных покрытий к истиранию

Для получения износостойких полимерных композиционных материалов успешно используются различные наполнители: графит, углеродные волокна, МСУНТ и другие [119, 120]. Например, в работе [121] показано, что добавление НА в эпоксидную матрицу приводит к существенному снижению износа материала в ходе трибологических испытаний, а также приводит к многократному (до 8 раз) снижению коэффициента трения.

В работе [122] показано, что модификация полимерного материала добавлением наночастиц ведет к эффективному увеличению износостойкости поверхностного слоя композита.

В обзоре Burris и других, посвященном исследованию эффективности полимерных композитов для трибологических применений, также отмечается, что добавление наночастиц даже в небольших количествах может приводить к значительному (до 3000 раз) снижению износа полимерного материала [121, p. 387-401].

Сопротивление композиционных покрытий к истиранию, являющееся показателем, характеризующим суммарные прочностные свойства материала, определяли методом, который заключается в определении массы кварцевого песка, необходимого для разрушения покрытия до подложки при падении на него струи песка. Прочность покрытия к истиранию определялась количеством песка в килограммах, отнесенного к единице толщины покрытия в микрометрах [123].

Испытания на прочность к истиранию покрытий проведены согласно ГОСТ 20811-75 метод А на устройстве типа ИПП-1 для определения прочности покрытия к истиранию падающим песком.

В результате испытаний композиционных покрытий с добавками микрокремнезема были получены следующие данные, которые приведены в таблице 12 и на рисунке 23. Для обеспечения достоверности получаемых в процессе испытаний результатов на каждом режиме испытаний одновременно испытывалось пять образцов каждого вида.

Прочность покрытия к истиранию  $X$ , кг/мм вычисляли по формуле (1):

$$\sigma_{\text{истир}} = m / t \quad (1)$$

где  $m$  – масса песка, израсходованного на истирание, кг;

$t$  – толщина покрытия, мкм.

Таблица 12 – Результаты испытаний по определению износостойкости покрытий с добавками микрокремнезема

Состав покрытия	Толщина покрытия, мкм	Масса песка, кг	Число измерений	Прочность к истиранию, кг/мкм
ЭД-20 (без добавления микрокремнезема)	18	0,65	6	0,046
ЭД-20 + 2% микрокремнезема	18	1,01	6	0,056
ЭД-20 + 5% микрокремнезема	18	0,93	6	0,052
ЭД-20 + 10% микрокремнезема	18	0,79	6	0,044

На рисунке 23 представлены результаты прочности покрытий к истиранию от массового содержания микрокремнезема в эпоксидной смоле.

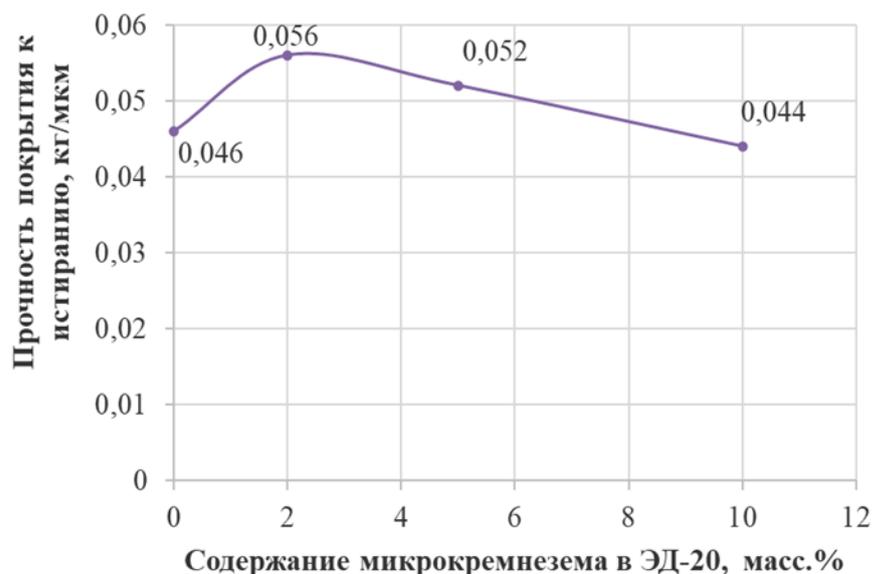


Рисунок 23 – Прочность покрытий к истиранию от массового содержания микрокремнезема в эпоксидной смоле

Как видно из рисунка 23 более высокие результаты по истираемости показали образцы с добавками 2% микрокремнезема по сравнению с контрольным образцом. Образцы с добавками от 5 до 10% наполнителя так же дали хорошие результаты по сравнению с контрольным образцом, что свидетельствует о благоприятном воздействии наполнителя на механические свойства покрытия.

В таблице 13 представлены результаты испытаний образцов с добавками микросфер на стойкость к истиранию.

Таблица 13 – Результаты испытаний по определению износостойкости покрытий с добавками микросфер

Состав покрытия	Толщина покрытия, мкм	Масса песка, кг	Число измерений	Прочность к истиранию, кг/мкм
ЭД-20 (без добавки)	18	0,828	6	0,046
ЭД 20+2% микросферы	18	0,828	6	0,046
ЭД 20+5% микросферы	18	0,864	6	0,048
ЭД20+10% микросферы	18	0,756	6	0,042

Характер кривой на рисунке 24 показывает, что введение в состав эпоксидной смолы добавки микросфер способствует повышению прочности покрытия к истиранию по сравнению с базовым составом без добавки. Наиболее устойчивы к истиранию образцы с добавками 5% микросфер, которые дали более высокие показатели [124].

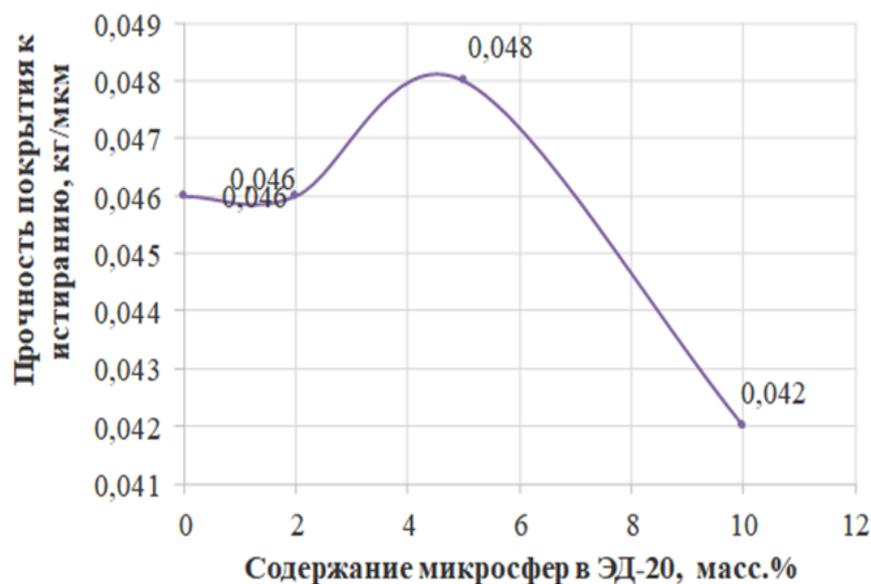
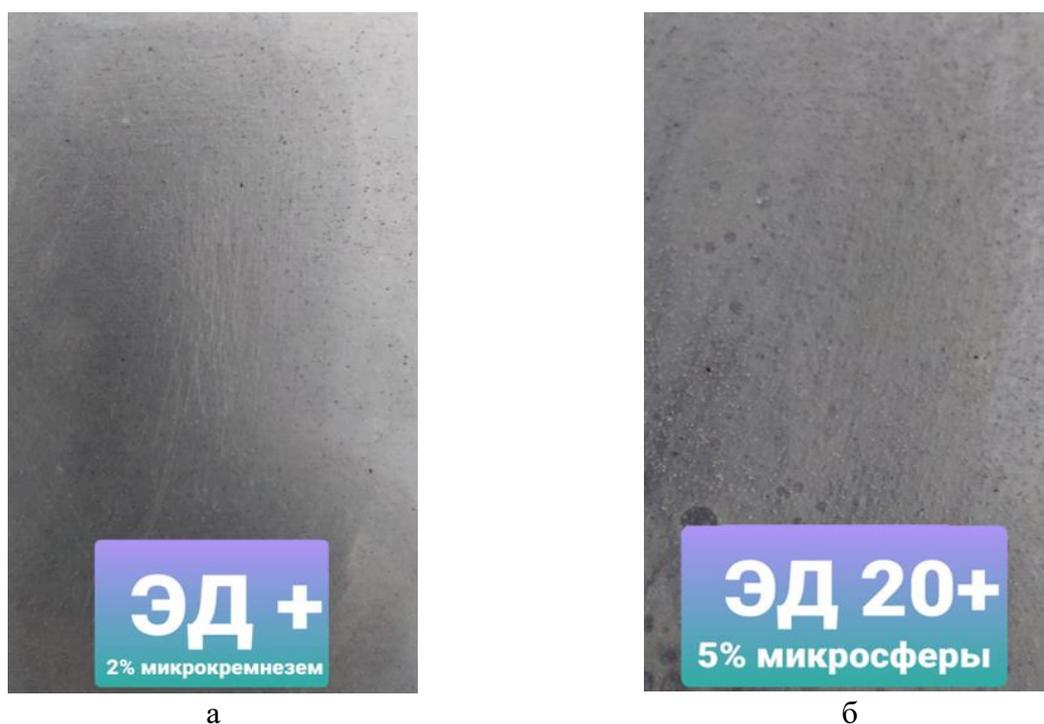


Рисунок 24 – Прочность покрытий к истиранию от массового содержания микросфер в эпоксидной смоле

На рисунке 25 представлены образцы покрытий после испытания на истираемость.



а - с добавкой 2% микрокремнезема; б - с добавкой 5% микросфер

Рисунок 25 – Прочность покрытий к истиранию

### 3.2.3 Определение адгезии

Адгезию композиционных покрытий к металлическим поверхностям проводили методом параллельных надрезов согласно ГОСТ 15140 (метод 2).

Сущность метода заключается в нанесении на готовое покрытие параллельных надрезов, в оценке степени прилипания лакокрасочной пленки к подложке по числу отслоившихся полос пленки при отрыве от подложки при помощи липкой ленты. Адгезию покрытия оценивали по трехбалльной шкале [92, с. 2-9]. Результаты проведенных испытаний приведены в таблицах 14, 15.

Таблица 14 – Результаты испытаний по определению адгезии покрытий с добавками микрокремнезема

Состав покрытия	Описание поверхности покрытий после нанесения параллельных надрезов и снятия липкой лентой	Количество образцов, штук	Среднее значение балла
ЭД-20 (без добавления микрокремнезема)	Незначительное отслаивание покрытий по ширине полосы и вдоль надрезов (не более 0,5 мм)	6	2
ЭД-20 + 2% микрокремнезема	Края надрезов гладкие	6	1
ЭД-20 + 5% микрокремнезема	Незначительное отслаивание покрытий по ширине полосы и вдоль надрезов (не более 0,5 мм)	6	2
ЭД-20 + 10% микрокремнезема	Незначительное отслаивание покрытий по ширине полосы и вдоль надрезов (не более 0,5 мм)	6	2
ЭД-20+15 % микрокремнезема	Отслаивание покрытия полосами	6	3

Таким образом, из таблицы 14 видно, что сцепление композиционного материала с добавкой 2% микрокремнезема с защищаемым металлом выше, чем сцепление штатного и других композиционных покрытий [125].

Таблица 15 – Результаты испытаний по определению адгезии покрытий с добавками микросфер

Состав покрытия	Описание поверхности покрытий после нанесения параллельных надрезов и снятия липкой лентой	Количество образцов, штук	Среднее значение балла
ЭД-20 (без добавки)	Незначительное отслаивание покрытий по ширине полосы и вдоль надрезов (не более 0,5 мм)	6	2
ЭД 20+ 2% микросферы	Незначительное отслаивание покрытий по ширине полосы и вдоль надрезов (не более 0,5 мм)	6	2
ЭД 20+ 5% микросферы	Края надрезов гладкие	6	1
ЭД 20+ 10% микросферы	Незначительное отслаивание покрытий по ширине полосы и вдоль надрезов (не более 0,5 мм)	6	2
ЭД-20+15 % микросферы	Незначительное отслаивание покрытий по ширине полосы и вдоль надрезов (не более 0,5 мм)	6	2

Таким образом, из таблицы 15 видно, что сцепление композиционного материала с добавками 5 масс.% микросфер с защищаемым металлом выше на 1-2 балла, чем сцепление штатного (контрольного) и других композиционных материалов с добавками 2, 10, 15 масс.% (рисунок 26).

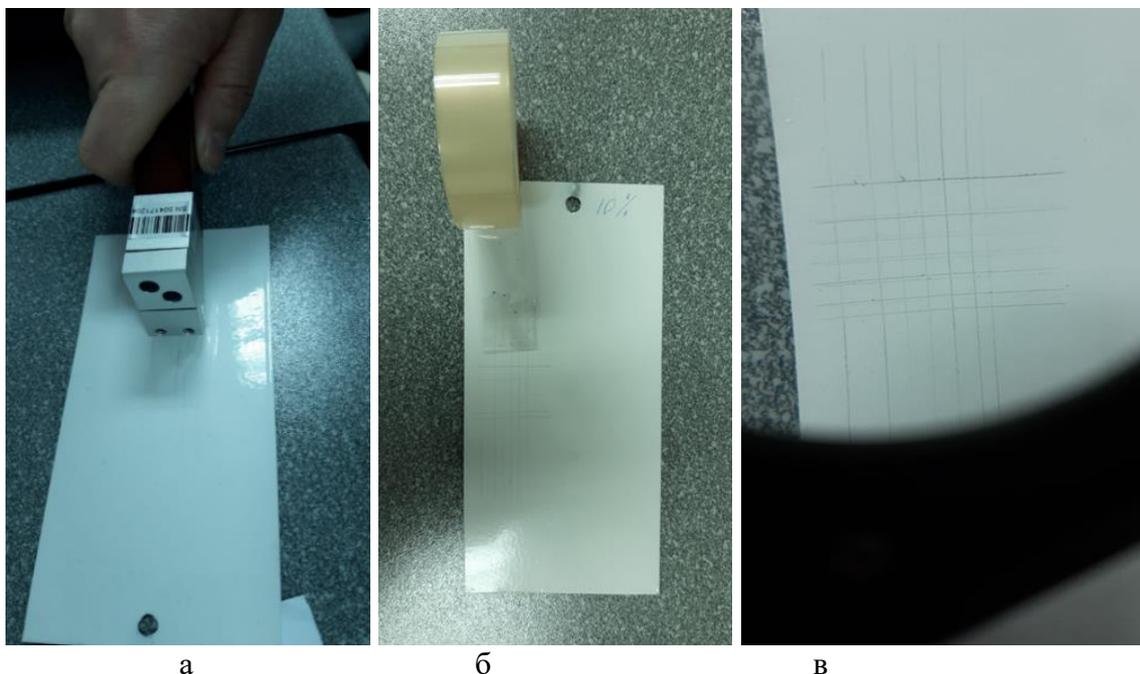


Рисунок 26 – Определение адгезии образцов покрытий

Адгезия к стальной подложке полимерного композиционного покрытия была исследована с помощью микроскопа.

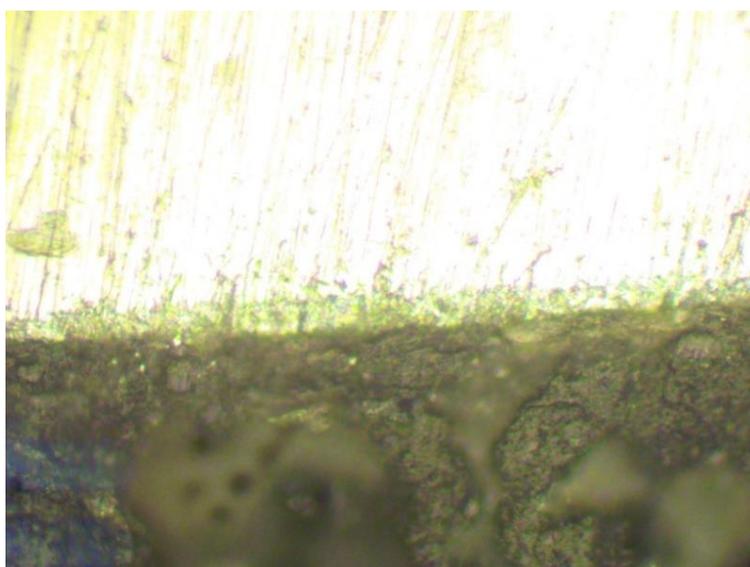


Рисунок 27 – Микрофотография зоны контакта со стальной подложкой покрытий на основе эпоксидной смолы, с добавлением 2 масс.% микрокремнезема

На рисунках 27, 28 представлены микрофотографии зоны контакта со стальной подложкой оптимальных составов, композиционных полимерных покрытий, исследованных с помощью микроскопа.

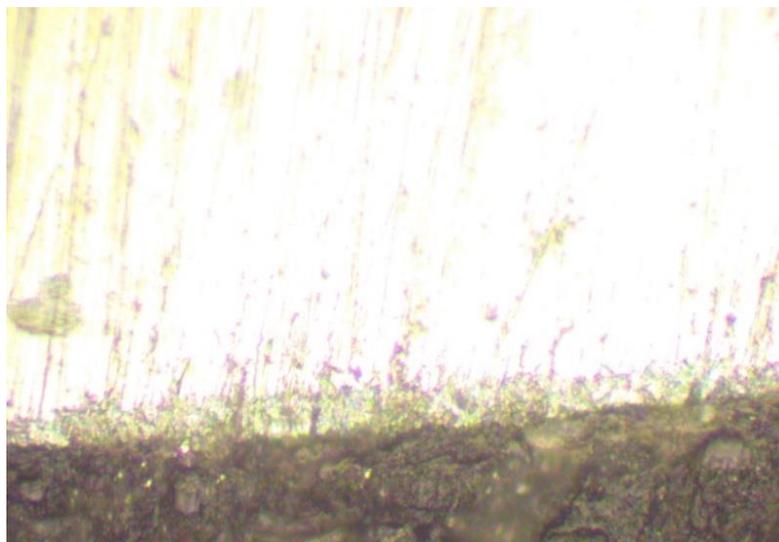


Рисунок 28 – Микрофотография зоны контакта со стальной подложкой покрытий на основе эпоксидной смолы, с добавлением 5 масс. % микросфер

На рисунке 28, видно прочная адгезионная связь полимерного композита со стальной подложкой. Равномерное сцепление. Величина адгезии композита к стали при большем содержании наполнителей снижается.

#### 3.2.4 Определение прочности при ударе композиционных покрытий

Испытания прочности покрытия при ударе производились согласно требованиям ГОСТ 4765. «Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе». Метод основан на определении максимальной высоты, при падении с которого груз определенной массой не вызывает видимых механических повреждений (трещин, отслаивания) на поверхности пластинки с композиционным материалом [93, с. 2-6].

Толщина покрытия составила 18 мкм и определяли её согласно СТ РК ГОСТ Р 51694-2007, метод 3А (микрометрический) [94, с. 2-19].

Если дефекты отсутствуют, то испытание повторяют, увеличивая высоту сбрасывания груза каждый раз на 5-10 см до тех пор, пока не обнаружатся первые повреждения покрытия при ударе. Повторные испытания проводят каждый раз на новом участке пластинки. Для каждой высоты определение повторяют не менее трех раз. Значение максимальной высоты, при которой получают три положительных определения испытания принимают за результат.

Показатель прочности покрытия при ударе определяют по формуле (2):

$$\sigma_{\text{удар}} = m \cdot h, \quad (2)$$

где  $m$  – масса груза, кг;

$h$  – высота падения груза, мм.

На рисунке 29 показано процесс определения прочности на удар покрытий.

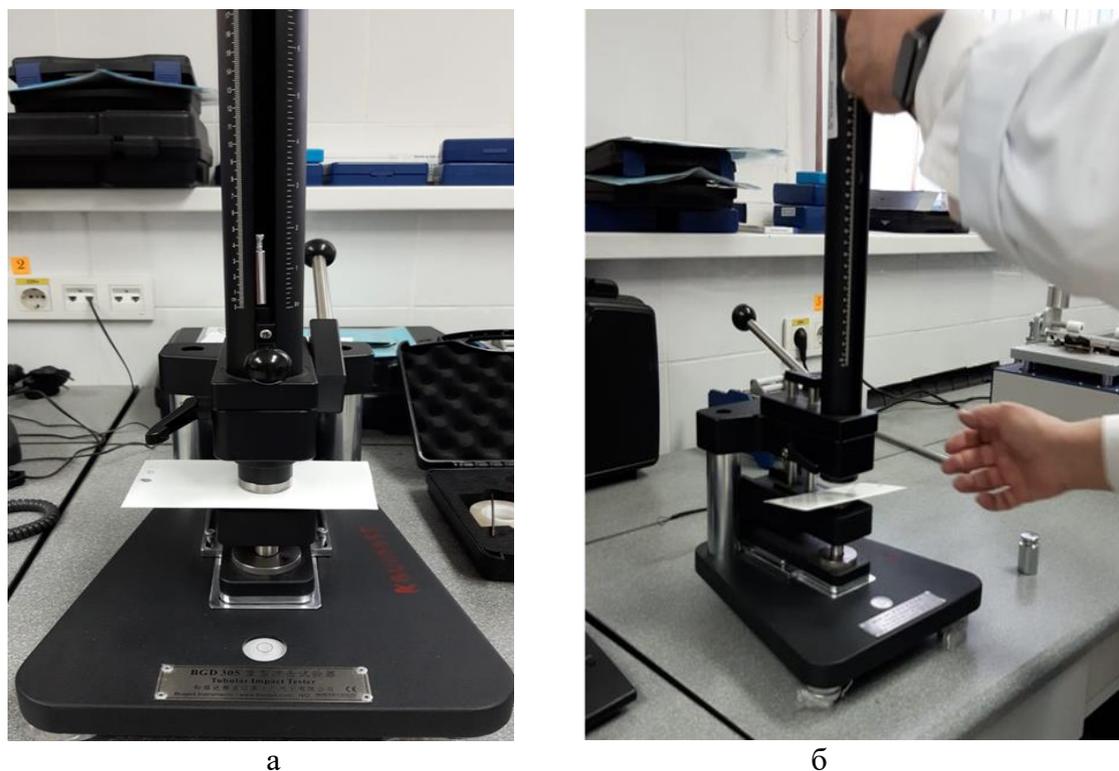


Рисунок 29 – Определение прочности на удар образцов покрытий

За результат испытания принимали среднеарифметическое значение результатов испытаний всех образцов, которые приведены в таблицах 16, 17 и на рисунке 30.

Таблица 16 – Результаты испытаний по определению прочности покрытий при ударе образцов с добавками микрокремнезема

Состав покрытия	Масса груза, кг	Количество образцов, шт	Высота падения груза, мм	Прочность покрытия при ударе, кг *мм
ЭД-20 (без добавления микрокремнезема)	1	8	85	85
ЭД-20 + 2% микрокремнезема	1	8	125	125
ЭД-20 + 5% микрокремнезема	1	8	115	115
ЭД-20 + 10% микрокремнезема	1	8	100	100
ЭД-20 + 15% микрокремнезема	1	8	90	90

Таблица 17 – Результаты испытаний по определению прочности покрытий при ударе образцов с добавками микросфер

Состав покрытия	Масса груза, кг	Количество образцов, шт	Высота падения груза, мм	Прочность покрытия при ударе, кг *мм
ЭД-20 (без добавки)	1	8	85	85
ЭД 20+2% микросферы	1	8	125	125
ЭД 20+5% микросферы	1	8	130	130
ЭД20+10% микросферы	1	8	120	120
ЭД20+15% микросферы	1	8	115	115

На рисунке 30 представлены результаты прочности покрытий при ударе от массового содержания микрокремнезема в эпоксидной смоле.

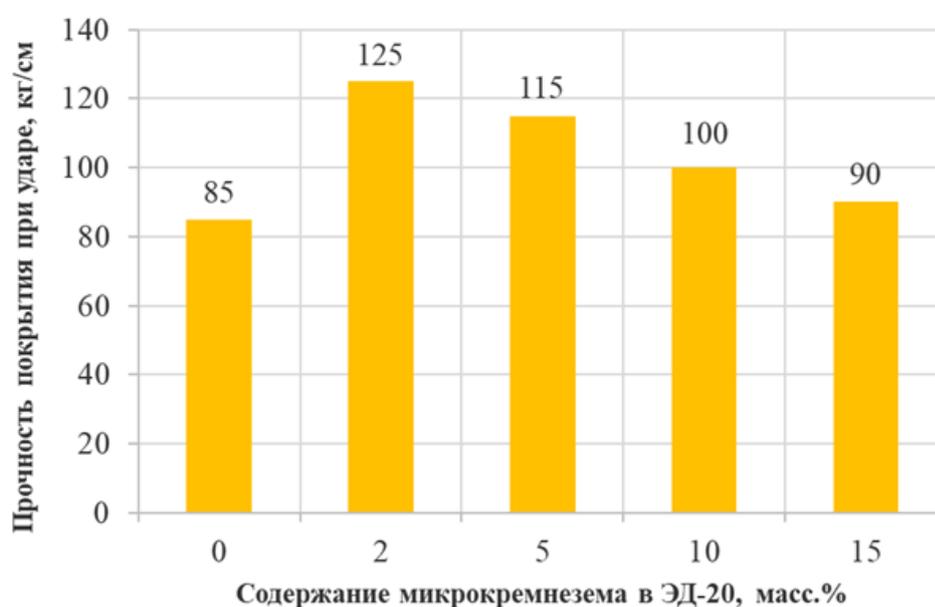


Рисунок 30 – Прочность покрытий при ударе от массового содержания микрокремнезема в эпоксидной смоле

По результатам испытаний видно, что прочность при ударе композиционного покрытия с добавкой 2% микрокремнезема имеет максимальное значение и составляет 125 кг/см, что больше, чем прочность штатного и других композиционных покрытий при ударе в 2-3 раза соответственно [125, 126].

Прочность при ударе образцов с добавкой 10% микросфер показали наилучшие результаты по сравнению с другими образцами и составляет 130 кг/см (рисунок 31).

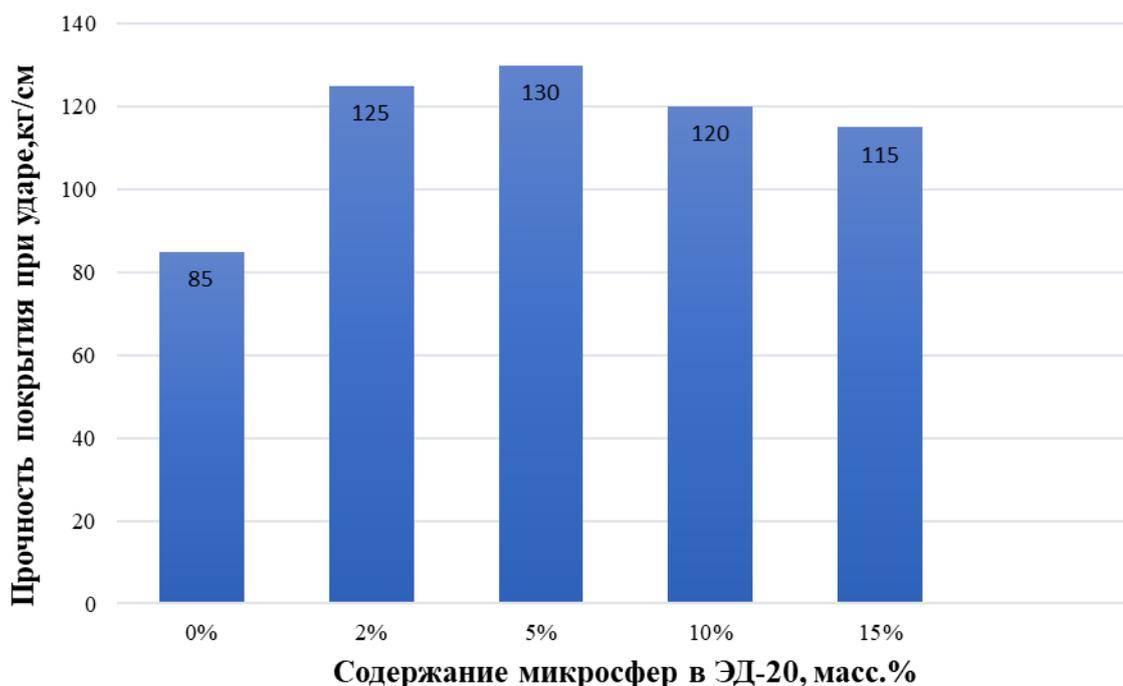


Рисунок 31 – Прочность покрытий при ударе от массового содержания микросфер в эпоксидной смоле

### 3.3 Исследование химической устойчивости образцов в различных агрессивных средах

Одной из возможных областей применения разработанных композиций являются животноводческие фермы, склады, птицефабрики, овощехранилища, автомобильная промышленность, где эти материалы подвергаются воздействию различных агрессивных факторов: химических реагентов (кислотные, щелочные растворы в составе моющих средств и т.д.).

Такие показатели как химическая устойчивость имеет важную роль для покрытий трехслойных панелей, используемых в животноводческих комплексах, так как дезинфекционные работы являются составной частью технологического процесса в животноводстве. Как известно, дезинфекция проводится с использованием химических растворов, которые неблагоприятно воздействуют на поверхность различных строительных конструкций, крыш, стен и полов. Следовательно, необходимы такие защитные покрытия для поверхностей, которые будут иметь высокую стойкость к химическим и другим воздействиям. Наиболее популярными дезинфицирующими средствами являются дезинфектанты на основе кислот и щелочей.

Поэтому чрезвычайно важным представлялось изучение стойкости разработанных материалов к воздействию агрессивных сред.

В связи с тем, что композиционное покрытие предназначено для антикоррозионной защиты трехслойных панелей, контактирующих с агрессивными средами определение стойкости покрытий к водным растворам кислот, щелочей и бензина определялась методом погружения. Образцы

погружали в 25% растворы  $H_2SO_4$ , NaOH и бензина в течение 24 часов [91, с. 2-6].

Для исследования химической стойкости образцы погружали в 25% растворы  $H_2SO_4$ , NaOH и бензина при температуре  $(20\pm 2)^\circ C$  в течении 24 часов. В качестве критериев химической стойкости испытываемых эпоксидных покрытий были определены следующие характеристики: изменение прочности сцепления покрытия с металлом, внешнего вида и характера повреждения образцов [127]. Проведенные испытания по определению стойкости покрытий к водным растворам кислот, щелочей и бензина дали следующие результаты, которые представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Показатели химической устойчивости эпоксидной смолы с различным массовым содержанием микрокремнезема

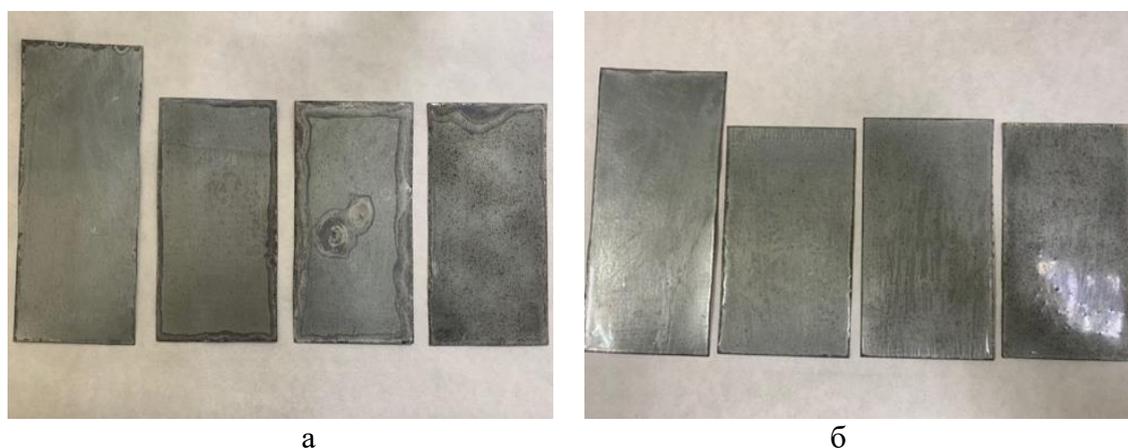
Наименование	Химическая устойчивость		
	стойкость к статистическому воздействию при T $(20\pm 2)^\circ C$ 24 часа в 25% растворе $H_2SO_4$	стойкость к статистическому воздействию при T $(20\pm 2)^\circ C$ 24 часа в 25% растворе NaOH	стойкость к статистическому воздействию при T $(20\pm 2)^\circ C$ 24 часа в бензине
ЭД 20	Поверхность потускнела, наблюдаются разводы	Наблюдается допустимое отслаивание по краям не более чем на 10 мм, поверхность потускнела	Наблюдаются едва заметные разводы, поверхность потускнела
ЭД 20+ 2% микрокремнезем	Наблюдаются едва заметные разводы, поверхность потускнела	Наблюдаются едва заметные разводы, поверхность потускнела, наблюдается допустимое отслаивание по краям не более чем на 10 мм	Поверхность потускнела, наблюдаются разводы
ЭД 20+ 5% микрокремнезем	Наблюдаются едва заметные разводы, поверхность потускнела	Образец приобрел матовость, обнаружен дефект в виде пористости и отслаивания покрытия	Наблюдаются разводы, поверхность потускнела
ЭД 20+ 10% микрокремнезем	Наблюдаются разводы, поверхность потускнела	Поверхность потускнела, приобрела матовость, наблюдается отслаивание покрытия	Наблюдаются разводы, поверхность потускнела

Данные экспериментов по определению химической устойчивости показали, что наиболее устойчивы к воздействию NaOH образцы с добавками 2% микрокремнезема, которое показывает едва заметные разводы, потускнение поверхности и допустимое отслаивание по краям не более чем на 10 мм [127, с. 63-69] (рисунок 32).



Рисунок 32 – Образцы покрытия на основе эпоксидной смолы с добавками 2 % микрокремнезема после выдержки в 25% растворе  $\text{NaOH}$  в течение 24 часов в сравнении с контрольным образцом.

Образцы с добавками 5% микрокремнезема приобрели матовость и обнаружен дефект в виде пористости и отслаивания покрытия. Как видно на рисунке 33 образцы более устойчивы к воздействию  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по сравнению с  $\text{NaOH}$  [127, с. 63-69]. Покрытия без видимых дефектов, наблюдаются едва заметные разводы и потускнение поверхности. На металлических подложках не обнаружены следы коррозии.



а -  $\text{NaOH}$  (с лева направо 0, 2, 5, 10%); б -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (с лева направо 0, 2, 5, 10%)

Рисунок 33 – Образцы покрытия на основе эпоксидной смолы с добавками микрокремнезема после выдержки в 25% растворах в течение 24 часов

Кроме того, положительно влияют на химическую стойкость все оксидные компоненты присутствующие в микрокремнеземе, которые при действии щелочей склонны к образованию гидроксидов и труднорастворимых силикатов, а также к их отложению, в результате чего тормозится дальнейший процесс.

На рисунке 34 представлены образцы после выдержки в бензине в течение 24 часов. Как видно на рисунке 34 на образцах видимых изменений не обнаружено. При осмотре наблюдаются едва заметные разводы и потускнение поверхности.



Рисунок 34 – Образцы покрытия на основе эпоксидной смолы с добавками микрокремнезема после выдержки в бензине в течение 24 часов

Примечание – Слева направо 0, 2, 5, 10%

Уменьшения толщины покрытия после воздействия агрессивных сред не обнаружено.

Таблица 19 – Показатели химической устойчивости покрытия на основе эпоксидной смолы с различным массовым содержанием микроффер

Наименование	Химическая устойчивость		
	стойкость к статистическому воздействию при T (20-+2C) °C 24 часа в 25% растворе H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	стойкость к статистическому воздействию при T (20-+2C) °C 24 часа в 25% растворе NaOH	стойкость к статистическому воздействию при T (20-+2C) °C 24 часа в бензине
ЭД 20	Поверхность потускнела, наблюдаются разводы	Наблюдается допустимое отслаивание по краям не более чем на 10 мм, поверхность потускнела	Наблюдаются едва заметные разводы, поверхность потускнела
ЭД 20+ 2% микрофферы	Наблюдаются разводы, пористость, поверхность потускнела	Наблюдается отслаивание, пористость, небольшие трещины, поверхность потускнела	Поверхность потускнела, наблюдаются разводы
ЭД 20+ 5% микрофферы	Наблюдаются едва заметные разводы, поверхность потускнела	Наблюдается отслаивание, небольшие трещины, поверхность потускнела	Поверхность потускнела, неоднородность блеска
ЭД 20+ 10% микрофферы	Поверхность потускнела, видимых дефектов не обнаружено	Поверхность потускнела, видимых дефектов не обнаружено	Поверхность потускнела, видимых дефектов не обнаружено

В таблице 19 представлены результаты показателей химической устойчивости покрытия на основе эпоксидной смолы с различным массовым содержанием микросфер.

Исследование образцов на стойкость к статистическому воздействию в 25% растворе  $\text{NaOH}$  показало, что наиболее устойчивы к воздействию щелочи образцы с добавками 10% микросфер, по сравнению с другими образцами (рисунок 35).



Рисунок 35 – Образцы покрытия на основе эпоксидной смолы с добавками 10 % микросфер после выдержки в 25% растворе  $\text{NaOH}$  в течение 24 часов в сравнении с контрольным образцом

Наблюдается незначительное потускнение поверхности, видимых дефектов не обнаружено [128].

На образцах с добавками 2-5% наполнителя и контрольном образце наблюдается отслаивание покрытия и небольшие трещины, наблюдается потускнение поверхности (рисунок 36).

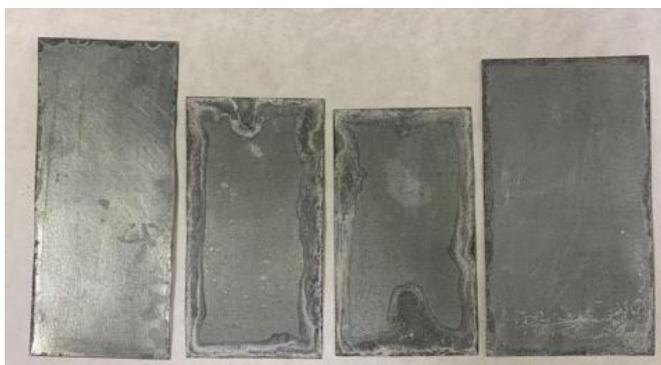


Рисунок 36 – Образцы покрытия на основе эпоксидной смолы после выдержки в 25% растворе  $\text{NaOH}$  в течение 24 часов - с добавками микросфер

Примечание – Слева направо 0, 2, 5, 10%

После выдержки образцов в 25% растворе  $H_2SO_4$  в течение 24 часов (рисунок 37) на образцах с добавками 2, 5% микросфер наблюдаются разводы, пористость и потускнение поверхности покрытия. Как видно на рисунке 26 наиболее устойчивы к действию кислоты оказались покрытия с добавками 10% микросфер [128, р. 1170-1174]. На образцах с добавками 10% видимых дефектов не обнаружено. После испытаний было снято покрытие с подложки при помощи смывки и ланцета и определено наличие коррозии. На образцах с добавками 10% микросфер не обнаружены следы коррозии на металлической подложке.



Рисунок 37 – Образцы покрытия на основе эпоксидной смолы после выдержки в 25% растворе  $H_2SO_4$  в течение 24 часов с добавками микросфер

Примечание – Слева направо 0, 2, 5, 10%

После выдержки образцов с добавками микросфер в бензине в течение 24 часов видимых изменений не обнаружено, кроме потускнения поверхности (рисунок 38). Образцы с добавками 10% микросфер не потеряли блеск, что свидетельствует о устойчивости к бензину.

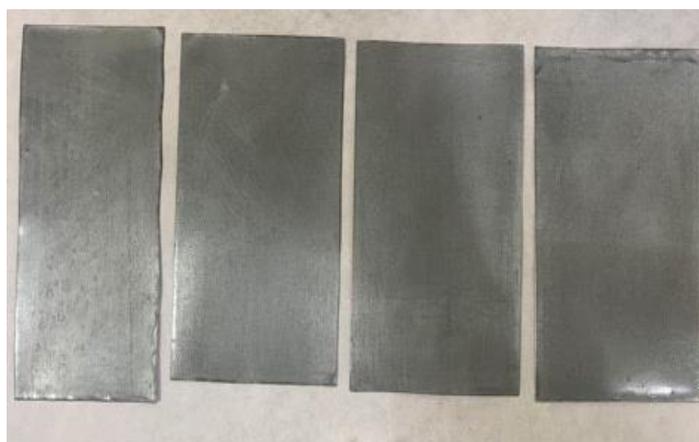


Рисунок 38 – Образцы покрытия на основе эпоксидной смолы после выдержки в бензине в течение 24 часов с добавками микросфер

Примечание – Слева направо 0, 2, 5, 10%

Как видно из полученных данных, наполненные образцы более стойки к воздействию 25%-х кислоты и щелочи, а также к действию бензина.

Причины плохой химической стойкости к различным жидкостям могут быть различными. Возможные причины плохой химической стойкости приведены на рисунке 39.

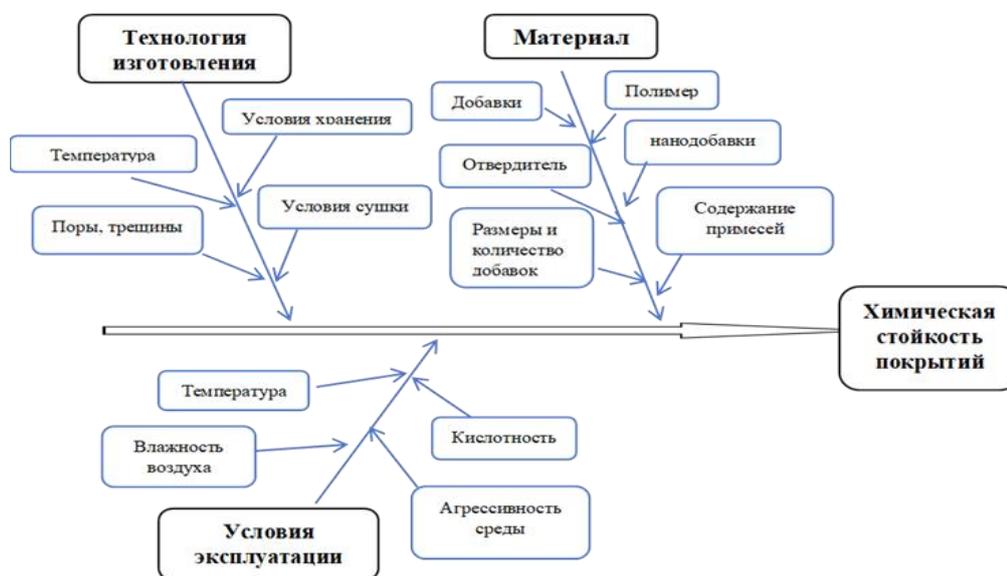


Рисунок 39 – Причины плохой химической стойкости

### 3.4 Квалиметрическая оценка уровня качества новых покрытий

Для обеспечения важнейших требований, предъявляемых к качественным параметрам, необходимо систематически следить за качеством продукции. Очевидно, что систематический контроль не может быть сплошным, иначе его трудоемкость превысила бы трудоемкость изготовления. Здесь и возникает необходимость статистических методов, которые позволяют контролировать качество продукции, судить о качестве технологического процесса и регулировать его. К ключевым методам контроля качества можно отнести следующие:

- контрольный листок;
- гистограмма;
- диаграмма разброса;
- диаграмма Парето;
- диаграмма Исикавы;
- контрольная карта;
- стратификация [129].

Применение статистических методов способствует пониманию изменчивости показателей качества, и помогает повысить результативность и эффективность принимаемых решений.

Выбор объекта статистического контроля в нашем случае – это получение композиционных полимерных защитных покрытий.

Создание композиционных материалов и управление качеством в данной области, как сфере применения инноваций, базируется на использовании современных и эффективных методов управления качеством [130].

Использование композиционных материалов вместо традиционных позволяет уменьшить вес продукта существенно, не делая прочностные характеристики хуже. Полимерные материалы часто не имеют достаточной жесткости и прочности, чтобы обеспечить требования, предъявляемые к конструкциям. Введение разнообразных усиливающих наполнителей является традиционным способом улучшения этих свойств, достаточных для того, чтобы наполненные полимеры можно было использовать как конструкционные материалы. Развитие полимерных технологий ведет к непрерывному расширению класса полимеров, наполненных частицами, что, в свою очередь, повышает необходимость предсказания механических свойств подобных материалов. Для анализа качественных данных ПКМ целесообразно использовать диаграмму Исикавы.

На процесс создания и производства полимерных композиционных покрытий влияет множество факторов: сырьё, персонал, оборудование, методы испытаний, окружающая среда, контроль. В свою очередь, влияние этих факторов на другие причины, представлены в виде диаграммы Исикавы, представленной на рисунке 40.



Рисунок 40 – Причинно-следственная диаграмма факторов, влияющих на качество полимерных композиционных покрытий

Физико-механические показатели композиционных покрытий зависят от методик пробоподготовки исследуемых образцов, их размеров и формы. Например, использование неверных параметров отверждения и сушки полимерных образцов перед измерениями может привести к возникновению некоторых пустотных пространств, которые могут отобразиться на результатах измерений механических характеристик.

Диаграмма Исикавы позволила определить основные факторы, влияющие на качество защитных покрытий.

В таблице 20 представлены сравнительные показатели качества разработанных покрытий с добавками 2% микрокремнезема.

Таблица 20 – Сравнительные показатели качества покрытий с контрольным образцом

Наименование показателя	Контрольный образец без добавки	Эд 20 +2% микрокремнезема
Стойкость покрытия к статистическому воздействию при Т (20±2) °С 24 часа в		
25% растворе серной кислоты H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Поверхность потускнела, наблюдаются разводы	Без признаков коррозии под покрытием
25% растворе гидроксида натрия NaOH	Наблюдается допустимое отслаивание по краям не более чем на 10 мм, поверхность потускнела	Без признаков коррозии под покрытием
бензина	Наблюдаются едва заметные разводы, поверхность потускнела	Без изменений
Стойкость к воздействию переменных температур при t минус (40±2) °С до плюс (60±2) °С в течении (60 мин.)	Отсутствие изменения блеска, цвета, отслоения от поверхности и других дефектов	Без изменений
Прочность на истирание, кг/мкм	0,036	0,056
Прочность при ударе, кг*мм.	85	125
Адгезия, балл	2	1

### 3.5 Разработка нормативно технической документации

Одной из задач проведенной исследовательской работы является разработка нормативно-технической документации для защитных покрытий. В данной диссертационной работе предлагается улучшение защитных покрытий путем добавления в качестве наполнителей отходы промышленности. По результатам проведенных исследований разработан стандарт организации СТ ТОО - 200640009323-01-2023 «Полимерное защитное покрытие с добавкой микрокремнезема» (Приложение Д).

Стандартизация материалов для покрытий является важным инструментом для обеспечения качества и безопасности при эксплуатации в различных сферах экономики, в частности строительных материалов покрытий трехслойных панелей. Стандартизация материалов на основе эпоксидной смолы и отходов промышленности способствует улучшению конкурентоспособности защитных покрытий, увеличению ассортимента.

Стандарты и нормативы определяют требования к материалам, их маркировку, упаковку, транспортировку и хранение. Они также устанавливают методы испытаний и контроля, которые позволяют проверить соответствие материалов установленным требованиям.

Стандарт предъявляет требования, для полимерных композиционных покрытий с добавками микрокремнезема, приведены термины, технические требования к покрытиям, требования к материалам, к маркировке, упаковке, безопасности и охраны окружающей среды, правила приемки, методы испытаний, транспортирование и хранение продукции.

Основными показателями качества покрытий должны быть:

- химическая устойчивость;
- стойкость к воздействию переменных температур;
- прочность на истирание;
- адгезия;
- прочность на удар.

При необходимости устанавливают другие показатели:

1. Химическая устойчивость: при проверке пластины для испытаний с покрытием в соответствии с ГОСТ 9.403-80 не должно наблюдаться растрескивания или расслоения покрытия на подложке. При этом покрытие не должно отслаиваться и его внешний вид должен оставаться без изменений по сравнению с пластиной, которая не подвергалась воздействию агрессивных сред. Покрытие для испытаний подлежит одному из следующих испытаний на химическую устойчивость:

- а) устойчивость к воздействию 25% раствора  $H_2SO_4$  25% в течении 24 ч.;
- б) устойчивость к воздействию 25% раствора  $NaOH$  в течении 24 ч.;
- в) устойчивость к воздействию бензина или минерального масла в течении 24 ч.

2. Стойкость к воздействию переменных температур: при проверке пластины для испытаний с покрытием в соответствии с ГОСТ 27037-86 не должно наблюдаться растрескивания или расслоения покрытия на подложке после воздействия переменных температур в диапазоне от  $-40^{\circ}C$  до  $+60^{\circ}C$  в течении 60 мин.

3. Прочность на истирание: при проверке пластины с покрытием для испытаний в соответствии с требованиями ГОСТ 20811-75 должно наблюдаться отсутствие истирания покрытия до металла подложки.

4. Адгезия: при проверке пластины для испытаний с покрытием в соответствии с требованиями ГОСТ 15140-78 показатель адгезии должен соответствовать классификации 1.

5. Прочность на удар: отсутствие признаков расслоения и растрескивания в соответствии требованиями ГОСТ 4765.

Покрытие должно соответствовать требованиям, указанным в таблице 21.

Таблица 21 – Требования к показателям качества покрытий

Наименование показателя	Метод испытания/ стандарт	Значение
Внешний вид	ГОСТ 9.407—84	Отсутствие вздутий, царапин глубиной до подложки.
Толщина	СТ РК ГОСТ Р 51694-2007	Для истинной поверхности: в пределах, указанных производителем и не менее 18-60 мкм.
Стойкость к статистическому воздействию при T (20±2)°C 24 часа в 25% растворе H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ГОСТ 9.403—80	Отсутствие пористости и отслаивания покрытия. Отсутствие признаков коррозии на металлической подложке.
Стойкость к статистическому воздействию при T (20±2)°C 24 часа в 25% растворе NaOH	ГОСТ 9.403—80	Отсутствие пористости и отслаивания покрытия. Отсутствие признаков коррозии на металлической подложке.
Стойкость к статистическому воздействию при T (20±2)°C 24 часа в бензине	ГОСТ 9.403—80	Отсутствие пористости и отслаивания покрытия. Отсутствие признаков коррозии на металлической подложке.
Стойкость к воздействию переменных температур при t минус (40±2)°C до плюс (60±2)°C в течении (60 мин.)	ГОСТ 27037-86	Отсутствие изменения блеска, цвета, отслоения от поверхности и других дефектов
Прочность на истирание	ГОСТ 20811-75	Отсутствие истирания до металла подложки.
Прочность на удар	ГОСТ 4765	Не менее 125 кг/мм Отсутствие признаков расслоения и растрескивания
Адгезия, балл	ГОСТ15140-78	1

Получен патент на полезную модель Республики Казахстан (Приложение Б).

### Выводы к разделу

Было изучено влияние промышленных отходов (микрокремнезема и микросфер), добавленных в различных объемных долях в эпоксидную смолу на эксплуатационные показатели покрытий. На основе экспериментальных данных сформулированы следующие основные выводы:

1. Результаты исследований покрытий на стойкость к температурным перепадам показали, что изменений внешнего вида при осмотре образцов эпоксидной смолы с различным массовым содержанием микросфер и микрокремнезема после воздействия переменных температур не наблюдается: покрытие на подложке ровное, без отслоений от подложки и видимых

дефектов, трещин. При этом количество наполнителя от 2 масс.% до 10 масс.% несущественно отражается на устойчивости к воздействию переменных температур. Введение 2 масс.% микрокремнезема в состав эпоксидной смолы ЭД-20 позволяет увеличить прочность композиционного покрытия к истиранию в 1,07-1,55 раза. Прочность при ударе композиционного покрытия с добавкой 2 масс.% микрокремнезема имеет максимальное значение и составляет 125 кг/см, что на 32% больше прочности при ударе штатного (контрольного) покрытия. Адгезия композиционного материала с добавлением 2 масс.% микрокремнезема к защищаемому металлу показала наилучший результат.

2. Количество наполнителя 2-10 масс.% микросфер не оказало существенного влияния на стойкость к переменным температурам. Образцы с добавлением 5 масс.% микросфер оказались наиболее стойкими к истиранию. Прочность при ударе композиционного покрытия с добавкой микросфер имеет максимальное значение при добавке 5 масс.% и составляет 130 кг/см, что на 34,6% больше прочности при ударе штатного (контрольного) покрытия. Адгезия композиционного материала с добавками 5 масс.% микросфер с защищаемым металлом выше на 1-2 балла, чем сцепление штатного (контрольного) и других композиционных материалов с добавками 2, 10, 15 масс.%.

3. Введение микрокремнезема от 2 до 5% влияет на химическую устойчивость покрытий. Выявлено положительное влияние введения 2% микрокремнезема в полимерное покрытие, которое способствует снижению отслаивания по краям не более чем на 10 мм. Сцепление покрытия с металлом не снижается. Увеличение массовой доли микрокремнезема более 15% приводит к обратному эффекту.

Полученные результаты показали, что образцы с добавлением 10 масс.% микросфер были более устойчивы к 25%-й кислоте и щелочи, а также к бензину. Толщина покрытия не уменьшилась после воздействия агрессивных сред.

По результатам проведённых исследований установлена перспективность использования в качестве наполнителя добавки микрокремнезема и микросфер. Разработан стандарт организации.

Таким образом, можно сделать вывод, что применение микрокремнезема и микросфер в качестве наполнителя в композиционных покрытиях на основе эпоксидной смолы очень эффективно как с точки зрения повышения физико-механических и защитных свойств, так и удешевления стоимости готовой продукции и его негативного воздействия на окружающую среду.

## **4 НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТРЕБОВАНИЙ К ПОКАЗАТЕЛЯМ КАЧЕСТВА АНТИКОРРОЗИОННЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

### **4.1 Обоснование применения шлаков для получения эмалей**

В современной технике наряду с жаростойкими материалами большое внимание уделяется покрытиям, которые эффективно защищают металлы и сплавы от высокотемпературной коррозии в агрессивных средах (горячие газы, расплавы). В качестве таких покрытий используются как металлы, так и неметаллы (кремний, бор), оксиды, композиции на основе оксидов, силикаты, эмали, ситаллы, керметы (керамико-металлические композиции).

Наиболее распространены эмалевые покрытия, применяемые для защиты черных металлов, алюминия и его сплавов. Это обусловлено простотой их получения, высокой химической стойкостью и относительно невысокой стоимостью. Другие защитные покрытия не конкурируют по объемам производства с эмалевыми покрытиями, однако они определяют уровень технического прогресса в той или иной отрасли промышленности, техники. Широкое применение в последние годы нашли ситалловые покрытия, которые отличаются от эмалей большей прочностью, повышенной твердостью, устойчивостью к истиранию, температурным перепадам.

Ситалловые покрытия представляют собой композиции, содержащие оксиды лития, титана, циркония, фосфора, сульфид железа и др. Процесс получения таких покрытий заключается в обжиге наносимых композиций при температуре 800–900<sup>0</sup>С и затем выдержке при более низких температурах 550–750<sup>0</sup>С (для формирования структуры ситалла). Ведущая роль в получении жаростойких и тугоплавких защитных покрытий отводится кремнию и алюминию. Получают разнообразные по свойствам покрытия из композиций: Si-Cr, Si-B, Si-Al, Si-Al-Cr, Si-Ti-Cr, Si-Cr-Ni, Si-B-Cr, Al-Ni, Al-Cr и др. Покрытия такого типа получают методом диффузионного насыщения при высоких температурах в металлических расплавах, расплавах солей, порошковых смесях, газовых средах. В современной технике в качестве жаростойких защитных покрытий широко применяются керметы: Ni-MgO, Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-TiO<sub>2</sub>, Cr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr-ZrO<sub>2</sub>, Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-SiO<sub>2</sub> и др. Они очень устойчивы к окислению при высоких температурах [131].

Развитие производства черных и цветных металлов привело к значительному накоплению различных видов отходов, образующихся в процессе производства, добычи и обогащения полезных ископаемых. Отходы загрязняют окружающую среду и вместе с тем, представляют собой ценное минеральное сырье.

Металлургические шлаки содержат легкоплавкие силикатные материалы, которые получают в виде отходов при выплавке металлов из руд. Они образуются в виде расплава различных окислов в процессе выплавки, рафинирования и переплавки металлов и их сплавов. Получаемое количество

шлака на 1т выплавляемого металла составляет при доменном процессе до 80 кг [132].

Проблемы утилизации и полезного использования шлаков, зол, вскрышных пород в Казахстане стоят особенно остро в связи с неразработанностью подходов к стандартизации отходов и нестабильностью составов вторичного сырья. Уровень переработки всех металлургических шлаков от доменных до ферросплавных в Европе, например, составляет в среднем около 87%. В развитых странах нормативно-технические документы позволяют не только использовать металлургические шлаки для изготовления, но и формируют рынок продажи шлаков в качестве сырья. Решение вопросов менеджмента отходами разработки стандартов в области переработки отходов невозможно без научно-обоснованных решений об использовании их в той или иной области.

В настоящее время шлаки находят применение при производстве экзотермических шлакообразующих смесей, для футеровки шламопроводов, флюсующих добавок, при строительстве дорог, гидротехническом сооружении, производстве строительных материалов и других отраслях промышленности.

Одним из направлений работ по утилизации шлаков является их применение в качестве главной основы минерального сырья, используемого для получения стекол и шлакоситаллов [133]. Повторное использование шлаков приведет к улучшению качественных характеристик защитных покрытий, а также к экологически безопасному [134] и более эффективному обращению с этими отходами и сохранению окружающей среды [135]. Использование в качестве основной кристаллической фазы, доменного и металлургических шлаков, свидетельствует о значительном повышении механических свойств композиционных материалов [136].

Замена традиционных сырьевых материалов дешёвыми отходами металлургической промышленности может обеспечить снижение расходов для получения покрытий и стеклокристаллических материалов, а также решить некоторые экологические вопросы.

В связи с этим в применение металлургических шлаков, содержащих большое количество силикатных материалов, для получения эмалей является перспективным.

Силикатные эмали должны соответствовать требованиям ГОСТ 24405-80 «Эмали силикатные. Технические условия» [137].

Эксперименты предусматривали исследование свойств стеклокристаллических материалов для покрытий металлических конструкций с использованием отходов черной металлургии, в частности чугунного шлака, смеси сталеплавильного шлака с пылью электрофильтров, которые содержат большое количество силикатов.

## 4.2 Исследование свойств стеклокристаллических материалов для покрытий металлических конструкций

Стеклокристаллические материалы получают кристаллизацией стекла или каменного расплава соответствующего химического состава. Их разделяют на материалы с преобладанием стекловидной фазы или кристаллической фазы.

Известным эффективным способом защиты металлов и сплавов от высокотемпературной коррозии является применение жаростойких стеклокристаллических покрытий с ситалловой структурой, опыт применения которых доказал их явные преимущества по сравнению со стеклоэмалевыми покрытиями [138].

Стеклокристаллические покрытия обладают химической инертностью, высокой термостойкостью и превосходными механическими свойствами, как царапины, удар по сравнению с другими материалами покрытия. Кроме придания необходимых функциональных свойств, таких как тепло, истирание и коррозионная стойкость для удовлетворения конкретных требований конечного использования, стеклокристаллические покрытия в целом также обеспечивают хорошую адгезию, бездефектную поверхность и огнеупорность [139]. Таким образом, стеклокристаллические покрытия – это не только новое поколение покрытий, но также разносторонние инженерные материалы, которые увеличивают срок службы различных типов металлических подложек. Они имеют потенциальный и перспективный рынок и вероятно, что они могут значительно заменять промышленные методы окраски [140].

Применение в покрытиях стеклокристаллических материалов (ситаллов) оказалось особенно эффективным, так как удалось повысить жаростойкость и защитные свойства при высоких температурах практически без ухудшения важнейших технологических свойств (смачивающей способности, укрывистости, растекания), а также сохранить достаточно низкую температуру начала размягчения, т.е. защитные свойства при невысоких температурах [141].

Внимание привлекает изучение физико-механических свойств и микроструктуры сталеплавильного шлака с целью возможности применения его в роли композита при производстве строительных материалов и возможности получать стеклокристаллические материалы с заданными свойствами [142].

Многочисленные исследования ученых различных стран, связанные с изучением возможности использования металлургических шлаков для производства высокотемпературных композиционных материалов, содержат противоречивые результаты. Поэтому были поставлены эксперименты с использованием металлургических чугуновых шлаков, смеси шлаков и пыли электрофильтров для получения стеклокристаллических материалов [143].

Химический состав исходных материалов явился основой для планирования составов смесей. Минералогический состав шлаков и смесей представлен в основном силикатными, железосодержащими минералами, что создает предпосылки для синтеза стеклокристаллических материалов.

С помощью рентгенофлуоресцентного анализа были определены химические составы сталеплавильного, чугунного и смеси шлаков с пылью электрофильтров. В таблицах 22 и 23 приведены химические составы использованных отходов.

Таблица 22 - Химический состав чугунного шлака

Элементы	Чугунный шлак
SiO <sub>2</sub>	47,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,32
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,11
TiO <sub>2</sub>	0,10
CaO	21,12
MgO	2,55
SO <sub>3</sub>	0,65
n.n.n.	2,63
Na <sub>2</sub> O	0,37
K <sub>2</sub> O	0,39
∑	97,27

Основными компонентами шлака являются оксиды кремния, кальция, магния, алюминия и титана Рентгеновский анализ показал наличие в отходах, гематита кристобалита, железистых соединений.

Таблица 23 – Химический состав сталеплавильного шлака + пыль электрофильтров

Элементы	Сталеплавильный шлак + пыль электрофильтров
SiO <sub>2</sub>	57,48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,73
TiO <sub>2</sub>	0,33
CaO	1,53
MgO	0,47
SO <sub>3</sub>	0,14
n.n.n.	2,93
Na <sub>2</sub> O	1
K <sub>2</sub> O	0,46
∑	100,26

В таблице 24 приведен химический состав сталеплавильных шлаков.

Таблица 24 – Химический состав сталеплавильных шлаков

Химический состав, мас %							
SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
50,2	20,2	-	1,45	4,10	20,61	3,45	-
10,2	12,27	4,50	40,6	8,12	13,64	6,73	1,02

Для изучения фазового состава шлаков применялся электронно-микроскопический и рентгенофазовый анализ. В результате выявлены основные минералы, содержащиеся в шлаке 1: стекловидная фаза, минералы  $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}\cdot\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ . Шлак 2 содержит  $\text{CaO}$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ;  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ;  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ;  $2\text{Mn}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  [144]. На рисунках 41, 42 показана микроструктура использованных шлаков, где видны основные минералы шлака, обожженного при  $T=1000^\circ\text{C}$ .



Рисунок 41 – Микрофотография обожженного при  $T=1000^\circ\text{C}$  основного мартеновского шлака  $\times 280$



Рисунок 42 – Микроструктура конверторного шлака обожженного при  $T=1000^\circ\text{C}$

Согласно трехкомпонентной диаграмме был рассчитан состав в соответствии с химическим составом чугуновых шлаков, сталеплавильных шлаков и пыли электрофильтров. Сырьевые смеси рассчитывались по основным окислам, содержащимся в отходах и подшихтовывались кремнеземистым или кальциевым компонентом до получения состава,

соответствующего составу стекла. Основным сырьем для получения исходного стекла были чугунный шлак и кварцевый песок [145]. Для получения стеклокристаллов в шихту добавляли 1, 1,5, 2%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Смеси перемешивали, помещали в корундовые тигли и плавил в лабораторной печи при температурах 1200-1400°C в течение 3 часов. В таблице 25 приведены оптимальные составы стекол, соответствующие низким температурам плавления и кристаллизации.

Теоретический расчет и экспериментальные данные позволили выделить пять оптимальных составов, приведенных в таблице 25.

Таблица 25 – Составы стекол

Вещественный состав стекол, %	65% чугунный шлак + 33,5% кварцевый песок+1,5 $\text{Cr}_2\text{O}_3$
	70% чугунный шлак + 28,5% кварцевый песок+1,5 $\text{Cr}_2\text{O}_3$
	72% чугунный шлак + 26,5% кварцевый песок+1,5 $\text{Cr}_2\text{O}_3$
	72% чугунный шлак + 26,5% кварцевый песок+2 $\text{Cr}_2\text{O}_3$
	65% шлак и пыль электрофильтров + 32% туф+2% $\text{Cr}_2\text{O}_3$
	70% шлак и пыль электрофильтров + 27% туф+2% $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Стекла варили в лабораторной печи. Температура варки соответствовала температуре эвтектики в трехкомпонентной диаграмме составов ( $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ ). Наиболее легкоплавкие стекла получились при использовании чугунных шлаков. При использовании чугунных шлаков смеси варили при  $T$  1200-1350°C. Полученные стекла резко охлаждались, затем подвергались температурной обработке при температуре 700-800°C в течение 3-х часов. При проведении экспериментов было отмечено, что при температуре 1200°C уже получались стекла. После термической обработки образцы подвергали петрографическим исследованиям. Структура закристаллизованных стекол изучался рентгеновским методом и с помощью электронной микроскопии. Методом Виккерса на приборе ПМТ определялась микротвердость образцов. [146].

Были изучены кристаллические свойства стекол, определен режим термообработки для получения стеклокристаллов желаемой структуры и состава.

На рисунках 43, 44 представлены фотографии закристаллизованных стекол на основе шлака. Стекла варили при  $T$ -1000°C, температура кристаллизации 800°C. На рисунке 43 отчетливо видны темные кристаллы магнетита ( $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) в форме октаэдров ( $d = 2,54; 2,09; 2,99$ ), кристаллы  $\alpha$ -тридимита, окрашенные в белый цвет ( $d = 4,34; 4,12; 3,73$ ).

магнетит

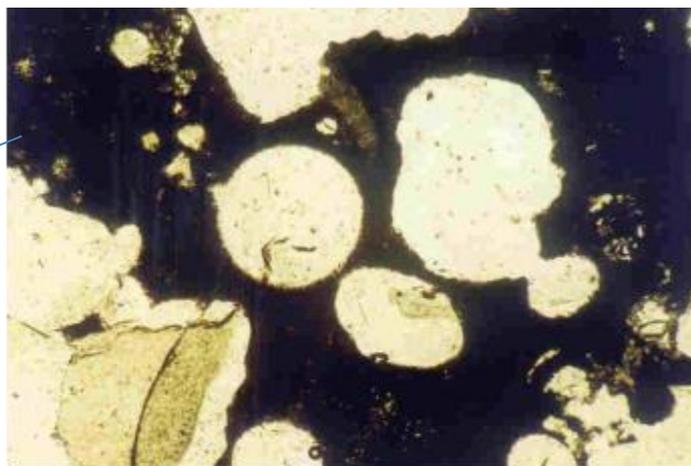


Рисунок 43 – Структура закристаллизованных стекол на основе сталеплавильных шлаков

магнетит

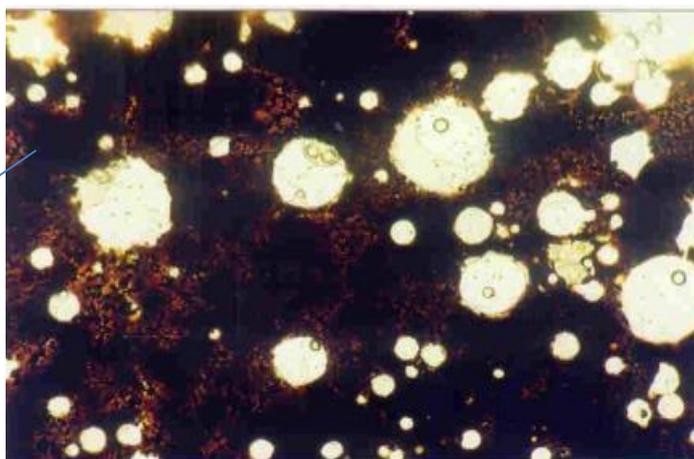
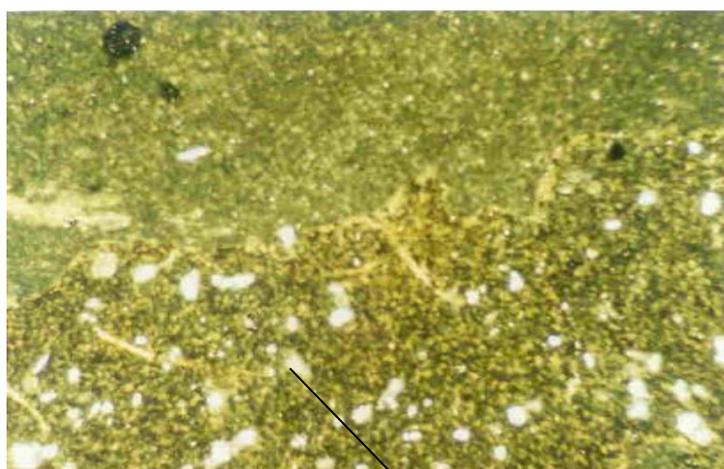


Рисунок 44 – Структура закристаллизованных стекол на основе сталеплавильных шлаков и 2% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



α тридимид

Рисунок 45 – Кристаллизация стекла на основе чугунного шлака

При кристаллизации стекол на основе чугунного шлака (рисунок 45) получены кристаллы диопсида ( $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ) призмы часто двойниковые, ( $d= 2,98; 2,523; 1,744; 1,616; 1,418$ ). Рентгенографический анализ выявил также наличие шпинели  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $d = 2,41; 1,41; 2,01$ ).

Из смеси шлаков и пыли электрофильтров получены стеклокристаллические материалы, основными минералами в которых являются: шпинель (октаэдры белого цвета) – рисунки (46, 47); соединения железа гематит -  $2\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ( $d = 2,69; 2,51; 1,69$ ), геденбергит –  $\text{FeO}\cdot\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$  ( $d=2,98; 2,23; 2,94$ ). Рентгеновский анализ выявил также следы авгита –  $\text{Ca}[\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+}(\text{Si}, \text{Al})_2 \text{O}_6]$  ( $d = 1,41; 1,32; 1,07$ ).

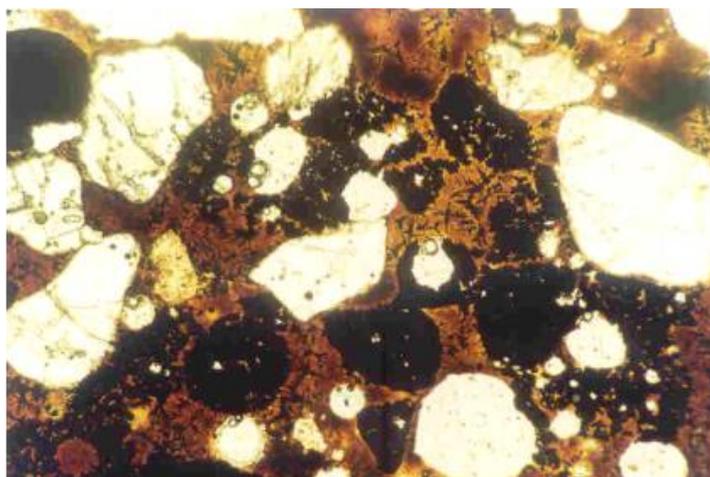


Рисунок 46 – Структура закристаллизованных стекол на основе шлаков и пыли

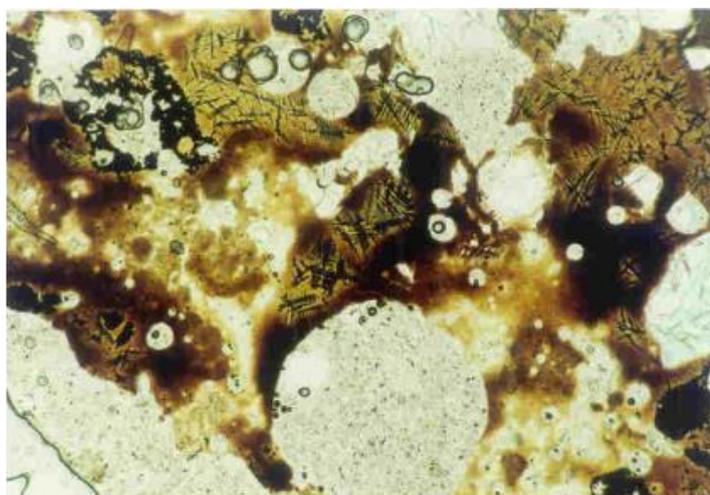


Рисунок 47 – Структура закристаллизованных стекол на основе шлаков и пыли с добавкой 2%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Структура стеклокристаллических материалов на основе смеси шлаков и пыли электрофильтров с добавкой 2%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  рисунок 47 отличается от структуры образцов без добавки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и является более мелкозернистой рисунок 45. Хром находящийся в шлаках оказывает легирующее действие и снижает температуру плавления и влияет на образование

мелкокристаллической структуры, что является залогом высокой прочности и твердости образцов.

Огромное значение в процессе кристаллизации имеет ликвация, которая при определенных благоприятных условиях интенсифицирует процесс кристаллизации [147-150].

В процессе термообработки наблюдалось расслоение (рисунок 48). Вероятно, ликвация оказывает положительное влияние на процесс зарождения кристаллов [151, 152] и объемную кристаллизацию, что видно на рисунке 49.

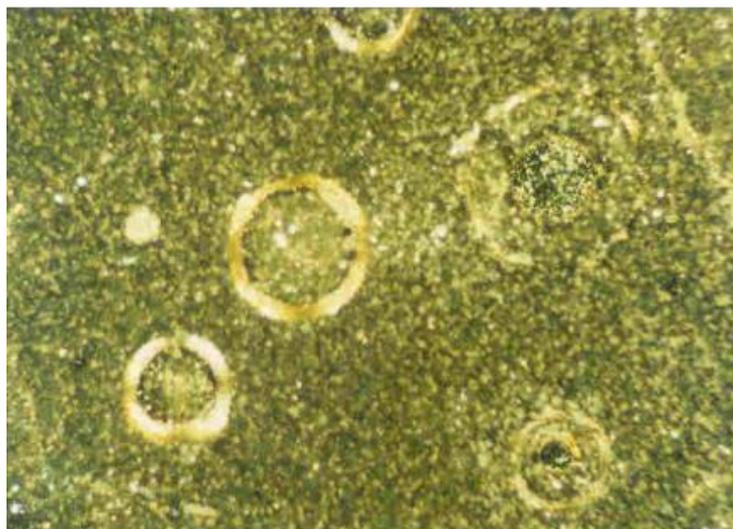


Рисунок 48 – Микроликвация стекол, x280

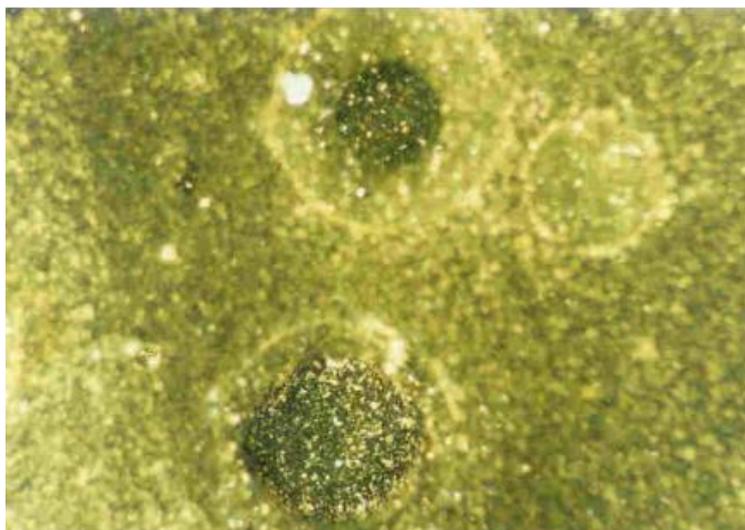


Рисунок 49 – Зарождение кристаллов в стеклах

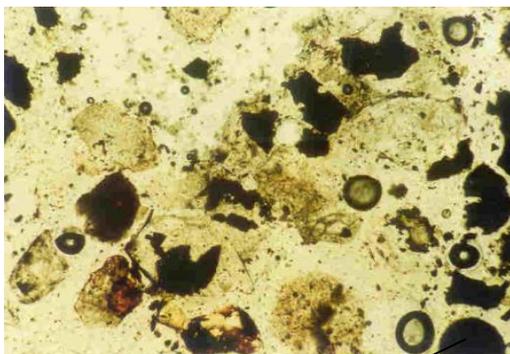
Строительные эмалевые краски должны обладать определенной твердостью, атмосферостойкостью, хорошим внешним видом, способностью высыхать при обычной температуре [153].

Результаты определения микротвердости оптимальных составов материалов приведены в таблице 26.

Таблица 26 – Свойства стеклокристаллических материалов на основе металлургических шлаков

Вещественный состав стекол, %	Температура плавления, °С	Температура кристаллизации, °С	Микротвердость кг/мм <sup>2</sup>
65% чугунный шлак + 33,5% кварцевый песок + 1,5 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1270	750	585 · 10 <sup>-6</sup>
70% чугунный шлак + 28,5% кварцевый песок + 1,5 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1250	740	655 · 10 <sup>-6</sup>
72% чугунный шлак + 26,5% кварцевый песок + 1,5 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1250	740	565 · 10 <sup>-6</sup>
72% чугунный шлак + 26,5% кварцевый песок + 2Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1200	710	540 · 10 <sup>-6</sup>
65% шлак и пыль электрофильтров + 32% туф + 2% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1200	710	560 · 10 <sup>-6</sup>
70% шлак и пыль электрофильтров + 27% туф + 2% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1250	710	565 · 10 <sup>-6</sup>

Наиболее высокие результаты по микротвердости показал образец №2. В закристаллизованных образцах рисунках 50, 51, 52 выявлены кристаллы диопсида CaO · MgO · 2SiO<sub>2</sub> (d = 2,98; 2,52; 1,744; 1,1616; 1,418), авгита Ca (Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>), [[Si, Al]<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] (d =1,41; 1,32; 1,07).



железистые соединения

Рисунок 50 – Кристаллизация стекол на основе 70% сталеплавильных шлаков и пыли электрофильтров +27% туф+2% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, x280

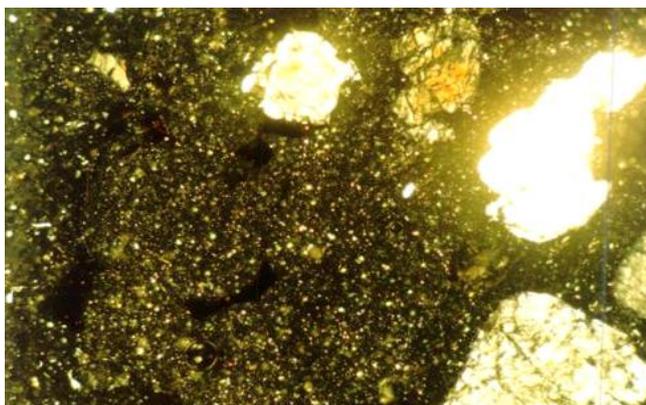


Рисунок 51 – Кристаллизация стекол 70% чугунный шлак+ 28,5% кварцевый песок+1,5 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, x 280

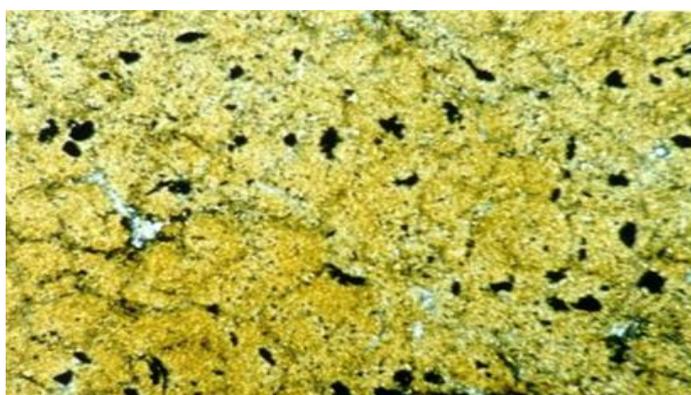


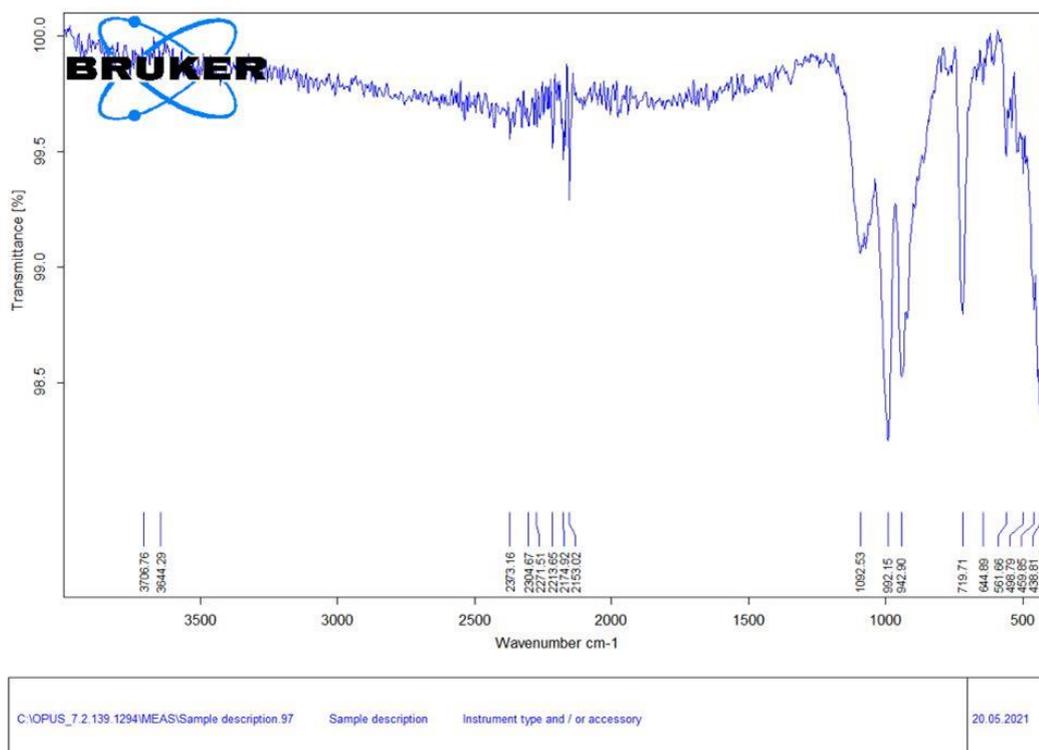
Рисунок 52 – Кристаллизация стекол при температуре 1200°C

Инфракрасные спектры регистрировались на ИК-спектрометре Nicolet iS10 4000,0 – 400,0 см<sup>-1</sup> (рисунок 53).



Рисунок 53 – ИК-спектральный анализ образцов

ИК-спектры образцов чугунного шлака + кварцевого песка + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показаны на рисунке 55.



Page 1/1

Рисунок 54 – ИК-спектр образца №2 чугунный шлак + 28,5% кварцевый песок + 1,5 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Спектр FTIR показал пики при 992, 942 и 712 см<sup>-1</sup> (растяжение–Si-O). На данный момент данные показывают такие закономерности, как сдвиг в полосе Si-O (от 712 до 992 см<sup>-1</sup>) в сторону более высокого волнового числа с увеличением содержания кремнезема. Sowmya and Sankaranarayanan [154] провели аналогичное исследование в 2004 году. Пики между 900-1000 см<sup>-1</sup> отнесены к (–Si-O-Me), аналогичный результат 2015 году получил Arkles [155], а при 2118 см<sup>-1</sup> отнесен к (–область вестальных колебаний). Полосы между 400 и 440 см<sup>-1</sup> указывают на наличие металлов в стекле; они присущи структуре стекла. Оксиды металлов, содержащиеся в шлаке, входят в структуру стекла. Полосы от 1000 до 1200 см<sup>-1</sup> показывают степень полимеризации кремний-кислородного каркаса расплава. Чем выше перегрев расплава над ликвацией, тем меньше интенсивность и отношение интенсивности к полуширине на полувысоте [145, p. 726-731].

### Выводы к разделу

Таким образом, проведенные исследования выявили возможность синтеза стеклокристаллических материалов из 3-х видов отходов промышленности.

На основе сталеплавильного и чугунного шлаков получены пироксеновые стекла, что и было целью исследования. Все виды стекол легкоплавки, что, по нашему мнению, объясняется тем, что ионы железа деполимизируют структуру расплавов и стекол, снижают вязкость и температуру структурных

превращений, усиливают склонность расплавов к микроликвации, активно участвуют в зарождении кристаллов.

Проведенные исследования показали важную роль  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  особенно в образцах, содержащих чугуновый шлак, на основе которого получили наиболее легкоплавкие соединения.

В результате проведенных исследований определены температуры кристаллизации стекол оптимального состава. Поскольку, подшихтовка по основным оксидам осуществлялась природными минералами (кварцевый песок, известняк, кальцит), то определены составы и условия получения стеклокристаллов, приближенные к практическим условиям.

В общем случае, проведенные эксперименты показали возможность применения основных и кислых шлаков для получения стеклокристаллических материалов. Полученные композиции могут быть рекомендованы для получения износостойких материалов и покрытий [156, 157]. Стеклокристаллические покрытия, в соответствии с их составом, полученные на основе отходов промышленности, могут служить для защиты их от коррозии, окисления и износа при обычных и повышенных температурах. Износостойкие и химически стойкие ситаллы получают на основе стекол  $CaO-MgO-SiO_2$  (пироксеновые составы); инициаторы кристаллизации - фторид или оксид хрома. Отличаются высокой износостойкостью (истираемость  $0,001 \text{ г/см}^2$ ) и стойкостью в различных химических средах.

## 5 ОЖИДАЕМЫЙ ЭКОНОМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

Одним из принципов стандартизации является принцип экономичности, который заключается в обеспечении рационального использования всех видов ресурсов.

Утилизация промышленных отходов и вторичного сырья, в частности, при производстве металлического кремния и кремнийсодержащих сплавов, в состав которых входят пары кремнезема (микр кремнезем), а также микросфер, образующихся при сжигании определенных марок каменных углей на тепловых электростанциях, является основной задачей осуществления экологической политики и решает проблему их хранения и негативного воздействия на окружающую среду, с целью их повторного использования в полимерных композитах. Применение микр кремнезема или микросфер в качестве наполнителя в композиционных материалах на основе эпоксидных смол, способствует положительному воздействию на основные свойства смолы, а также дает возможность использовать композиционный материал в качестве покрытий для металлических конструкций.

Внедрение данных разработок, помимо решения определенных экологических проблем промышленных регионов, имеет и социальный эффект, так как организация нового производства приведет к созданию дополнительных рабочих мест. Следует, однако, отметить, что точную оценку экономического эффекта от промышленного внедрения разработанной технологии можно получить лишь на стадии проектирования, на которой предполагается проведение маркетингового исследования (спроса, предложений, сегментации рынка, цены, эластичности спроса, маркетинговой стратегии) формирование программы выпуска продукции, разработка сметно-финансовой документации и др.

Стадия предпроектного проектирования, к которой относятся научно-исследовательские работы, в том числе и данная разработка, характеризуется неопределенностью технологических параметров, транспортных издержек, невозможностью учета всех факторов реального производства, вследствие чего оценка экономической эффективности предлагаемых разработок может быть проведена на основе расчетов сравнительной экономической эффективности, критерием которой является минимум приведенных затрат.

То есть сравнивается базовый и проектный вариант и в качестве объекта экономического обоснования принимается тот, который обеспечивает меньшую себестоимость.

Поскольку технология получения композиционных материалов с наполнителями микр кремнезема или микросфер разработана впервые, то за базовый вариант для проведения расчетов по экономической эффективности принимаем материал без наполнителя, т.е. эпоксидный.

Ниже представлена калькуляция прямых производственных затрат на 4000 м<sup>2</sup> покрытия, полученного из эпоксидного материала – штатного (контрольного) и композиционных материалов с наполнителями

микрокремнезема или микросфер, которая складывается из стоимости сырья и вспомогательных материалов (таблица 27), расходов на оплату труда (таблица 28) и переменных накладных расходов.

Таблица 27 – Стоимость сырья и вспомогательных материалов на 4000 м<sup>2</sup> покрытия

Виды сырья	Единица измерения	Норма расхода на 1 м <sup>2</sup> , кг	Цена, тенге/кг	Стоимость, тыс. тенге
<b>Штатного (контрольного) покрытия</b>				
Эпоксидная смола ЭД-20 в комплекте с отвердителем	кг	2	4000	32000,00
Вспомогательные материалы для подготовки поверхности	кг	90	5	1800,00
Итого				33800,00
<b>Композиционного покрытия</b>				
Эпоксидная смола ЭД-20 в комплекте с отвердителем	кг	2	4000	32000,00
Микрокремнезем, микросферы	кг	0,1	120	48,00
Вспомогательные материалы для подготовки поверхности	кг	90	5	1800,00
Итого				33848,00

Таблица 28 – Расходы на содержание производственного, вспомогательного и административного персонала

Производственный участок	Количество	Среднемесячный заработок, тенге	Годовой фонд зарплаты, тенге
<b>Производственные рабочие</b>			
Аппаратчик	4	260 000	1248000
<b>Инженерно-технические работники</b>			
Мастер	1	300 000	3600000
Инженер	1	350 000	4200000
<b>Администрация</b>			
Маркетолог	1	300 000	3600000
Бухгалтер	1	300 000	3600000
Начальник участка	1	400 000	4800000
Итого			32280000

Переменные накладные расходы складываются из годовых затрат на электроэнергию, воду и канализацию. Годовые затраты на электроэнергию (Э/э) определяются по формуле (3):

$$\text{Э/э} = W \cdot N \cdot C, \quad (3)$$

где  $W$  – общее количество потребляемой электроэнергии в сутки кВт/час;

$N$  – количество рабочих дней оборудования, час;

$C$  – цена за кВт/час.

$$\text{Э/э} = 20 \cdot 1968 \cdot 32,2448 = 1269155,328 \text{ тенге}$$

Годовые производственно-бытовые затраты на воду и канализацию (при мощности производства 4000 м<sup>2</sup> в год) составят 835494 тенге.

При расчете были приняты следующие данные:

- социальный налог – 9,5% от фонда заработной платы;
- пенсионные отчисления – 10% от фонда заработной платы;
- налог на добавленную стоимость – 12%;
- налог на прибыль предприятия – 20%;
- амортизационные отчисления – 20% от объема инвестиций.

Оценка ожидаемого экономического эффекта приведена в таблице 29.

Таблица 29 – Оценка ожидаемого экономического эффекта

Наименование статей	Затраты	
	на штатный материал (тыс. тенге)	на композиционный материал (тыс. тенге)
1. Капитальные затраты:		
- технологическое оборудование	2000,00	2000,00
- строительно-монтажные работы	550,00	550,00
2. Производственные затраты:		
- заработная плата	32280,00	32280,00
- сырье и вспомогательные материалы	33800,00	33848,00
- энергозатраты	1269,155	1269,155
- вода и канализация	835,36	835,36
- амортизационные отчисления	510,00	510,00
- отчисления в различные фонды	61,2	61,2
- накладные расходы (услуги связи, транспортные издержки, текущий ремонт и др.)	255,00	255,00
ИТОГО	71560,715	71608,715
3. Мощность производства, м <sup>2</sup>	4000	4000
4. Себестоимость 1м <sup>2</sup> покрытия, тенге	17,89	17,90
5. Ожидаемый экономический эффект, тенге	48000	

Таким образом, исходя из упрощенного расчета ожидаемый экономический эффект составит очень маленькую сумму 48000 тенге в год при производстве 4000 м<sup>2</sup> покрытия из композиционных материалов с наполнителями микрокремнезема или микросфер. Следует отметить, что величина экономического эффекта при внедрении разработанных

композиционных материалов с наполнителями складывается не только из прибыли от реализации данных покрытий, но и, в гораздо большей степени, при их применении за счет увеличения срока службы трехслойных панелей.

При этом ожидаемый экономический эффект формируется за счет увеличения срока службы металлических конструкций, который определяется по формуле (4) [158]:

$$\mathcal{E} = Z_1/T_1 - Z_2/T_2, \quad (4)$$

где  $Z_1$  и  $Z_2$  – затраты на штатное покрытие и на новое композиционное покрытие соответственно;

$T_1$  и  $T_2$  – сроки службы металлических конструкций в месяцах до и после применения новой технологии соответственно.

Нормативный срок службы эпоксидного покрытия составляет 3-5 месяцев и определяется состоянием поверхности металлических конструкций. При использовании композиционного покрытия с наполнителями срок службы будет увеличен, и составит 6-10 месяцев.

Таким образом,  $\mathcal{E} = 71560,715/3 - 71608,715/6 = 11918,79$  тыс. тенге/год.

Таким образом, на 4000 м<sup>2</sup> покрытия из композиционного материала с наполнителями ожидаемый экономический эффект составит около 11918,79 тыс. тенге/год.

### **Выводы к разделу**

Из приведенного упрощенного экономического расчета можно сделать вывод, что в случае нанесения покрытия из композиционного материала с наполнителем для трехслойных панелей основная экономия образуется за счет продления срока службы конструкций. При использовании композиционного покрытия с наполнителями срок службы будет увеличен в 1-2 раза. Кроме этого, применение наполнителей – микрокремнезема или микросфер в композиционных материалах, создает собственную сырьевую базу за счет применения отходов промышленности казахстанских предприятий, что в свою очередь существенно оказывает благоприятное воздействие на окружающую среду.

Таким образом, предлагаемое решение имеет экономическую эффективность. Акт внедрения на предприятии приведен в (Приложении А).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования в диссертационной работе позволили сделать следующие **выводы**:

1. В результате проведенного литературного обзора выявлено современное состояние научно-технических проблем по химической и коррозионной стойкости защитных покрытий металлических конструкций (трехслойных панелей).

2. Изучена нормативно-техническая документация.

3. Изучены свойства микро и нанодисперсий – отходов промышленности: микрокремнезема, микросфер.

4. Разработаны оптимальные составы композиционных покрытий на основе эпоксидной смолы и микро и нанодисперсий отходов промышленности.

5. Выявлено, что введение 2 масс.% микрокремнезема в состав эпоксидной смолы ЭД-20 позволяет увеличить прочность композиционного покрытия к истиранию в 1,07-1,55 раза. Прочность при ударе композиционного покрытия с добавкой 2 масс.% микрокремнезема имеет максимальное значение и составляет 125 кг/см, что на 32% больше прочности при ударе штатного (контрольного) покрытия. Адгезия композиционного материала с добавлением 2 масс.% микрокремнезема к защищаемому металлу показала наилучший результат. Количество наполнителя 2-10 масс.% не оказало существенного влияния на стойкость к переменным температурам.

Образцы с добавлением 5 масс.% микросфер оказались наиболее стойкими к истиранию. Прочность при ударе композиционного покрытия с добавкой микросфер имеет максимальное значение при добавке 5 масс.% и составляет 130 кг/см, что на 34,6% больше прочности при ударе (контрольного) покрытия. Адгезия композиционного материала с добавками 5 масс.% микросфер с защищаемым металлом выше на 1-2 балла, чем сцепление штатного (контрольного) и других композиционных материалов с добавками 2, 10, 15 масс.%.

6. Выявлено, что добавки микрокремнезема и микросфер оказывают значительное влияние на химическую устойчивость покрытий. Введение микрокремнезема от 2 до 5% влияет на химическую устойчивость покрытий. Выявлено положительное влияние введения 2% микрокремнезема в полимерное покрытие, которое способствует снижению отслаивания по краям не более чем на 10 мм. Сцепление покрытия с металлом не снижается. Увеличение массовой доли микрокремнезема более 15% приводит к обратному эффекту. Полученные результаты показали, что образцы с добавлением 10 масс.% микросфер были более устойчивы к 25%-ной кислоте и щелочи, а также к бензину. Толщина покрытия не уменьшилась после воздействия агрессивных сред.

7. Проведена оценка уровня качества новых полимерных покрытий с нано- микро-дисперсиями. Разработан стандарт организации СТ ТОО - 200640009323-01-2023 «Полимерное защитное покрытие с добавкой

микрокремнезема». Результаты диссертационной работы внедрены в производство ТОО «Научно-экологическая организация» и в учебный процесс кафедры «Стандартизация, метрология и сертификация». Используется при проведении занятий на казахском и русском языках по дисциплине «Аккредитация в области подтверждения соответствия» (бакалавриат, магистратура по направлению подготовки «Стандартизация, сертификация и метрология»). Получен патент на полезную модель РК «Эпоксидная композиция для защитного покрытия» №8520 от 13.10.2023.

8. Разработаны составы эмалей на основе сталеплавильного и чугунного шлаков. Отмечено, что добавка оксида хрома оказывает влияние на температуру плавления стекол. Наилучшие результаты по микротвердости получены при использовании 70% чугунный шлак + 28,5% кварцевый песок + 1,5 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

9. Выполнен расчет экономической эффективности от внедрения в производство новых композиционных покрытий. Ожидаемый экономический эффект составил очень маленькую сумму 48000 тенге в год при производстве 4000 м<sup>2</sup> покрытия из композиционных материалов с наполнителями микрокремнезема или микросфер. Величина экономического эффекта при внедрении разработанных композиционных материалов с наполнителями складывается не только из прибыли от реализации данных покрытий, но и, в гораздо большей степени, при их применении за счет увеличения срока службы и количества ремонтов металлических трехслойных панелей. При использовании композиционного покрытия с наполнителями срок службы будет увеличен, и составит 6-10 месяцев. Таким образом, на 4000 м<sup>2</sup> покрытия из композиционного материала с наполнителями ожидаемый экономический эффект составит около 11918,79 тыс.тенге/год.

10. Стандартизация новых защитных покрытий с добавкой промышленных отходов обеспечат экономию сырьевых ресурсов, позволят решить вопросы хранения и утилизации отходов производства, будет способствовать коммерциализации результатов диссертационной работы.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Президент Республики Казахстан Н.А. Назарбаев. Стратегия "Казахстан-2050": новый политический курс состоявшегося государства: послание народу Казахстана // <https://adilet.zan.kz/rus/docs>. 17.07.2023.
- 2 Указ Президента Республики Казахстан. О Концепции перехода Республики Казахстан к устойчивому развитию на 2007-2024 годы: утв. 15 ноября 2006 года, №216 // [https://adilet.zan.kz/rus/docs/T060000216\\_](https://adilet.zan.kz/rus/docs/T060000216_). 17.07.2023.
- 3 Постановление Правительства Республики Казахстан. Об утверждении Концепции развития агропромышленного комплекса Республики Казахстан на 2021-2030 годы: утв. 30 декабря 2021 года, №960 // <https://adilet.zan>. 17.07.2023.
- 4 Ниязбекова Р.К., Серекпаева М.А. К вопросу об улучшении качества защитных покрытий трехслойных панелей // Актуальные научные исследования в современном мире. – 2019. – №7(51), ч. 1. – С. 86-89.
- 5 Кобзев Д.О. Разработка сэндвич-панелей с использованием базальтопластика // Тенденции развития современного естествознания и технических наук: сб. науч. тр. – Белгород, 2017. – С. 92-95.
- 6 Saraswati T.E., Nugroho K., Anwar M. An Anticorrosion Coating from Ball-milled Wood Charcoal and Titanium Dioxide using a Flame Spray Method // *International Journal of Technology*. – 2018. – Vol. 9(5). – P. 983-992.
- 7 Гаврилин А.В., Сагитова Г.Ф. Получение состава композиции для защиты от коррозии нефтепромыслового оборудования // Вестник науки Южного Казахстана. – 2019. – №1(5). – С. 80-84.
- 8 ГОСТ 9.008-2021. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Термины и определения. – Введ. 2022-06-01. – М.: ФГБУ «РОТ», 2021. – 28 с.
- 9 Taylor S.R. Coatings for Corrosion Protection: An Overview // In book: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*. – Amsterdam, 2001. – P. 1259-1263.
- 10 Li X., Zhang D., Liu Z. et al. Materials science: share corrosion data // *Nature*. – 2015. – Vol. 527. – P. 441-442.
- 11 Sørensen P.A., Kiil S., Dam-Johansen K. et al. Anticorrosive coatings: a review // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2009. – Vol. 6, Issue 2. – P. 135-176.
- 12 Hou B., Li X., Ma X. et al. The cost of corrosion in China // *NPJ Materials Degradation*. – 2017. – Vol. 14. – P. 1-10.
- 13 Koch G., Varney J., Neil T.O.M.M.G. et al. *International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study*. – Houston, 2016. – 216 p.
- 14 Koch G.H., Brongers M.P., Thompson N.G. et al. *Corrosion Costs and Preventative Strategies in the United States*. – Houston, 2002. – 12 p.
- 15 Klavzar A., Chirolì M., Jung A. et al. Protective Performance of Hybrid Metal Foams as MMOD // *Procedia Engineering*. – 2015. – Vol. 103. – P. 294-301.

16 Ковалева Е.Г., Радоуцкий В.Ю. Эпоксидные полимеры в строительстве: проблемы и перспектив // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2011. – №2. – С. 39-42.

17 Сақыбаев Б.А. Получение антикоррозионных покрытий на основе полимеров и хлопковых гудронов для магистральных нефтепроводов: дис. ... док. PhD. – Шымкент, 2019. – 131 с.

18 Галимова Н.Я. и др. Разработка технологии и оборудования для нанесения полимерных порошковых покрытий электростатико-термогазодинамическим способом // Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. – 2010. – №1. – С. 44-47.

19 Pourhashem S., Saba F., Duan J. et al. Polymer/Inorganic nanocomposite coatings with superior corrosion protection performance: A review // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2020. – Vol. 88, Issue 25. – P. 29-57.

20 Lin K.F. Paints, varnishes, and related products // In book: Bailey's industrial oil and fat products. – Hoboken, 2005. – P. 687-691.

21 Tamboura M., Mikhailova A.M., Jia M. Q. Development of heat-resistant anticorrosion urethane siloxane paints // Journal of Coatings Technology and Research. – 2013. – Vol. 10, Issue 3. – P. 381-396.

22 De Belie N., Sonck B., Braam C.R. et al. Durability of Building Materials and Components in the Agricultural Environment, Part II: Metal Structures // Journal of Agricultural Engineering Research. – 2000. – Vol. 75, Issue 4. – P. 333-347.

23 Ниязбекова Р.К., Сердалина Д.Е, Серекпаева М.А. EL-Sayed Negim Развитие теории и практики антикоррозионных покрытий // Proc. internat. scient. conf. "Technical and Natural Sciences". – СПб., 2019). – С. 57-61.

24 ISO 12944-5:2019. Материалы лакокрасочные. Защита стальных конструкций от коррозии при помощи лакокрасочных систем. Часть 5. Защитные лакокрасочные системы. – Введ. 2022-03-01. – М., 2019. – 30 с.

25 Нган Н.В. Разработка композиционных материалов на основе эпоксисодержащих олигомеров с повышенной химической и биологической стойкостью: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.06. – М., 2019. – 152 с.

26 Weiss K.D. Paint and Coatings: A Mature Industry in Transition // Prog. Polym. Sci. – 1997. – Vol. 22. – P. 203-245.

27 Pat. 5300336 USA. High performance coating / Wong D., Holub J., Mordarski J.G.; publ. 05.04.94, Bul. №959970. – 2 p.

28 Pat. 4283513 US. Siloxane-modified epoxy resin composition / Mikami R.; publ. 11.08.81. – 6 p.

29 Yeh J.M., Huang H.Y. et al. Siloxane-modified epoxy resin– clay nanocomposite coatings with advanced anticorrosive properties prepared by a solution dispersion approach // Surf. Coat. Technol. – 2006. – Vol. 200. – P. 2753-2760.

30 Huang K.Y., Weng C.J., Lin S.Y. et al. Preparation and anticorrosive properties of hybrid coatings based on epoxy–silica hybrid materials // J. Appl. Polym. Sci. – 2009. – Vol. 112. – P. 1933-1940.

31 Qian M., Soutar A.M., Tan X.H. et al. Two part epoxy-siloxane hybrid corrosion protection coatings for carbon steel // *Thin Solid. Films.* – 2009. – Vol. 517. – P. 5237-5240.

32 Hu C., Xu G., Shen X. et al. The epoxy-siloxane/Al composite coating with low infrared emissivity for high temperature applications // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – Vol. 256. – P. 3459-3463.

33 Selvaraj R., Selvaraj M., Iyer S.V.K. Studies on the evaluation of the performance of organic coatings used for the prevention of corrosion of steel rebars in concrete structures // *Prog. Org. Coat.* – 2009. – Vol. 64. – P. 454-459.

34 Aggarwal L.K., Thapliyal P.C., Karade S.R. Anticorrosive properties of the epoxy-cardanol resin based paints // *Progress in Organic Coatings.* – 2007. – Vol. 59, Issue 1. – P. 76-80.

35 Ветохин С.Ю. Стандартное решение // *Композитный мир.* – 2012. – №1(40). – С. 70-72.

36 Шершак П.В. Особенности национальной стандартизации методов испытаний полимерных композиционных материалов // *ВИАМ.* – 2019. – №2(74). – С. 76-88.

37 ГОСТ 9.302-88 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. – Введ. 1990-01-01. – М., 2001. – 41 с.

38 ГОСТ 9.602-2016 Единая система защиты от коррозии и старения. Сооружения подземные. Общие требования к защите от коррозии. – Введ. 2017-06-01. – М.: Стандартинформ, 2016. – 93 с.

39 Мухамбетов Г.М., Бегайдаров Ж.А., Аймагамбетова Р.Ж. и др. Анализ нормативно-технической документации для полимерных материалов с применением микро и нано-дисперсий // *Наука XXI века - эпоха трансформации (Сейфуллинские чтения – 18(2))*: матер. конф. – Астана, 2022. – С. 100-104.

40 СТ РК ISO 12944-5-2013. Краски и лаки. Антикоррозионная защита стальных конструкций с помощью защитных лакокрасочных систем. – Астана, 2013. – Ч. 5. – 82 с.

41 Серекпаева М.А., Ниязбекова Р.К., Сердалина Д.Е. Анализ нормативно – технической документации для контроля качества защитных покрытий // *Modern scientific challenges and trends: a col. scient. works of the internat. scient. conf.* – Warsaw, 2019. – P. 212-216.

42 Мацюк Р.А. Анализ требований зарубежных и отечественных нормативно-технических документов к защитным покрытиям подземных трубопроводов в крупнообломочных грунтах // *Территория «Нефтегаз».* – 2019. – №12. – С. 46-54.

43 Chindaprasirt P., Rukzon S. Strength, porosity and corrosion resistance of ternary blend Portland cement, rice husk ash and fly ash mortar // *Construction and Building Materials.* – 2008. – Vol. 22, Issue 8. – P. 1601-1606.

44 Chindaprasirt P., Rukzon S., Sirivivatnanon V. Resistance to chloride penetration of blended Portland cement mortar containing palm oil fuel ash, rice husk

ash and fly ash // *Construction and Building Materials*. – 2008. – Vol. 22, Issue 5. – P. 932-938.

45 Chindaprasirt P., Jaturapitakkul C., Sinsiri T. Effect of fly ash fineness on compressive strength and pore size of blended cement paste // *Cement and Concrete Composites*. – 2005. – Vol. 27, Issue 4. – P. 425-428.

46 Sassani A. et al. Carbon fiber-based electrically conductive concrete for salt-free deicing of pavements // *Journal of cleaner production*. – 2018. – Vol. 203. – P. 799-809.

47 Mingqing S. et al, Experimental studies on the indoor electrical floor heating system with carbon black mortar slabs // *Energy and Buildings*. – 2008. – Vol. 40, Issue 6. – P. 1094-1100.

48 Геллера А.Б. и др. Справочник по композиционным материалам: в 2 кн. / пер. с англ. – М.: Машиностроение, 1988. – Кн. 1. – 448 с.

49 Тулинов А.Б., Гончаров А.Б. Новые композиционные материалы в ремонтном производстве // *Ремонт, восстановление, модернизация*. – 2003. – №11. – С. 46-47.

50 Pat. 2017/0341320 A1 US. Apparatus and Methods For Manufacturing and Repairing fibre - reinforced Composite Materials / McKibbin A.; publ. 30.11.17. – 34 p.

51 2176954 C1 РФ. Способ ремонта изделий из полимерных материалов / Виленц В.С.; опубл. 20.12.01. – 7 с.

52 Pat. 20140024276 A1 US. Method of making and using shape memory polymer composite patches / Hood P.J. et al.; publ. 23.01.14. – 20 p.

53 Pat. 5023987 A US. Strato streak flush patch / Wuepper K.J. et al; publ., 18.06.91. – 6 p.

54 Pat. 20170028655 A1 US. Method for repairing a composite-material panel of an aircraft and tool for implementing said method / Ferrer G., Borja Th., Charles J.; 02.02.17. – 7 p.

55 Пат. 100868 РФ. Культиватор / Строганов В.А.; опубл. 10.01.11, Бюл. №1. – 2 с.

56 Sun M., Staszewski W., Swamy R. Smart sensing technologies for structural health monitoring of civil engineering structures // *Adv Civil Eng*. – 2010. – Issue 11. – P. 1-13.

57 Aggelis D., Alver N., Chai H. Health Monitoring of Civil Infrastructure and Materials // *The Scientific World Journal*. – 2014. – Vol. 2014. – P. 435238.

58 Ниязбекова Р.К., Конканов М.Д. Применение умных композитных бетонов для аграрно-промышленного комплекса // *Матер. республ. науч.-теорет. конф. Молодежь, наука, инновации: цифровизация – новый этап развития» (Сейфуллинские чтения-14)*. – Астана, 2018. – С. 6-10.

59 Войтович В.А. Нанонаука, нанотехнологии, строительные наноматериалы // *Стройпрофиль*. – 2006. – №6. – С. 43-45.

60 Ратнер М., Ратнер Д. Нанотехнология: простое объяснение очередной гениальной идеи. – М.: Вильямс, 2004. – 234 с.

- 61 Носкова А.И., Ремполь А.А. Субмикрористаллические и нанокристаллические металлы и сплавы. – Екатеринбург, 2003. – 279 с.
- 62 Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии / пер. с англ. – М.: Техносфера, 2005. – 336 с.
- 63 А.С. 447361. Способ получения двуокиси кремния / В.А. Войтович.
- 64 Павлов А.В., Федякова Н.В. и др. Анतिकоррозионная система лакокрасочных покрытий на основе цинкполимерной грунтовки и эмали, способной к самовосстановлению // Многофункциональные лакокрасочные покрытия: матер. всеросс. науч.-техн. конф. – М., 2018. – С. 66-72.
- 65 Кейбал Н.А., Каблов В.Ф., Гусак Э.Н. и др. Разработка защитных покрытий на основе эпоксидной смолы для металлоконструкций // Матер. 11-й межрегион. науч.-практ. конф. «Взаимодействие предприятий и вузов – наука, кадры, новые технологии». – Волжский, 2015. – С. 224-225.
- 66 Starokadomskii D.L. Epoxy composites with 10 and 50 wt % micronanoiron: Strength, microstructure, and chemical and thermal resistance // Russ. J. Appl. Chem. – 2017. – Vol. 90. – P. 1337-1345.
- 67 Amirbeygi H., Khosravi H., Tohidlou E. Reinforcing effects of aminosilane-functionalized graphene on the tribological and mechanical behaviors of epoxy nanocomposites // J. Appl. Polym. Sci. – 2019. – Vol. 136. – P. 47410.
- 68 Moaseri E., Bazubandi B., Baniadam M. et al. Enhancement in mechanical properties of multiwalled carbon nanotube-reinforced epoxy composites: Crosslinking of the reinforcement with the matrix via diamines // Polym. Eng. Sci. – 2019. – Vol. 59. – P. 1905-1910.
- 69 Radoman T.S., Dzunuzovic J.V., Jeremic K.B. et al. Improvement of epoxy resin properties by incorporation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles surface modified with gallic acid esters // Mater. Des. – 2014. – Vol. 62. – P. 158-167.
- 70 Старокадомский Д.Л., Ткаченко А.А., Гаращенко И.И. Эпоксиполимерные композиции с 10-75 мас.% гипса: влияние наполнителя на прочность, термо-, химстойкость и оценка перспектив применения // Химическая промышленность Украины. – 2017. – №6. – С. 17-24.
- 71 Hu J.H., Shan J.Y., Wen D.H. et al. Flame retardant, mechanical properties and curing kinetics of DOPO-based epoxy resins // Polym. Degrad. Stab. – 2014. – Vol. 109. – P. 218-225.
- 72 Mostovoi A.S., Yakovlev E.A., Burmistrov I.N. et al. Use of modified nanoparticles of potassium polytitanate and physical methods of modification of epoxy compositions for improving their operational properties // Russ. J. Appl. Chem. – 2015. – Vol. 88. – P. 129-137.
- 73 Mostovoy A.S., Kadykova Y.A., Bekeshev A.Z. et al. Epoxy composites modified with microfibers of potassium polytitanates // J. Appl. Polym. Sci. – 2018. – Vol. 135. – P. 46651.
- 74 Mostovoy A.S., Nurtazina A.S., Kadykova Y.A. et al. Highly Efficient Plasticizers-Antipirenes for Epoxy Polymers // Inorg. Mater. Appl. Res. – 2019. – Vol. 10. – P. 1135-1139.

75 Mostovoy A.S., Nurtazina A.S., Burmistrov I.N. et al. Effect of Finely Dispersed Chromite on the Physicochemical and Mechanical Properties of Modified Epoxy Composites // Russ. J. Appl. Chem. – 2018. – Vol. 91. – P. 1758-1766.

76 Feng L., Zhao H., He X. et al. Synthesis and self-healing behavior of thermoreversible epoxy resins modified with nitrile butadiene rubber // Polym. Eng. Sci. – 2019. – Vol. 59. – P. 1603-1610.

77 Kulkarni S.M. Effect of filler–fiber interactions on compressive strength of fly ash and short-fiber epoxy composites // J. Appl. Polym. Sci. – 2003. – Vol. 87. – P. 836-841.

78 Singla M., Chawla V. Mechanical properties of epoxy resin – fly ash composite // Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering. – 2010. – Vol. 9, Issue 3. – P. 199-210.

79 Корнеев А.Д., Проскурякова А.О. Композиционный материал на основе пенополиуретана с использованием микрокремнезема // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного. – 2011. – №24(43). – С. 72-76.

80 Ермаханова А.М., Исмаилов М.Б. Влияние углеродных нанотрубок на процесс отверждения и прочность эпоксидной смолы // Complex Use of Mineral Resources. – 2018. – №4. – С. 105-114.

81 Fihri A., Abdullatif D., Saad H.B. et al. Decorated fibrous silica epoxy coating exhibiting anti-corrosion properties // Prog. Org. Coat. – 2019. – Vol. 127. – P. 110-116.

82 Krzywiński K., Sadowski Ł., Stefaniuk D. et al. Engineering and Manufacturing Technology of Green Epoxy Resin Coatings Modified with Recycled Fine Aggregates // Int. J. Precis. Eng. Manuf.-Green Technol. – 2022. – Vol. 9. – P. 253-271.

83 Zhumadilova Z.O., Selyaev V.P., Nurlybayev R.E. et al. Prediction of Durability of Thermal Insulating Epoxy Coatings with Regard to Climatic Ageing // Polymers. – 2022. – Vol. 14, Issue 9. – P. 1650-1-1650-14.

84 Pourhashem S., Saba F., Duan J. et al. Polymer/Inorganic nanocomposite coatings with superior corrosion protection performance: A review. // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2020. – Vol. 88, Issue 25. – P. 29-57.

85 Ounaies Z., Seelecke S.S. Behavior and Mechanics of Multifunctional Materials and Composites 2011. – San Diego, 2011. – 588 p.

86 Dry C.M. Design of self-growing, self-sensing, and self-repairing materials for engineering applications // Smart Materials: proced. – Melbourne, 2001. – P. 1-6.

87 Перспективы создания полимерных материалов нового поколения // <https://refdb.ru/look/2746058.html>. 01.07.2022.

88 Ниязбекова Р.К., Серекпаева М.А., Тулеубаева З.Т. Проблемы разработки и практического использования эффективных покрытий для противокоррозионной защиты // Актуальные вопросы современной науки: сб. ст. по матер. 17-й междунар. науч.-практ. конф. – Уфа, 2018. – Ч. 1. – С. 31-35.

89 ГОСТ 11262-2017. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. – Введ. 2018-10-01. – М.: Стандартиформ, 2006. – 24 с.

- 90 ГОСТ 8832. Материалы лакокрасочные. Методы получения лакокрасочного покрытия для испытания. – Введ. 1977-01-01. – М.: Стандартиформ, 2018. – 14 с.
- 91 ГОСТ 9.403-80. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей. – Введ. 1982-01-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 7 с.
- 92 ГОСТ 15140-78. Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии. – Введ. 1979-01-01. – М.: Стандартиформ, 2009. – 10 с.
- 93 ГОСТ 4765-730. Материалы лакокрасочные. Методы определения прочности при ударе. – Введ. 1974-07-01. – М., 1993. – 7 с.
- 94 СТ РК ГОСТ Р 51694-2000. Материалы лакокрасочные. Определение толщины покрытия. – Введ. 2000-12-22. – М., 2000. – 20 с.
- 95 ISO 13320:2009. Particle size analysis – Laser diffraction methods. – Intro. 2009-10-01. – Geneva, 2009. – 11 p.
- 96 Зотов М.И., Кяшкин В.М. и др. Физические методы исследования твердых тел: электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ: учеб. пос. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2012. – 96 с.
- 97 Сапронов А., Букетова Н., Лещенко А. Исследование теплофизических свойств эпоксикомпозитов, наполненных наночастицами // Nano Industry. – 2016. – Т. 4, №66. – Р. 98-102.
- 98 Buketov A.V., Sapronov O.O., Brailo M.V. et al. Influence of the ultrasonic treatment on the mechanical and thermal properties of epoxy nanocomposites // Materials Science. – 2014. – Vol. 49, №5. – Р. 696-702.
- 99 Гаврилов М.А., Вернигорова В.Н. Композиционные материалы на основе эпоксидной смолы // Региональная архитектура и строительство. – 2013. – №2. – С. 50-56.
- 100 Кейбал Н.А., Каблов В.Ф., Крекалева Т.В. и др. Разработка защитных покрытий на основе эпоксидной смолы для металлоконструкций // Известия ВОЛГГТУ. – 2019. – №12(235). – С. 85-89.
- 101 Baig M.M.A., Samad M.A. Epoxy\Epoxy Composite\Epoxy Hybrid Composite Coatings for Tribological Applications – Review // Polymers. – 2021. – Vol. 13. – Р. 179-1-179-27.
- 102 Qian L., Qiu Y. et al. Pyrolysis route of a novel flame retardant constructed by phosphaphenanthrene and triazine-trione groups and its flame-retardant effect on epoxy resin // Polym. Degrad. Stab. – 2014. – Vol. 107. – Р. 98-105.
- 103 Kasar A.K., Gupta N., Rohatgi P.K. et al. A Brief Review of Fly Ash as Reinforcement for Composites with Improved Mechanical and Tribological Properties // JOM. – 2020. – Vol. 72. – Р. 2340-2351.
- 104 Hu C., Chen W., Li T. Constructing non-fluorinated porous superhydrophobic SiO<sub>2</sub>-based films with robust mechanical properties // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. – 2018. – Vol. 551. – Р. 65-73.

105 Fei J., Luo D., Wang H. Effect of nano-SiO<sub>2</sub> particles on the carbon fabric/resin friction materials by microwave-hydrothermal treatment. // J. Compos. Mater. – 2018. – Vol. 52. – P. 245-252.

106 Zhang Q., Wu G., Xie F. Mechanical properties of carbon fiber composites modified with nano-SiO<sub>2</sub> in the interphase // J. Adhes. Sci. Technol. – 2014. – Vol. 280. – P. 2154-2166.

107 Srivastava V.K., Shembekar P.S. Tensile and fracture properties of epoxy resin filled with flyash particles // J. Mater. Sci. – 1990. – Vol. 25. – P. 3513-3516.

108 Rohatgi P.K., Matsunaga T., Gupta N. Compressive and ultrasonic properties of polyester fly ash composites // J. Mater. Sci. – 2009. – Vol. 44. – P. 1485-1493.

109 Akimochkina G.V., Rogovenko E.S., Fomenko EV. Crush and acid resistance of microsphere narrow fractions from fly ash as the basis of composite materials. // J. Sib. Fed. Univ. Chem. – 2020. – Vol. 13, Issue 2. – P. 189-200.

110 Van Roode M., Price J., Miriyala N. et al. Ceramic matrix composite combustor liners: A summary of field evaluations // J. of Eng. For Gas Turbines and Power. – 2007. – Vol. 129, Issue 1. – P. 21-30.

111 Schulte-Fischedick J., Schmidt J., Tamme R. et al. Oxidation behaviour of C/C–SiC coated with SiC–B<sub>4</sub>C–SiC–cordierite oxidation protection system // Materials Science and Engineering A. – 2004. – Vol. 386, Issue 1-2. – P. 428-434.

112 Lee K.N., Eldridge J.I., Robinson R.C. Residual Stresses and Their Effects on the Durability of Environmental Barrier Coatings for SiC Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. – 2005. – Vol. 88, Issue 12. – P. 3483-3488.

113 Sim J., Kang Y. et al. Preparation of Fly Ash/Epoxy Composites and Its Effects on Mechanical Properties // Polymers. – 2020. – Vol. 12. – P. 79-1-79-12.

114 Massana J., Reyes E., Bernal J. et al. Influence of nano- and micro-silica additions on the durability of a high-performance self-compacting concrete // Construction and Building Materials. – 2018. – Vol. 165. – P. 93-103.

115 Kononova O.V., Smirnov A.O. Investigation of the features of the formation of the strength of quasi-self-compacting concrete with silica // Fundamental Research. – 2017. – Vol. 7. – P. 327-331.

116 Mohammad Nejad S., Srivastava R., Bellussi F.M. et al. Nanoscale thermal properties of carbon nanotubes/epoxy composites by atomistic simulations // International Journal of Thermal Sciences. – 2021. – Vol. 159. – P. 106588.

117 Myshkin N.K., Petrokovets M.I., Kovalev A.V. Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer // Tribol. Int. – 2005. – Vol. 38, Issue 11-12. – P. 910-921.

118 ГОСТ 27037-86. Материалы лакокрасочные. Метод определения устойчивости к воздействию переменных температур. – Введ. 1988-01-01. – М., 1988. – 6 с.

119 Krasnov A.P. et al. Role of nanofiller in friction of polymers based on polycapraamide: Indirect effect // J. Frict. Wear. – 2009. – Vol. 30. – P. 350-355.

120 Neitzel I. et al. Tribological properties of nanodiamond-epoxy composites // Tribol. Lett. – 2012. – Vol. 47, Issue 2. – P. 195-202.

- 121 Burris D.L. et al. Polymeric nanocomposites for tribological applications // *Macromol. Mater. Eng.* – 2007. – Vol. 292, Issue 4. – P. 387-402.
- 122 Pesetskii S.S., Bogdanovich S.P., Myshkin N.K. Tribological behavior of polymer nanocomposites produced by dispersion of nanofillers in molten thermoplastics // *Tribol. Polym. Nanocomposites Frict. Wear Bulk Mater. Coatings Second Ed.* – 2013. – Vol. 28, Issue 5. – P. 119-162.
- 123 ГОСТ 20811-75. Материалы лакокрасочные. Методы испытания покрытий на истирание. – Введ. 1976-07-01. – М., 1992. – 11 с.
- 124 Serekrayeva M.A., Ibzhanova A.A., Niyazbekova R.K. et al. Properties of Epoxy Resins-Based Composite Materials with the Addition of Microspheres // *Chem. Eng. Technol.* – 2023. – Vol. 46, Issue 6. – P. 1170-1175.
- 125 Пат. 2023/0466.2, 29.04.2023. Серекпаева М.А., Ниязбекова Р.К., Ибжанова А.А., Кокаева Г.А. Эпоксидная композиция для защитного покрытия. // Патент на полезную модель РК № 8520. 2023. Бюл. № 41.
- 126 Kokaeva G.A., Niyazbekova R.K., Serekrayeva M.A. et al. Using of microsilica for improvement of physical and mechanical properties of epoxide-based composite material // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. Materials Science.* – 2023. – Vol. 4, Issue 12(124). – P. 18-25.
- 127 Serekrayeva M.A., Kokaeva G.A., Niyazbekova R.K. et al. Investigation of the properties of composite materials based on epoxy resins with microsilica additives // *Комплексное Использование Минерального Сырья.* – 2021. – №3(318). – С. 63-70.
- 128 Serekrayeva M.A., Ibzhanova A.A., Niyazbekova R.K. et al. Properties of Epoxy Resins-Based Composite Materials with the Addition of Microspheres // *Chem. Eng. Technol.* – 2023. – Vol. 46, Issue 6. – P. 1170-1175.
- 129 Жирнова Е.А. Статистические методы контроля и управления качеством: конспект лекций. – Красноярск, 2015. – 102 с.
- 130 Титова Л.А. Применение современных статистических методов контроля качества // *Экономинфо.* – 2009. – №12. – С. 28-32.
- 131 Montemor M. Functional and smart coatings for corrosion protection: a review of recent advances *Surf. // Coat. Technol.* – 2014. – Vol. 258. – P. 17-37.
- 132 Metallургические шлаки и другие отходы металлургической промышленности // <http://stroi-archive.ru/dorozhnye-materialy>. 29.09.2019.
- 133 Сычева Г.А., Полякова И.Г. Поверхностная кристаллизация стекла на основе доменных шлаков // *Физика и химия стекла.* – 2016. – Т. 42, №4. – С. 512-520.
- 134 Yi H. et al. An Overview of Utilization of Steel Slag // *Procedia Environmental Sciences.* – 2012. – Vol. 16. – P. 791-801.
- 135 Ponsot I.M.M.M., Pontikes Y., Baldi G. et al. Magnetic Glass Ceramics by Sintering of Borosilicate Glass and Inorganic Waste // *Materials.* – 2014. – Vol. 7, Issue 8. – P. 5565-5580.
- 136 Jexembayeva A., Salem T., Jiao P. et al. Blended Cement Mixed with Basic Oxygen Steelmaking Slag (BOF) as an Alternative Green Building Material // *Materials.* – 2020. – Vol. 13, Issue 14. – P. 3062-1-3062-17.

- 137 ГОСТ 24405-80 Эмали силикатные. Технические условия. – Введ. 1981-07-01. – М., 1980. – 15 с.
- 138 Мамаева Ю.С. Жаростойкие стеклокристаллические покрытия для защиты никромовых сплавов с применением вторичного продукта алюминиевого производства: автореф. ... канд. тех. наук. – Белгород, 2011. – 19 с.
- 139 Дорофеева А.В., Семин М.А. Защитные стекловидные покрытия для стали // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28, №8. – С. 43-46.
- 140 Majumdar A, Jana S. Glass and glass – ceramic coatings, versatile materials for industrial and engineering applications // Bulletin of Materials Science. – 2001. – Vol. 24, Issue 1. – P. 69-77.
- 141 Солнцев С.С., Туманов А.Т. Защитные покрытия металлов при нагреве: справоч. пос. – М.: Машиностроение, 1976. – 240 с.
- 142 Шаповалов Н.А., Загороднюк Л.Х., Тикунова И.В. и др. Рациональные пути использования сталеплавильных шлаков // Фундаментальные исследования. – 2013. – №1-2. – С. 439-443.
- 143 Ниязбекова Р.К., Серекпаева М.А. Калиева Ж.Е. и др. Разработка подходов для стандартизации металлургических шлаков при получении защитных покрытий // Вестник Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева. – 2020. – №1(130). – С. 23-29.
- 144 Ниязбекова Р.К., Шаншарова Л.С. Перспективы использования шлаков в технологии силикатных материалов // Техника и технология силикатов. – 2016. – №23(3). – С. 6-9.
- 145 Wang Y.-C., Xin W.-B., Huo X.-G. et al. Preparation and Properties of Blast Furnace Slag Glass Ceramics Containing  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  // High Temperature Materials and Processes. – 2019. – Vol. 38. – P. 726-732.
- 146 Serepayaeva M., Niyazbekova R. et al. Investigation of the Properties of Metallurgical Slags and Dust of Electro Filters to Obtain Protective Anticorrosive Coatings // International Journal of Technology. – 2022. – Vol. 13. – P. 544-552.
- 147 Сычева Г.А. Зарождение кристаллов в стеклах на основе доменных шлаков. Влияние химической дифференциации на зарождение // Физика и химия стекла. – 2019. – Т. 45, №1. – С. 29-41.
- 148 Сычева Г.А., Полякова И.Г. Объемное зарождение кристаллов в стеклах на основе доменных шлаков // Физика и химия стекла. – 2013. – Т. 39, №3. – С. 370-386.
- 149 Sycheva G.A. Volume and surface nucleation of crystals in glass based on blast-furnace slag // J. Crystallization Process and Technology. – 2017. – Vol. 7. – P. 11-47.
- 150 Sycheva G.A. Crystal growth and nucleation in glasses in the lithium silicate system // Journal of Crystallization Process and Technology (JCPT). – 2016. – Vol. 6. – P. 29-55.

151 Fredericci C., Zanutto E.D., Ziemath E.C. Crystallization mechanism and properties of a blast furnace slag glass // J. Non-Cryst. Solids. – 2000. – Vol. 273. – P. 64-75.

152 Dargaud O., Cormier L., Menguy N. et al. Mesoscopic scale description of nucleation processes in glasses // Appl. Phys. Lett. – 2011. – Vol. 99. – P. 021904.

153 СН РК 2.04-05-2014 Изоляционные и отделочные покрытия // [https://online.zakon.kz/Document/?doc\\_id=36375348](https://online.zakon.kz/Document/?doc_id=36375348). 10.05.2022.

154 Sowmya T., Sankaranarayanan S.R. Spectroscopic Analysis of Slags - Preliminary Observations // Proc. 2 th internat. conf. on Molten Slags Fluxes and Salts. – Johannesburg, 2004. – P. 693-697.

155 Arkles B. Infrared Analysis of Organosilicon Compounds // In book: Silicon Compounds: Silanes & Silicones. – Morrisville, 2015. – P. 175-178.

156 Серекпаева М.А., Ниязбекова Р.К., Калиева Ж.Е. Исследование свойств фазового состава сталеплавильного шлака для обеспечения качества стеклокристаллических защитных покрытий Вестник Казахской головной архитектурно-строительной академии. – 2019. – №4(74). – С. 264-227.

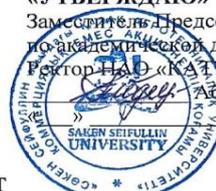
157 Ниязбекова Р.К., Серекпаева М.А. Изучение свойств стеклокристаллических защитных покрытий, содержащих сталеплавильный шлак // С. Сейфуллинские чтения 15: матер. междунар. науч.-теорет. конф. – Нур-Султан, 2019. – С. 132-134.

158 Методика определения экономической эффективности использования в народном хозяйстве новой техники, изобретений и рационализаторских предложений / Государственный комитет Совета Министров СССР по науке и технике. – М.: Экономика, 2019. – 45 с.

# ПРИЛОЖЕНИЕ А

## Акты внедрения

«УТВЕРЖДАЮ»  
Заместитель Председателя Правления  
по академической деятельности –  
Ректор ИАД «КАТУ им. С.Сейфуллина»  
Абдыров А.М.  
2022 г.



### АКТ об использовании в учебном процессе результатов НИР докторанта PhD Серекпаевой Мирры Амангельдиновны

Мы, нижеподписавшиеся, и.о. декана технического факультета, к.т.н., ассоциированный профессор Кокаева Г.А., заведующий кафедрой «Стандартизация, метрология и сертификация», доктор PhD Алдабергенова С.С., научный руководитель докторанта, д.т.н., доцент Ниязбекова Р.К. составили настоящий акт об использовании результатов научных исследований по теме докторской диссертации Серекпаевой М.А. «Улучшение показателей качества защитных покрытий трехслойных панелей и разработка технической документации в соответствии с международными требованиями» в учебном процессе для подготовки обучающихся по специальности 5В073200-«Стандартизация и сертификация (по отраслям)», В076-«Стандартизация, сертификация и метрология (по отраслям)» и М130-«Стандартизация, сертификация и метрология (по отраслям)».

Результаты исследований Серекпаевой М.А. применяются при проведении дисциплин «Аккредитация» и «Аккредитация и лицензирование в области оценки соответствия» по темам «Аттестация испытательного оборудования» и «Техническое оснащение лабораторий».

Эффект от использования результатов НИР:

- освоение обучающимися требований ГОСТ ISO/IEC 17025 к калибровочным лабораториям, требований Закона РК «Об обеспечении единства измерений» к средствам измерений, эталонам, методикам выполнения измерений, стандартным образцам;
- приобретение студентами практических навыков и умений по участию в процедуре аккредитации лаборатории.
- решение задач, возникающих при аттестации испытательного оборудования для защитных покрытий;
- установление пригодности использования испытательного оборудования предназначенного для испытания защитных покрытий в соответствии с нормативными документами;
- освоение обучающимися характеристик испытательного оборудования для испытания защитных покрытий при определении области аккредитации испытательных лабораторий.

И.о. декана технического факультета,  
к.т.н., ассоциированный профессор

Кокаева Г.А.

Заведующий кафедрой «СМС»,  
доктор PhD

Алдабергенова С.С.

Научный руководитель,  
д.т.н., доцент

Ниязбекова Р.К.

PhD докторант

Серекпаева М.А.

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ТОО «Научно-экологическая  
организация»



Наурузбаев Ж.Б.

2023 г.

АКТ

Мы, нижеподписавшиеся, представители РГП КазСтандарт, НАО «КАТУ им.С.Сейфуллина» с одной стороны и представители предприятия ТОО «Научно-экологическая организация» с другой стороны, составили настоящий акт в том, что технология полимерных покрытий с микросферами апробирована на предприятии. Покрытие характеризовалось следующими показателями:

Показатели качества полимерных покрытий

Показатель качества полимерных покрытий	Значение показателя качества полимерных покрытий
1 Адгезия, баллы	0
2 Прочность при обратном ударе, Дж	8-12
3 Прочность при растяжении, мм	Не менее 6
4 Прочность при изгибе на 180	Не более 3Т
5 Твердость полимерного покрытия	F-H-2H
6 Блеск, %	15-84

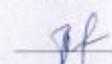
К акту прилагается расчет экономического эффекта. В результате снижения количества текущих ремонтов экономический эффект составил 1 461 000 тенге.

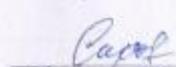
Представители Предприятия:

 Наурузбаев Ж.Б.

 Жунускалиев Б.Е.

Представители исследовательской группы:

 Ниязбекова Р.К.

 Сарсекеева Г.С.

 Серекпаева М.А.

 Амреева Т.М.

 Ж.А.Бегайдаров



Значения расценки

Площадь S1	Площадь S2	Расход краски, гр/м2	Цена краски, тг	Цена микросфер, тг/мешок	Стоимость работы, тг/м2
500 (x2)	150 (x2)	140	2500	5000	770
1300 м2		182 кг	455 000	5000	1 001000
					Итого: 1 461 000

Показатели качества полимерных покрытий

Показатель качества полимерных покрытий	Значение показателя качества полимерных покрытий	Значение показателя качества полимерных покрытий
1 Адгезия, баллы	0	0
2 Прочность при обратном ударе, Дж	5-10	8-12
3 Прочность при растяжении, мм	Не менее 6	Не менее 7
4 Прочность при изгибе на 180	Не более 3Т	Не более 3Т
5 Твердость полимерного покрытия	F-H-2H	F-H-2H
6 Блеск, %	10-80	15-84

Цена микросферы за мешок 50 кг равна 5000 тг, то есть за 1 кг цена будет равна 100 тг.

Введение микросферы 3% от массы порошковой краски (1 кг) будет равен 100 гр на 7,14 м<sup>2</sup>. На 182 кг краски необходимо 18200 кг микросфер.

Введение добавки в краски на полимерной основе улучшило показатели качества, повысило антикоррозионные свойства, увеличило срок службы покрытий. В результате повышения прочности при ударе и растяжении снижается количество текущих ремонтов.

Ожидаемый экономический эффект будет в результате снижения количества текущих ремонтов. В среднем, необходим 1 капитальный ремонт и 2 текущих. То есть, количество текущих ремонтов сэндвич-панелей уменьшатся от 2 до 1. Ожидаемый экономический эффект будет равен стоимости 1 текущего ремонта, который равен 1 461 000 тенге.

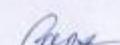
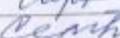
Представители Предприятия:

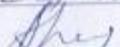
 Наурузбаев Ж.Б.

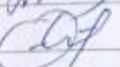
 Жунускалиев Б.Е.

Представители исследовательской группы:

 Ниязбекова Р.К.

 Сарсекеева Г.С.  
 Серекпаева М.А.

 Амреева Т.М.

 Ж.А.Бегайдаров

# ПРИЛОЖЕНИЕ Б

## Патент на полезную модель

  
КАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ      РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН  
REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ПАТЕНТ  
PATENT**  
№ 8520

ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL

 (21) 2023/0466.2  
(22) 29.04.2023  
(45) 13.10.2023

(54) Қорғаныс жабынына арналған эпоксидті құрам  
Эпоксидная композиция для защитного покрытия  
Epoxy composition for protective coating

(73) «Сәкен Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық университеті» коммерциялық емес  
акционерлік қоғамы (KZ)  
Некоммерческое акционерное общество «Казакский агротехнический университет имени  
Сакена Сейфуллина» (KZ)  
«Saken Seifullin Kazakh Agrotechnical University» Non-profit joint stock company (KZ)

(72) Серекпаева Мира Амангельдиновна (KZ)      Serekpayeva Mira Amangeldinovna (KZ)  
Ниязбекова Римма Калманбаевна (KZ)      Niyazbekova Rimma Kalmanbayevna (KZ)  
Ибжанова Айнура Алимбаевна (KZ)      Ibzhanova Ainur Alimbayevna (KZ)  
Кокаева Гульнара Айткеновна (KZ)      Kokayeva Gulnara Aitikenovna (KZ)

  
ЭЦК қол қойылды  
Подписано ЭЦП  
Signed with EDS

Е. Оспанов  
E. Osipanov  
Y. Osipanov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМҚ директоры  
Директор РПТ «Национальный институт интеллектуальной собственности»  
Director of RSE «National institute of intellectual property»

# ПРИЛОЖЕНИЕ В

## Протокол испытаний



Аккредитованная испытательная лаборатория Акмолинского филиала  
 АО «Национальный центр экспертизы и сертификации» Республика Казахстан,  
 г. Кокшетау, ул. Есенберлина, 38 тел. 50-41-90, факс 50-76-07  
 Аттестат аккредитации № KZ.T.03.0428 действителен до 05 августа 2024 г.

### ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

№ 211/1

от 14 мая 2021 года

Количество страниц 1  
 Страница 1

Наименование и адрес заявителя  
 Образца (ов) продукции, поступившего (их) с заявкой №

Серекпаева М.А., г.Нур-Султан

Наименование образца  
 Дата изготовления  
 Количество в партии  
 Масса образца  
 Страна (фирма)-изготовитель  
 Нормативный документ (НД) на продукцию

от 23 апреля 2021 года, отбор образца произведен заявителем

Эпоксидная смола ЭД 20 +5% микрокремнезем

-

-

5 шт

-

Наименование показателей	Обозначение НД, устанавливающих метод испытаний	Нормы по НД	Фактическое значение показателей
1	2	3	3
Прочность покрытия к истиранию, кг/мкм	ГОСТ 20811-75	-	0,052
Устойчивость к воздействию переменных температур	ГОСТ 27037-86	-	изменение блеска, цвета, отслаивание, трещин и других дефектов при температуре от минус (40±2) <sup>0</sup> С до плюс (60±2) <sup>0</sup> С не обнаружено
Стойкость к статистическому воздействию при температуре (20±2) <sup>0</sup> С, час, 25% раствор H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ГОСТ 9.403-80, метод А	-	24(наблюдаются едва заметные разводы, поверхность потускнела)
Стойкость к статистическому воздействию при температуре (20±2) <sup>0</sup> С, час, бензин	ГОСТ 9.403-80, метод А	-	24(наблюдаются разводы, поверхность потускнела)
Стойкость к статистическому воздействию при температуре (20±2) <sup>0</sup> С, час, 25% раствор NaOH	ГОСТ 9.403-80, метод А	-	24 (образец приобрел матовость, обнаружен дефект в виде пористости и отслаивания покрытия)

#### Условия проведения испытаний:

Температура воздуха: 22°C

Относительная влажность: 56%

Дата поступления образцов: 23.04.2021 г.

Дата начала испытаний: 23.04.2021 г.

Дата окончания испытаний: 14.05.2021 г.

Дата выдачи протокола: 14.05.2021 г.

Протокол распространяется только на образцы, подвергнутые испытаниям  
 Частичная перепечатка, внесение дополнений и изменений в протокол испытаний без разрешения ИЛ запрещено  
 Протокол испытаний не подлежит тиражированию, как в целом, так и по частям

Специалисты, проводившие испытания  
 ответственный за составление протокола



А. Мукушева

Начальник ИЛ

Н. Мустафина



Аккредитованная испытательная лаборатория Акмолинского филиала  
 АО «Национальный центр экспертизы и сертификации» Республика Казахстан,  
 г. Кокшетау, ул. Есенберлина, 38 тел. 50-41-90, факс 50-76-07  
 Аттестат аккредитации № KZ.T.03.0428 действителен до 05 августа 2024 г.

### ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

№ 213/1

от 14 мая 2021 года

Количество страниц 1  
 Страница 1

Наименование и адрес заявителя  
 Образца (ов) продукции, поступившего (их) с заявкой №

Серекпаева М.А., г.Нур-Султан

от 23 апреля 2021 года, отбор образца произведен заявителем

Наименование образца

Эпоксидная смола ЭД 20 + 2 %микросферы

Дата изготовления

-

Количество в партии

-

Масса образца

5 шт

Страна (фирма)-изготовитель

-

Нормативный документ (НД) на продукцию

-

Наименование показателей	Обозначение НД, устанавливающих метод испытаний	Нормы по НД	Фактическое значение показателей
1	2		3
Прочность покрытия к истиранию, кг/мкм	ГОСТ 20811-75	-	0,046
Устойчивость к воздействию переменных температур	ГОСТ 27037-86	-	изменение блеска, цвета, отслаивание, трещин и других дефектов при температуре от минус (40±2)°C до плюс (60±2)°C не обнаружено
Стойкость к статистическому воздействию при температуре (20±2)°C, час, 25% раствор H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ГОСТ 9.403-80, метод А	-	24(наблюдаются разводы, пористость, поверхность потускнела)
Стойкость к статистическому воздействию при температуре (20±2)°C, час, бензин	ГОСТ 9.403-80, метод А	-	24 (поверхность потускнела, наблюдаются разводы)
Стойкость к статистическому воздействию при температуре (20±2)°C, час, 25% раствор NaOH	ГОСТ 9.403-80, метод А	-	24 (наблюдается отслаивание, пористость, небольшие трещины, поверхность потускнела)

#### Условия проведения испытаний:

Температура воздуха: 22°C

Относительная влажность: 56%

Дата поступления образцов:

23.04.2021 г.

Дата начала испытаний:

23.04.2021 г.

Дата окончания испытаний

14.05.2021 г.

Дата выдачи протокола:

14.05.2021 г.

Протокол распространяется только на образцы, подвергнутые испытаниям

Частичная перепечатка, внесение дополнений и изменений в протокол испытаний без разрешения ИЛ запрещено

Протокол испытаний не подлежит тиражированию, как в целом, так и по частям

Специалисты, проводившие испытания  
 ответственный за составление протокола



А. Мукушева

Начальник ИЛ

Н. Мустафина

**Протокол испытаний к заявке № 1 от 01.04.2021 года  
Рамочного договора № 083-2021/33-26 от 01.04.2021 года**

1. **Наименование предприятия, организации (заявитель):** Серекпабева Мира Амангельдиновна, PhD докторант 3-го года обучения Казахского агротехнического университета им. С. Сейфуллина
2. **Наименование образца (пробы), дата изготовления/ сбора:** *Образец №1-микросфера; Образец №2-микросилика, Образец №3-волластонит*
3. **Место отбора:** *Неизвестно;*
4. **Дата и время доставки в ОКП:** *05/04/2021;*
5. **Дополнительные сведения:** *Порошки;*  
**Цель исследования, основание:** *Определение размера частиц*  
**Доставка в посуде:** *Полиэтиленовые пакеты*
6. **Средства измерений:** *Лазерный анализатор размера частиц Mastersizer 3000*  
**Пробоподготовка**  
Небольшое количество проб (около 100 мг) засыпали в стеклянные стаканы, заливали водой до 25 мл, и устанавливали в ультразвуковую ванну для диспергирования. Продолжительность – 1 час, температура – 50 °С, частота ультразвука – 80 кГц.

**Анализ**

Лазерный анализатор размеров частиц Mastersizer 3000 с приставкой Hydro MV ( 120 мл)
Диспергатор – Вода ( показатель преломления =1,33)
Длина волны лазеров – 632,8 и 470 нм
Затемнение детектора – 0,5-3%
Количество измерений – 5
Продолжительность 1 измерения – 10 сек

Результаты испытаний на определение размеров частиц проб в Приложениях 1-3.

Дата: 08.04.2021

**Научный технолог  
Офиса коллективного пользования**

**Заместитель директора  
Офиса коллективного пользования**



**Бельдеубаев А.Ж.**



**Хусайнов Д.С.**

**Протокол испытаний к заявке № 1 от 01.04.2021 года  
Рамочного договора № 083-2021/33-26 от 01.04.2021 года**

Измерение рентгеновской дифракции производилось с помощью рентгеновского дифрактометра **SmartLab** производства **Rigaku Corporation**. Источником рентгеновского излучения является рентгеновская трубка Cu K $\alpha$ -излучение(1.54059). Ток и напряжение трубки установлены на 50 мА и 40 кВ, соответственно. Использовался одномерный детектор (D / teX Ultra, Rigaku) с фильтром K $\beta$ , и измерения проводились методом пошагового сканирования при условии диапазона углов измерения  $2\theta = 5-90^\circ$ , ширины шага ( $\Delta 2\theta$ ) = 0,1 $^\circ$  и скорости сканирования = 2 $^\circ$  / мин.

Идентификация фаз достигнута путем сравнения полученных данных с эталонной базой данных, наиболее полная из которых ведется Международным центром дифракционных данных (ICDD).  
Определение размера кристаллитов рассчитаны по формуле Шеррера:

$$D_{hkl} = \frac{K \lambda}{\beta_{hkl} \cos(\theta_{hkl})},$$

где  $h, k, l$  – индексы Миллера,  
 $D_{hkl}$  – средний размер кристаллита,  
 $K$  – коэффициент Шеррера,  
 $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  
 $2\theta_{hkl}$  – положение дифракционного рефлекса (hkl),  
 $\beta_{hkl}$  – ширина на половине высоты дифракционного рефлекса (hkl).

Измерения элементного состава проводились на рентгенофлуоресцентном спектрометре производства **PANalytical**, модель **Axios Max(Rh 2.4kW)**. Прибор производит измерения безэталонным методом **Omnian** (Omnian standardless method).

Рентгенофлуоресцентный спектрометр не определяет легкие элементы 1-го и 2-го периода, поэтому не учитывает их концентрации. Даны концентрации тех элементов которые прибор мог определить.

Результаты XRD

В результате проведенного анализа рентгеновской дифракции исследуемых проб приведена сводная таблица найденных фаз в исследуемых образцах.

*Сводная таблица результатов РФА*

№	Sample name	Phase name	Chemical formula	Percentage
1	Волластонит	Wollastonite-2M;	Ca Si O3;	37.7%
		Diopside, syn	( Ca0.7 Mg1.3 ) ( Si2 O6 );	61.9%
		Silicon Oxide;	Si O2 ;	0.4%
2	Микрокремнезем	Iron Oxide;	Fe2 O3;	88%
		Quartz	Si O2	12%
3	Микросфера	Aluminum Silicon Oxide ;	Al2 ( Al2.588 Si1.412 ) O9.706;	97%
		Quartz;	Si O2;	3%

Результаты XRF

*Волластонит*

Element	Concentration	Unit
Mg	0,306	%
Al	0,741	%
Si	20,220	%
K	0,726	%
Ca	37,151	%
Ti	675,3	ppm
Mn	0,192	%
Fe	1,148	%
Sn	319,2	ppm

*Микросфера*

Element	Concentration	Unit
Na	0,127	%
Al	12,277	%
Si	24,812	%
P	0,116	%
K	0,706	%
Ca	0,857	%
Ti	0,910	%
V	210,0	ppm
Mn	356,9	ppm
Fe	2,328	%
Sr	713,4	ppm
Zr	417,9	ppm

*Микрокремнезем*

Element	Concentration	Unit
Mg	345,4	ppm
Si	39,677	%
K	0,294	%
Ca	0,857	%
Mn	204,8	ppm
Fe	0,126	%

\*1ppm = 0.0001%

Дата: 29.04.2021 г.

Научный технолог  
Офиса коллективного пользования

Сугурбеков Е.Т.

Заместитель директора  
Офиса коллективного пользования

Хусаннов Д.С.

**Протокол испытаний к заявке №1 от 30 июня 2022 года г.  
на оказание услуг по Рамочному договору об оказании услуг  
по проведению исследований №62/ 032-2022/33-26 от 30 июня 2022 года.**

- 1. Наименование предприятия, организация (заявитель):** Некоммерческое Акционерное общество «Казахский агротехнический университет имени Сакена Сейфуллина», в лице заместителя Председателя Правления по научной и инновационной деятельности, в рамках проекта 1-21 МУ/22 №АР09058166 «Повышение качества восстановления деталей сельскохозяйственной техники путем разработки составов ремонтных композитных смесей на основе полимеров, минеральных веществ и нанодобавок».
- 2. Наименование образца (пробы), дата изготовления/сбора:** пленки, порошок
- 3. Дата и время доставки в ОКП:**
- 4. Дополнительные сведения:**  
*Цель исследования основание:* Договор №62/ 032-2022/33-26 от 30 июня 2022  
*Доставка в лабораторной посуде:* Образцы были доставлены в полиэтиленовом пакете, размером 6х9см.
- 5. Перечень оборудования, которые применялись для исследований:**
  - Напылительная система Q150S (Quorum)
  - Сканирующий электронный микроскоп Auriga Crossbeam 540 (Carl Zeiss)

**Пробоподготовка**

*Порошкообразные образцы: № 1, 2, 3,4,5,12.*

*Порошкообразные образцы были установлены на держатель при помощи углеродного клея в количестве 1 мг и покрыты золотом 5 нм.*

*Твердые образцы в виде пленки: образцы № 7, 8, 9, 10,11.*

Исследуемые образцы в размере 1х1см. были установлены на держатель при помощи углеродного скотча. Покрыты золотом, напылительной системой Q150S, толщиной 5 нм.

**Анализ**

Морфология образцов (изображения) были получены на сканирующем электронном микроскопе Auriga Crossbeam 540 (Carl Zeiss, Germany), при ускоряющем напряжении 5Кв. Изображения получены при помощи детектора InLens (внутрилинзовый детектор вторичных электронов) в диапазоне увеличений от x100 до x10 000, в количестве до 15 шт. включая замер до 4 структурных единиц на каждый образец.

Энергодисперсионный анализ (ЭДС картирование до 15 элементов) образцов проводилось при ускоряющем напряжении 20 Кв, детектором SE (детектор вторичных электронов) При увеличении x500.

**Sample preparation**

*Powder № 1, 2, 3, 4, 5, 12.*

1mg of each sample was mounted on a holder with carbon glue and sputtered with 5 nm gold.

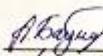
*Solid samples: № 7, 8, 9, 10, 11.*

Samples in the size of 1x1 cm were mounted on the holder with carbon tape, and then sputtered with gold 5 nm thick.

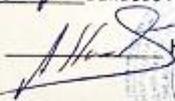
#### **Analysis**

The morphology of the samples (images) were obtained on an Auriga Crossbeam 540 scanning electron microscope (Carl Zeiss, Germany) at an accelerating voltage of 5 kV. The images were obtained using the InLens detector (an intralens detector of secondary electrons) in the range of magnifications from x100 to x10,000, up to 15 pieces, including measurement of up to 4 structural units per sample.

The energy-dispersive analysis (EDS mapping up to 15 elements) of the samples was carried out at an accelerating voltage of 20 kV, with an SE detector (secondary electron detector) at x500 magnification.

И.о. заместителя директора  Баумуратов А.С.

Административный директор  Бакаева А.Т.

Исполнительный Вице-президент  Кияшаков А.М.



**ФИО лица ответственного за проведенное исследование:**

Научный технолог - Даниева Н. М.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Фотографии с процессов исследований и испытаний, образцов разрабатываемых композиционных защитных покрытий



а



б



в



г

Рисунок Г.1 – Процесс приготовления образцов, лист 1



Д



е



ж

Рисунок Г.1, лист 2

# ПРИЛОЖЕНИЕ Д

## Стандарт организации

СТ ТОО - 200640009323-01-2023

### СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ

ТОО «Научно-экологическая организация»

УДК 69.056.53-024.29(045)  
КП ВЭД 20.30

МКС 87.060.20

#### УТВЕРЖДАЮ

Директор  
ТОО «Научно-экологическая  
организация»

*Наурузбаев Ж.Б.*

«14» 02 2023 г.



### ПОЛИМЕРНОЕ ЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ С ДОБАВКОЙ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА

СТ ТОО - 200640009323-01-2023

(введен впервые)

Срок действия

с «14» 02 2023 г.

до «14» 02 2028 г.

Держатель подлинника:  
ТОО «Научно-экологическая  
организация»  
г. Астана, ул 36, д. 15, кв 50

Разработан:  
ТОО «Научно-экологическая  
организация»  
*Серекпаева М.А.*  
«14» 02 2023 г.

г. Астана