

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

УДК 621.315.617.5, 623.168.2

ИННОВАЦИОННЫЕ ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ
ДЛЯ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ© 2024 г. Красильникова Л. Н.¹, Смешко А. В.^{1,*}, Кочина Т. А.¹,
Епимахов В. Н.², Шилова О. А.¹¹НИИ «Курчатовский институт» — Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова,
Россия, 199034, Санкт-Петербург наб. Макарова, 2²ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова»,
Россия, 188540, Ленинградская область, Сосновый Бор, Копорское шоссе, 72

*e-mail: alya.smeshko87@mail.ru

Поступила в редакцию 21.06.24

После доработки 10.09.24

Принята к публикации 13.09.24

Разработаны составы теплостойких органосиликатных композиций холодного отверждения для АЭС на основе ОС 51-03. Определены коэффициенты дезактивируемости.

Ключевые слова: Органосиликатные покрытия, дезактивируемость, атомная энергетика

DOI: 10.31857/S0132665124060094, **EDN:** DVNALV

ВВЕДЕНИЕ

Органосиликатные покрытия (ОСП) были впервые разработаны в середине XX века. Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова АН СССР получил правительственное задание на разработку теплостойких и атмосферостойких (в условиях влажного тропического климата) электроизоляционных покрытий для герметизации проволочных резисторов. В термин «органосиликатные» вкладывался особый смысл. Отличительное качество органосиликатных материалов в ряду полимерных, керамических, стеклокерамических, стеклокристаллических композитов — их способность сочетать ценные функции составляющих компонентов (кремнийорганических полимеров, гидросиликатов и оксидов тугоплавких металлов) [1]. В научной литературе термин «органосиликатные» взаимозаменяем термином «гибридные» [2]. Термин «гибридный» (hybrid materials) означает, что материалы получены «за счет взаимодействия химически различных составляющих (компонентов), чаще всего органических и неорганических, формирующих определенную (кристаллическую, пространственную) структуру, отличающуюся от структур исходных реагентов, но часто наследующую определенные свойства и функции исходных структур» [3].

Благодаря кремнийорганической основе, адсорбционно-химическому взаимодействию компонентов (полиорганосилоксанов и гидросиликатов), происходящему в процессе синтеза органосиликатной композиции за счет механоактивации, а также наличию в составе оксидов тугоплавких металлов, ОСП обладают атмосферостойкостью, термо- и радиационной стойкостью. Поэтому они нашли

применение в различных областях техники. В 1978 г. Институтом химии силикатов им. И. В. Гребенщикова были разработаны Технические условия: ТУ84-725-78 «Композиции органосиликатные». Это окончательно утвердило органосиликатные композиции и ОСП на их основе как новый класс материалов.

Одним из важных направлений использования ОСП является атомная промышленность. Для окраски оборудования АЭС успешно используется органосиликатная композиция ОС 51-03, обладающая термостойкостью до 300 °С. В последние годы, в связи с тем, что Россия строит атомные станции по всему миру, возрос интерес к ОСП, появились требования, связанные с совершенствованием свойств ОСП на основе ОС 51-03, прежде всего с улучшением их дезактивируемости и с необходимостью отказа от покрывного слоя лака КО-921, который используется для повышения гладкости поверхности ОСП, но усложняет и удлинняет технологический процесс нанесения защитного покрытия. Первые шаги по оптимизации состава органосиликатной композиции ОС 51-03 были сделаны в отношении увеличения связующего (кремнийорганического лака) за счет уменьшения пигментов (тугоплавких оксидов). С опорой на богатый опыт и экспериментальные данные было выбрано единственное правильное массовое соотношение компонентов, когда полимерное связующее полидиметилфенилсилоксан по отношению к гидросиликату не превышает 2,24 к 1. Это техническое решение было запатентовано [4]. Однако проведенные исследования дезактивируемости этого покрытия показали, что этот показатель необходимо улучшать. Поэтому целью данного исследования было улучшение дезактивируемости ОСП, полученного в соответствии с рекомендациями патента № 2748705, без ухудшения его физико-механических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы следующие реактивы: кремнийорганический лак КО-921 (ООО «Дельтапласт»), хризотилковый асбест (ООО «Асбестпромснаб»), слюда-мусковит $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$ (дисперсность <160 мкм, АО «ЛенРеактив»), слюда-флогопит $KMg_3[AlSi_3O_{10}] \cdot (F,OH)_2$ СМФ 160 (АО «Слюдавая фабрика»), тальк М-15 (ООО «Эпсилон»), оксид хрома (III) Cr_2O_3 квалификации «ч.д.а.» (АО «ЛенРеактив»), толуол квалификации «х.ч.», 99.94% (АО «Вектон»), отвердитель продукт АГМ-9 (ООО «Тантал-ЛК»).

Композиции изготавливали в лабораторных условиях следующим образом. В шаровую фарфоровую мельницу объемом 0.5 л загружали фарфоровые шары объемом 0.15–0.2 л, сухие компоненты, лак (раствор немодифицированного полидиметилфенилсилоксана в толуоле), органический растворитель в количестве, достаточном для нанесения полученной суспензии предполагаемым методом. После 48 ч вращения шаровой мельницы материал выгружали. Полученные композиции можно наносить на подложку различными методами: окунанием, наливом, пульверизацией, кистью, валиком. Холодное отверждение покрытия достигалось путем введения в композицию перед нанесением отвердителя продукта АГМ-9 в количестве 2% на суспензию.

Исследование дезактивируемости покрытий

Испытанию подвергались ОСП, нанесенные на стальные диски диаметром 29 мм и толщиной 3 мм. Испытаний проводились в организации ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова». Испытания образцов проводили в соответствии

с требованиями, изложенными в ГОСТ Р 53371-2009 («Материалы и покрытия полимерные защитные дезактивируемые. Методы определения коэффициента дезактивации»).

Проведение измерений и обработку результатов выполняли в соответствии с требованиями, изложенными в ГОСТ 25146-82 («Материалы радиохимических производств и атомных энергетических установок. Метод определения коэффициента дезактивации»).

Порядок проведения испытаний на дезактивируемость

В качестве исходного радиоактивного раствора ^{137}Cs использовали солянокислый раствор хлорида цезия (паспорт №71-097-20(1)), а в качестве радиоактивного раствора ^{152}Eu (14.8% ^{154}Eu) – солянокислый раствор хлорида европия (паспорт-сертификат № 5626). Объемная активность раствора ^{137}Cs составляла $(2.0 \pm 0.2) \cdot 10^7$ Бк/дм³, рН = 5.8. Объемная активность раствора ^{152}Eu составила $(2.1 \pm 0.2) \cdot 10^{+7}$ Бк/дм³, рН = 5.3.

В центр каждого образца наносили микропипеткой 0.15 мл загрязняющего радиоактивного раствора в виде одной капли. Затем образцы сушили при температуре 23 °С в течение 18–20 ч с последующим измерением уровня начального радиоактивного загрязнения. Далее образцы вставляли в держатель из фторопласта-4, который помещали в стеклянный стакан, заполненный 240 мл дезактивирующей водной рецептуры. В качестве дезактивирующей рецептуры использовали препарат дезактивирующий СФ-3К, содержащий 0.5% (по массе) препарата СФ-3 (0.15% сульфанола, 0.35% полифосфата натрия) и 0.5% (по массе) щавелевой кислоты. Дезактивацию образцов проводили путем перемешивания раствора с помощью магнитной мешалки в следующем порядке: обработка дезактивирующей водной рецептурой – 10 мин, обработка дистиллированной водой – 5 мин. Образцы после дезактивации просушивали фильтровальной бумагой и выдерживали при комнатной температуре в течение 1 ч. Измерение уровня остаточного радиоактивного загрязнения проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 25146-82, одновременно фиксируя фоновый уровень загрязнения, регистрируемый радиометрической установкой. Цикл загрязнения–дезактивации повторяли три раза в соответствии с п.6.9 ГОСТ Р 53371-2009. Коэффициенты дезактивации $K_{д1}$, $K_{д2}$, $K_{д3}$ рассчитывали по отношению к изотопам ^{137}Cs и ^{152}Eu по 3 образцам на радионуклид.

Теплостойкость

Для определения теплостойкости отвержденных покрытий, образцы помещали в холодную муфельную печь. Далее нагревали до температуры 350 °С. Выдержка образцов при данной температуре составляла 5 ч. После охлаждения до комнатной температуры поверхность образцов рассматривалась на наличие дефектов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав исследованных органосиликатных композиций приведен в таблице 1.

Результаты испытаний ОСП на дезактивируемость

Результаты определения коэффициентов дезактивируемости ($K_{д1}$, $K_{д2}$, $K_{д3}$) радионуклидов ^{137}Cs и ^{152}Eu образцов лакокрасочного покрытия, которые являются альтернативой ОС-51-03, представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 1. Состав исследованных композиций

Наименование компонента	Соотношение компонентов, мас. %			
	51-03М	51-03М 1	51-03М 2	51-03М 3
Немодифицированный полидиметилфенилсилоксан (в расчете на сухое вещество)	67	67	67	67
Хризотилковый асбест	16	—	—	—
Слюда-мусковит	14	30	-	14
Слюда-флогопит	—	—	30	—
Тальк	—	—	—	16
Cr ₂ O ₃	3	3	3	3

Таблица 2. Результаты определения коэффициентов дезактивируемости ($K_{д1}$, $K_{д2}$, $K_{д3}$) ^{137}Cs с образцов лакокрасочного покрытия, которое является альтернативой ОС-51-03

Наименование ОСП	Коэффициенты дезактивации ^{137}Cs		
	$K_{д1}$	$K_{д2}$	$K_{д3}$
ОС-51-03М	39 ± 4	18 ± 1	13 ± 3
ОС-51-03М 1	55 ± 2	38 ± 1	28 ± 2
ОС-51-03М 2	287 ± 42	104 ± 2	60 ± 2
ОС-51-03М 3	1282 ± 107	121 ± 26	73 ± 5

Таблица 3. Результаты определения коэффициентов дезактивируемости ($K_{д1}$, $K_{д2}$, $K_{д3}$) ^{152}Eu с образцов лакокрасочного покрытия, которое является альтернативой ОС-51-03

Наименование ОСП	Коэффициенты дезактивации ^{152}Eu		
	$K_{д1}$	$K_{д2}$	$K_{д3}$
ОС-51-03М	94 ± 22	42 ± 4	27 ± 3
ОС-51-03М 1	222 ± 31	135 ± 8	100 ± 10
ОС-51-03М 2	798 ± 116	303 ± 44	173 ± 33
ОС-51-03М 3	1700 ± 906	389 ± 85	243 ± 22

Как видно из табл. 2 и 3, для ОС-51-03М 1 удалось превысить требуемое значение 60 для коэффициента дезактивации на заключительном третьем этапе только по европию ($K^{152}\text{Eu} = 100 \pm 10$), чтобы дезактивация считалась успешной. Для ОСП ОС-51-03М 2 коэффициент дезактивации по ^{137}Cs соответствовал $K^{137}\text{Cs} = 60 \pm 2$, а для ^{152}Eu оказался существенно выше требуемого номинала — $K^{152}\text{Eu} = 173 \pm 33$. Наиболее хорошие результаты показало ОСП ОС 51-03М 3: $K^{137}\text{Cs} = 73 \pm 5$ и $K^{152}\text{Eu} = 243 \pm 22$. Полученные успешные результаты можно связать прежде всего с удачным выбором наполнителя — гидросиликата. Наиболее хорошие результаты показала композиция на основе талька и слюды мусковит.

Все исследованные покрытия обладают теплостойкостью до 350 °С, после испытания на поверхности образцов отсутствуют дефекты (трещины, отслоения и др.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найдены оптимальное соотношение связующего, наполнителей и пигментов в органосиликатной композиции ОС 51-03, активно используемой для окраски оборудования АЭС, что позволило отказаться от покровного слоя органосиликатного лака КО-921, ухудшающего теплостойкость и другие защитные свойства покрытия. Оптимизирован состав наполнителей, что позволило добиться высокой дезактивируемости и теплостойкости до 350 °С покрытий без использования покровного слоя лака. Проводятся дальнейшие исследования по совершенствованию состава покрытий для улучшения физико-механических свойств.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ КИ – ИХС: 1023032900385-8-1.4.3 и 1023033000122-7-1.4.3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко В.Я., Шилова О.А., Кочина Т.А., Барина Л.Д., Белый О.В. Экологически безопасные защитные покрытия для транспорта // Вестник РАН. 2019. Т. 89. № 6. С. 593–602.
2. Кудина Е.Ф. Органосиликатные материалы (обзор) // Материалы, технологии, инструменты. 2013. Т. 18. № 4. С. 31–42.
3. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов [Электронный ресурс]. 2013. Режим доступа: <http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article723>. Дата обращения: 26.08.2013.
4. Буслаев Г.С., Кочина Т.А., Красильникова Л.Н., Милютина П.А., Шилова О.А. Теплостойкое защитное органосиликатное покрытие для АЭС. Патент РФ № 2748705 // Б.И. 2021. № 16.