

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ТЕПЛОСТОЙКИЕ ЗАЩИТНЫЕ ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ
ДЛЯ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

© 2020 г. Г. С. Буслаев¹, Т. А. Кочина¹, *, Л. Н. Красильникова¹,
П. А. Милютин¹, О. А. Шилова¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: t-kochina@mail.ru

Поступила в редакцию 11.11.2019 г.

После доработки 06.02.2020 г.

Принята к публикации 03.04.2020 г.

Разработан органосиликатный материал холодного твердения для покрытий с улучшенной дезактивируемостью, что позволяет не наносить дополнительно на ее поверхность слой лака. По своим физико-механическим характеристикам и теплостойкости (300°C) данное покрытие не уступает ныне применяемому покрытию ОС-51-03.

DOI: 10.31857/S0132665120040046

Гибридные органо-неорганические материалы ввиду их превосходства по ряду свойств по сравнению с ненаполненными полимерами получили большое распространение в технике. Один из видов гибридных композитов – органосиликатные материалы (ОСМ), используемые в качестве покрытий (ОСП), клеев, паст, имеют достаточно широкую известность [1]. Их промышленный выпуск, организованный еще в 1960 г., осуществляется по ТУ 84-725-78. Востребованность ОСМ обусловлена комплексом важных технических характеристик: физико-механических, электроизоляционных, атмосферо-, тепло-, влагостойких и др. При этом теплостойкость ОСМ определяется не только составом полимерного кремнийорганического связующего, но и количественным соотношением (C) последнего к гидросиликатному слоистому наполнителю: чем меньше C , тем выше теплостойкость. Например, в соответствии с ТУ 84-725-78 у ОСП ОС-82-01, ОС-92-03, ОС-82-05 зеленые с теплостойкостью до 500°C, имеющих одно и то же кремнийорганическое связующее – лак КО-915 (полиметилдиметилфенилсилоксан, модифицированный пентафталевой смолой), C составляет 0.46, 0.45 и 0.38 соответственно. Правда, у последнего покрытия уже наблюдается некоторое снижение адгезионной прочности к металлической подложке. Попытка использовать ОСП ОС-92-05 темно-серое ($C = 0.19$) в качестве покрытия для электроизоляционной защиты микротермопар вообще не дала положительных результатов вследствие очень низкой адгезии материала к подложке. Поэтому для ОСП с вышеуказанным связующим с теплостойкостью до 500°C, т.е. до полного обезуглероживания материала в течение 2 ч, вероятно, минимальная величина C составляет 0.4.

Для ОСП, как и для других покрытий, имеет значение товарный вид поверхности и неизменность этого вида (в том числе и цветового) в процессе эксплуатации материала. Поскольку некоторые ОСП используются при температуре 500°C, то для сохране-

ния цвета покрытия используют термостойкие пигменты. Для зеленого цвета применяют Cr_2O_3 , светло-зеленого – смесь Cr_2O_3 и TiO_2 , для белого – TiO_2 и др. Никакого влияния на термостойкость пигменты не оказывают. Наоборот, например, в ОСП ОС-92-03 зеленое количество Cr_2O_3 снижено до 3 вес. % и, благодаря удачному подбору гидросиликатов и величине $C = 0.45$, покрытие имеет термостойкость 500°C и удовлетворительную эластичность. Оно применялось (неопубликованные данные) в спецтехнике в качестве покрытия для проволочных резисторов типа С5-32В. Последние подвергаются тепловому воздействию при температуре $300\text{--}350^\circ\text{C}$ в течение 5000 ч. Задача осложнялась тем, что в местах соприкосновения металлического колпачка с керамикой и проволоки с керамикой возникают дополнительные внутренние напряжения. Из 13 серийных и опытных марок ОСП пригодным оказался только этот материал.

Для повышения термостойкости ОСП оказалось перспективным не только уменьшение C , но и добавка в материал различных неорганических веществ: двухзамещенного алюмофосфата (до 600°C , $C = 0.73$) [2], алюмоборосиликатного стекла (до 700°C , $C = 0.69$) [3].

В соответствии с кодовым обозначением по ГОСТ 3825-73 органосиликатные композиции (ОСК) в ТУ 84-725-78 разделены на 6 групп по их основному назначению: атмосферостойкие (1), специальные (5), маслобензостойкие (6), химстойкие (7), термостойкие (8), электроизоляционные (9). Эти цифры входят в кодовые обозначения ОСК после аббревиатуры ОС. Следующие цифры указывают тип полимерного компонента связующего (1–7) и регистрационный номер композиции внутри группы по основному назначению [4].

Однако принятое распределение ОСК по группам назначения не отображает многофункциональности ОСП. Например, защитная атмосферостойкая композиция ОС-12-01 зеленая и электроизоляционная ОС-92-07 зеленая имеют совершенно одинаковый состав (на основе связующих – лаков КО-915 и КО-075) и отличаются только тем, что на заводе-изготовителе у покрытия первой ОСК не проверяются, а у второй проверяются электроизоляционные и диэлектрические свойства. Отсутствие на поверхности данного покрытия после пятичасовой выдержки при 400°C каких-либо дефектов, кроме незначительного посветления [5, с. 96], позволяет отнести данный материал к термостойким. И действительно, ОСК ОС-92-07 используется для пропитки кремнеземных тканей и изготовления высоконагревостойких радиопрозрачных стеклопластиков.

Покрытие ОС-51-03 холодного отверждения на основе связующего лака КО-921 (немодифицированный полидиметилфенилсилоксан), благодаря более высокому содержанию диметильных групп и наличию фенильных групп, кроме свойств ОСМ, указанных выше, характеризуется еще радиационной стойкостью и удовлетворительной дезактивирующей способностью. Минимальная величина C для ОСП на этом связующем неизвестна, и она для использования на АЭС не представляет интереса. Интерес представляет сохранение термостойкости материала 300°C при максимальной величине C , что способствует усилению дезактивирующей способности ОСП. Композиция вышеуказанного покрытия по своему качественному и количественному составу находится в диапазоне тех концентраций, которые даны в патенте РФ № 2213114 (второй вариант из трех). Содержание компонентов в формуле изобретения, мас. %: полидиметилфенилсилоксан – 45–60%, оксиды хрома и титана – 15–30%, асбест – 10–20%, силикат (слюда) – 10–20%. C композиции ОС-51-03 составляет 1.83, что обеспечивает термостойкость ОСП 300°C . Повышение в одном из примеров патента количества по-

лимерной связки за счет уменьшения содержания гидросиликатного наполнителя ($C = 4.33$) привело к тому, что покрытие не выдержало испытание на теплостойкость даже при 200°C .

Покрытие ОС-51-03 включено в ОСТ 9510590-2004 “Покрытия полимерные защитные для атомных станций”. В табл. В.4 части 2 этого ОСТа указано, что “покрытие предназначено для защиты вентиляционных систем из углеродистой стали при воздействии агрессивной паровоздушной среды с температурой от 200 до 280°C , радиоактивных аэрозольных загрязнений, ионизирующего излучения, дезактивирующих растворов, относительной влажности от 40 до 100% ”.

Сравнительное изучение радиационной стойкости покрытий на различных органополимерных связующих при 40°C при воздействии нейтронов показало, что ОСП ОС-51-03 выдерживает до начала разрушения интегральную дозу облучения 5×10^{19} нейтр./см², эпоксидная эмаль ЭП-525, пентафталевая эмаль ПФ-837, перхлорвиниловая эмаль ХВ-124, натуральная олифа выдерживают 5×10^{18} , 2×10^{17} , 10^{16} , 10^{14} нейтр./см² соответственно, то есть ниже, чем ОСП [6].

Другая важная характеристика материалов, используемых на АЭС, является их дезактивирующая способность, которая зависит в первую очередь от гладкости поверхности покрытия. Поскольку в процессе эксплуатации покрытия ОС-51-03 обнаружилась его недостаточная дезактивируемость, было предложено наносить на поверхность покрытия слой лака (связующего этой композиции), достаточно устойчивого по отношению к радиационному воздействию. В Научно-исследовательском и конструкторском институте монтажной технологии (г. Москва) были проведены испытания, которые подтвердили, что ОСП ОС-51-03 с дополнительным слоем кремнийорганического лака соответствует требованиям ГОСТ Р 51102-92 по критериям дезактивируемости и радиационной стойкости. Однако практика заводов, которые поставляют оборудование с ОСП на атомные станции, показала, что нанесение дополнительного слоя лака на покрытие создает технологические трудности. Перед нанесением слоя лака требуется время (не менее 10 – 12 сут) для отверждения покрытия до такой степени, чтобы оно стало устойчивым к действию растворителя, содержащегося в количестве 65 – 70% в разбавленном лаке. Данное требование не соответствует технологическим правилам принятым на заводах-изготовителях оборудования для АЭС: при окраске и сушке изделие должно находиться в малярном цехе не более одних суток.

Для преодоления вышеуказанных технологических трудностей работники заводов приняли решение совмещать композицию ОС-51-03 со связующим в количественном соотношении $1 : 1$ по сухому остатку. Расчет показывает, что в получаемом материале C становится равным 4.86 . Вероятно, это покрытие обладает хорошей гидрофобностью и дезактивируемостью, но в аварийной ситуации на АЭС при температуре 200°C и выше оно, безусловно, будет растрескиваться. Это подтверждает пример патента РФ № 2213114 второй вариант, который приводился выше.

Таким образом, в этом случае улучшение дезактивируемости ОСП идет за счет понижения теплостойкости, что конечно недопустимо, поскольку это ОСП нашло свое применение на АЭС как коррозионно-, радиационно- и теплостойкое покрытие до 300°C . При снижении теплостойкости ОСП утрачивает свое главное преимущество по сравнению с другими, в частности, эпоксидными покрытиями. По нашему мнению, решением данной проблемы может быть разработка нового материала с повышенным содержанием полимерного кремнийорганического связующего для улучшения дезактивируемости, но с сохранением теплостойкости покрытия до 300°C .

Выбор оптимального количества связующего проводили на основе композиции ОС-51-03 путем исследования ее модификаций, в которых увеличение содержания полимера происходило за счет уменьшения содержания пигментного компонента, а количество гидросиликатов оставалось на уровне композиции ОС-51-03. Влияние пигментов (в основном это оксиды металлов) на теплостойкость покрытия незначительно, и этот показатель зависит главным образом, как указывалось выше, от величины C . Увеличение содержания полимера повышает и величину C с 1.83, как у ОС-51-03, до 2.06, 2.17, 2.20 и 2.23. После испытаний на теплостойкость (выдержка при 300°C в течение 5 ч) и термоудар (от 20°C до 300°C, выдержка при этой температуре 15 мин и обратно до 20°C) 3 цикла никаких дефектов при максимальной величине C не наблюдалось. Дальнейшее увеличение C за счет уменьшения количества пигментов трудно осуществимо, поскольку оно и так сократилось в 5 раз, и нецелесообразно, так как были получены существенные результаты по улучшению дезактивируемости. Таким образом, в составах типа ОС-51-03 с величиной C , равной 2.23, ОСП имеют вполне достаточную термоустойчивость при аварийной ситуации на оборудовании, применяемом на АЭС.

Мы определили, что у покрытия ОС-51-03 с поверхностным слоем лака краевой угол смачивания равняется 88°, а у материала ОС-51-03М ($C = 2.23$) он составляет 98°. Испытания, проведенные на ЛАЭС (г. Сосновый Бор, Ленинградская обл.), по определению коэффициента дезактивируемости (ГОСТ Р 53371-2009 «Материалы и покрытия защитные дезактивируемые. Методы определения коэффициента дезактивации») показали, что отмываемость от радиоактивных загрязнений покрытий ОС-51-03М лучше, чем покрытий ОС-51-03 после первого цикла на 15%, и на 30% после третьего цикла.

Покрытие ОС-51-03М, высушенное предварительно до отлипа, можно отверждать без катализатора (горячее отверждение) с подъемом температуры 2–3 градуса в минуту до 260°C и выдержкой изделия при этой температуре в течение 3 ч. Холодное отверждение покрытия достигается добавкой в суспензию перед нанесением продукта АГМ-9 в качестве отвердителя в количестве 2–3% на суспензию. Для АЭС в основном используются ОСП холодного отверждения.

Покрытие ОС-51-03М имеет следующие характеристики: твердость по маятниковому прибору с маятником Персоза (ГОСТ Р 52166-2003) – 0.26; адгезия по методу решетчатых надрезов (ГОСТ 15140-78 С. 4) – 1 балл; прочность при изгибе (ГОСТ Р 52740-2007) – 1 мм; прочность при ударе (прибор У-1а) (ГОСТ 4765-73) – 50 см; водопоглощение (ГОСТ 21-513-76) – 0.41%; паропроницаемость при 52.5°C в расчете на 100 мкм толщины (ГОСТ 21472-81) – 13–13.5 г/м² · сут · кПа, удельное электрическое сопротивление при 20°C не менее 1.0×10^{12} Ом · см; электрическая прочность не менее 10 кВ/мм. Внешний вид покрытия и состояние металла под ним остались неизменными после выдержки при комнатной температуре в течение 120 сут в растворе, содержащем 3% NaCl и 0.125% H₃BO₃.

Для нового разработанного теплостойкого до 300°C покрытия ОС-51-03М в связи с улучшением его дезактивируемости по сравнению с ОС-51-03 не требуется нанесения дополнительного слоя лака или, как это делается на заводах, дополнительного введения связующего.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко В.Я., Шилова О.А., Кочина Т.А., Баринова Л.Д., Белый О.В. Экологически безопасные защитные покрытия для транспорта // Вестник РАН. 2019. Т. 89. № 6. С. 593–602.

2. *Буслаев Г.С., Кочина Т.А., Проскурина О.И.* Органосиликатные покрытия, содержащие двухзамещенный алюмофосфат для защитных электроизоляционных покрытий // *Физ. и хим. стекла.* 2016. Т. 42. № 3. С. 395–399.
3. *Буслаев Г.С., Кочина Т.А.* Патент № 2687443 РФ. Органосиликатная композиция для защитных электроизоляционных покрытий. Опубликовано 13.05.2019.
4. *Харитонов Н.П., Кротилов В.А., Островский В.В.* Органосиликатные композиции. Каталог-справочник. Л.: “Наука”, 1980. 91 с.
5. *Харитонов Н.П., Кротилов В.А., Худобин Ю.В., Буслаев Г.С., Степанов К.Н.* Органосиликатные материалы, их свойства и технология применения. Л.: “Наука”, 1979. 202 с.
6. *Павлова Ф.С., Лукашова Т.А.* Покрытия для защиты от коррозии конструкций энергетических реакторов // *Лакокрасочные материалы и их применение.* 1980. № 2. С. 24–25.