

ПРОБЛЕМЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ ТЕРМОСТОЙКИХ ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ АТОМНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

© 2025 г. О. А. Шилова¹, *, В. Н. Епимахов², Л. Н. Красильникова¹, А. В. Смешко¹,
В. А. Алексеев¹, Ю. Е. Горшкова³, В. Ю. Долматов⁴, А. Е. Барашков², Т. А. Кочина¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова – Филиал Федерального государственного бюджетного
учреждения «Петербургский институт ядерной физики Национального исследовательского центра
«Курчатовский институт», наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», Копорское шоссе, 72, Сосновый Бор,
Ленинградская область, 188540 Россия

³Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6, Дубна,
Московская область, 141980 Россия

⁴ФГУП «СКТБ «Технолог», тер. Усть-Славянка, Советский пр., 33а, Санкт-Петербург, 192076 Россия

*e-mail: olgashilova@bk.ru

Аннотация. Анализируются результаты дезактивируемости термостойких и радиационно стойких органосиликатных покрытий, предназначенных для защиты оборудования АЭС, в зависимости от их состава и шероховатости поверхности. Апробирована возможность улучшения физико-механических свойств этих покрытий за счет добавки детонационного наноалмаза.

Ключевые слова: органосиликатные композиции, кремнийорганический лак, гидросиликаты, шероховатость, атомно-силовая микроскопия, коэффициенты дезактивации

Финансирование работы. Данная работа финансировалась за счет средств бюджета филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ - ИХС.

Соблюдение этических стандартов. В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Поступила в редакцию 22.08.2025

После доработки 11.09.2025

Принята к публикации 12.09.2025

PROBLEMS OF DECONTAMINATION OF HEAT-RESISTANT ORGANOSILICATE COATINGS FOR THE NUCLEAR INDUSTRY

O. A. Shilova^{1, *}, V. N. Epimakhov², L. N. Krasil'nikova¹, A. V. Smeshko¹,
V. A. Alekseev¹, Yu. E. Gorshkova³, V. Yu. Dolmatov⁴, A. E. Barashkov², T. A. Kochina¹

¹*Branch of St. Petersburg Nuclear Physics Institute of National Research Centre "Kurchatov Institute" —
Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, St. Petersburg, 199034 Russia*

²*Aleksandrov Scientific Research Technological Institute, Sosnovyi Bor, Leningrad oblast, 188540 Russia*

³*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow oblast, 141980 Russia*

⁴*Special Design-Technological Bureau "Tekhnolog", St. Petersburg, 192076*

*e-mail: olgashilova@bk.ru

Abstract. The results of deactivation of heat-resistant and radiation-resistant organosilicate coatings intended for protection of nuclear power plant equipment depending on their composition and surface roughness are analyzed. The possibility of improving the physical and mechanical properties of these coatings by adding detonation nanodiamond is tested.

Keywords: organosilicate compositions, silicone varnish, hydrosilicates, roughness, atomic force microscopy, deactivation coefficients

Funding. This work was funded by the budget of the Scientific Research Center "Kurchatov Institute" — PIAF - IHS

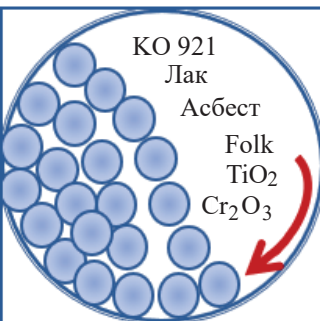
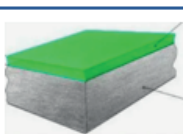
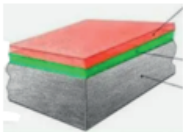
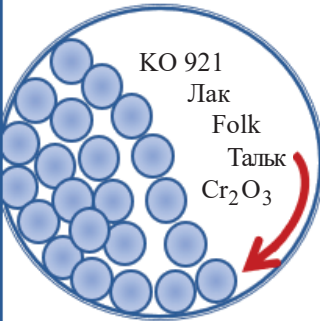
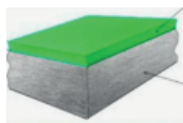
Ethics declarations. There are no human or animal studies in this work.

Conflict of interests. The authors of this work declare that they have no conflict of interest.

Received August 22, 2025

Revised September 11, 2025

Accepted September 12, 2025

		Шероховатость $S_a = 2.9 \text{ нм}$ $S_q = 4.4 \text{ нм}$	Коэффициенты дезактивации ($K_{д3}$) $^{137}\text{Cs}: <60$ $^{152}\text{Eu}: <60$
	КО 921 лак 	Шероховатость $S_a = 1.7 \text{ нм}$ $S_q = 2.4 \text{ нм}$	Коэффициенты дезактивации ($K_{д3}$) $^{137}\text{Cs}: >60$ $^{152}\text{Eu}: >60$
		Шероховатость $S_a = 1.0 \text{ нм}$ $S_q = 0.6 \text{ нм}$	Коэффициенты дезактивации ($K_{д3}$) $^{137}\text{Cs}: 73 \pm 5$ $^{152}\text{Eu}: 243 \pm 22$
Механоактивация	Нанесение органосиликатных покрытий	S_a – Средняя арифметическая шероховатость S_q – Средняя квадратическая шероховатость	Уровень дезактивации после трех обработок >60

ВВЕДЕНИЕ

Среди «чистых» источников энергии атомная генерация занимает 2-е место в мире, уступая лишь гидроэнергетике [1]. Наблюдается значительный рост мировой выработки ядерной энергии и среднего коэффициента использования установленной мощности [2, 3]. Эти данные свидетельствуют о сохраняющейся высокой эффективности работы мирового парка ядерных реакторов. Доля России в мире по атомной энергетике на АЭС составляет 19%. В России в настоящее время около 20% электроэнергии производится на атомных электростанциях (АЭС), т.е. каждый пятый киловатт-час электроэнергии в стране произведен на атомных станциях, а в европейской части России доля такой генерации – около 40% [2].

При этом общепризнано, что советские разработки обеспечили России большой задел в области мирного атома [2]. Это касается и разработок в области защитных покрытий для оборудования АЭС. В середине прошлого века в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова АН СССР были разработаны органосиликатные композиции, из которых получали термостойкие и радиационно стойкие защитные покрытия, пригодные для эксплуатации в зоне первого контура ядерных реакторов АЭС [4, 5]. Наибольшее распространение получила органосиликатная композиция ОС 51–03, которая производится на основе лака КО-921, представляющего собой раствор

(фенилсилсесквиоксан)-(диметилсилоксан) сополимера в толуоле, и высокодисперсных наполнителей – силикатов и оксидов тугоплавких металлов. Силикаты являются обязательными компонентами в составе органосиликатных композиций (ОСК). Считается, что в процессе изготовления ОСК под влиянием механоактивации они вступают в химическое взаимодействие с полиорганосилоксанами, что способствует высокой термостойкости получаемых органосиликатных покрытий (ОСП), значительно превышающей термостойкость, как исходных полиорганосилоксанов, взятых по отдельности, так и в сочетании с несиликатными наполнителями, например с оксидами металлов [5–7]. Благодаря слоистому строению силикатов (слюда, асбест) и наличию в них силанольных групп, вкуче с полисилоксанами, после механоактивации и отверждения такие композиции образуют единую пространственно-сшитую структуру [4–6]. Сравнительное изучение радиационной стойкости покрытий на различных органополимерных связующих при 40°C при воздействии нейтронов показало, что ОСП на основе ОСК ОС-51–03 выдерживает до начала разрушения интегральную дозу облучения 5×10^{19} нейтр./см², эпоксидная эмаль ЭП-525, пентафталева 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 [8].

В последние годы Госкорпорация «Росатом» осуществляет масштабную программу сооружения АЭС как в Российской Федерации, так и за рубежом. В настоящее время в России сооружаются три новых энергоблока. За рубежом строят 39 блоков (включая шесть блоков малой мощности) в 10 странах на разных стадиях реализации, в том числе такие АЭС, как «Аккую» (Турция), Бушер (Иран), «Куданкулам» (Индия), «Пакш-2» (Венгрия), «Руппур» (Бангладеш), «Сюйдапу» и «Тяньвань» (Китай), «Эль Дабаа» (Египет) [9]. Необходимость эксплуатации инфраструктуры и оборудования АЭС в экстремальных климатических условиях пустыни или тропиков привело к появлению новых, более жестких требований к свойствам защитных покрытий. Кроме того, учитывая сложную обстановку в мире, более строго стали испытывать защитные покрытия для АЭС, имитируя условия тяжелых аварий [10]. При этом авторами [11] доказано положительное влияние защитного покрытия ОС 51-03 на увеличение прочности разных типов бетонов в условиях, имитирующих запроектные аварии.

Большой объем работ по строительству новых энергоблоков АЭС приводит к необходимости изыскивать пути к сокращению длительности производственных циклов изготовления оборудования для АЭС. В частности, это касается защитного термостойкого и радиационно стойкого ОСП, получаемого из композиции ОС 51-03. Помимо вышеуказанных термостойкости и радиационной стойкости ОСП, необходимым условием его применения на АЭС является дезактивируемость. Дезактивация – это обеззараживание посредством удаления радиоактивных веществ с зараженной территории, с поверхности зданий, сооружений, техники, одежды и др. Для улучшения дезактивируемости еще в советское время было предложено покрывать сформированное ОСП слоем лака КО 921 для придания поверхности большей гладкости. Однако это существенно удлиняет производственный цикл окраски оборудования. Кроме того, в последнее время появилось много нареканий к качеству лака. В связи с этим в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (в настоящее время – Филиал «Петербургского института ядерной физики им. Б.П. Константинова» НИЦ «Курчатовский институт») был разработан новый, модифицированный вариант композиции ОС 51-03 – ОС 51-03М композиция, которая не требует использования финишного поверхностного лакового слоя, при этом высокая термостойкость покрытия сохраняется [12]. Результат удалось получить, увеличив количество лака в композиции и уменьшив количество пигмента (тугоплавких оксидов), выбрав единственно правильное массовое соотношение компонентов, когда полимерное связующее лак КО-921 по отношению к гидросиликату не должно превышать 2.24 к 1. Это техническое решение было запатентовано. Однако проведенные исследования дезактивируемости этого покрытия показали, что этот показатель необходимо улучшать [13]. Дальнейшие исследования позволили добиться существенного улучшения дезактивируемости за счет оптимизации состава гидросиликатов, получив

инновационную композицию ОС-51-03М2 [13]. Однако оказалось, что физико-механические свойства покрытий ухудшились. При этом до сих пор не до конца понятно, что оказывает доминирующее влияние на дезактивируемость – гладкость поверхности или состав покрытия.

Целью настоящего исследования является сравнительный анализ состояния поверхности покрытий и их дезактивируемости, полученных из классической органосиликатной композиции ОС-51-03, в т.ч. с финишным слоем лака КО 921, и из модифицированных ОС 51-03М и ОС 51-02М2, с прогнозом о влиянии шероховатости на дезактивируемость поверхности, а также проверка гипотезы о влиянии структурирующей добавки – детонационного наноалмаза – на улучшение физико-механических свойств ОСП, полученных из композиции ОС 51–02М2, обладающих хорошей дезактивируемостью без финишного слоя лака.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез органосиликатных композиций

Для приготовления ОСК были использованы следующие реактивы:

- связующее: кремнийорганический лак КО-921 (ООО «Дельтапласт»);
- наполнители: 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 «Слюдяная фабрика»), тальк М-15 (ООО «Эпсилон»);
- пигмент: оксид хрома (III) Cr_2O_3 квалификации ЧДА (АО «ЛенРеактив»);
- органический растворитель: толуол квалификации х.ч., 99.94% (АО «Вектон»);
- отвердитель: продукт АГМ-9 («ООО «Тантал-ЛК»);
- модификаторы (структурирующие агенты) – алмаз детонационного синтеза (ДНА), производство ФГУП «СКТБ «Технолог», марки ДНА - 6.5, полученный из смеси тротила с гексогеном (50/50), подвергнутый нагреву в автоклаве при ограниченном доступе воздуха при 650°C в течение 2 ч. Выход составляет 92 масс. % от массы загруженного в автоклав исходного ДНА. ДНА-6,5 частично дезагрегирован и образует достаточно устойчивую суспензию в воде и органических растворителях.

Синтез ОСК осуществляли в лабораторных условиях. В шаровую фарфоровую мельницу объемом 0.5 л загружали фарфоровые шары объемом 0.15–0.2 л, наполнители и пигмент, лак и органический растворитель в количестве, достаточном для нанесения полученной суспензии предполагаемым методом. После гомогенизации и механоактивации в течение 48 ч в шаровой мельнице полученные ОСК выгружали. Перед нанесением в ОСК вводили отвердитель АГМ-9 в количестве

Таблица 1. Состав исследованных органосиликатных композиций**Table 1.** Composition of studied organosilicate composites

Компонент, масс. %	Марки ОСК				
	ОС 51-03	ОС 51 51-03_лак*	ОС 51-03М	ОС 51-03М2	ОС 51-03М2-ДНА
Лак кремнийорганический КО 921 в расчете на сухое вещество	55	55	67	67	67
Хризотилковый асбест	15	15	16		—
Слюда—мусковит	15	15	14	14	14
Тальк	—	—	—	16	16
Оксид хрома (III) Cr_2O_3	5	5	3	3	2
Оксид титана—рутил TiO_2	10	10	—	—	—
Детонационный наноалмаз, ДНА-6.5	—	—	—	—	1

*Покрытие ОС 51-03 с финишным слоем лака КО 921 на поверхности.

2 масс. % по отношению к массе каждой из композиций. Составы ОСК приведены в Табл. 1.

Формирование покрытий

Нанесение ОСК на подложки осуществляли пневматическим распылением или наливом. Для исследования адгезии использовались пластины из стали (марка пс-08, размер $150 \times 70 \times 2$ мм) и стекла (размер $70 \times 200 \times 1.8$ мм), а для определения прочности на удар — пластины из алюминия (размер $100 \times 100 \times 2$ мм). Исследовались покрытия холодного отверждения, термообработка не проводилась.

Исследование физико-механических свойств покрытий

Адгезия измерялась по методу решетчатого надреза (ГОСТ 31149-2013). Прочность на удар определяли на приборе У-1, ГОСТ 4765, масса шарика 1 г, диаметр 8 мм. Твердость покрытий (ГОСТ 5233) определялась по показаниям твердомера ТМЛ-2124 с маятником Персоза. Для определения твердости органосиликатные композиции наносили на стеклянные пластинки.

Исследование состояния поверхности покрытий

Исследование морфологии поверхности ОСП проводилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в Лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований (Дубна, Московская область, Россия). Изображения топологии поверхности покрытий были получены на сканирующем зондовом микроскопе NTEGRA (NT-MDT Spectrum Instruments, Зеленоград, Россия) в полуконтактном режиме со скоростью сканирования 0.3–0.6 Гц. Так, для сканов, представленных на Рис. 1а–г и Рис. 2в, размером 3×3 мкм (512×512 пикселей) скорость съемки составляла 1.8 мкм/с. Для исследования поверхности использовалась

игла NGS30 (NT-MDT Spectrum Instruments, Зеленоград, Россия). Обработка изображений и определение шероховатости поверхностей выполнены с помощью программного обеспечения NT-MDT Spectrum Instruments Image Analysis P9.»

Методика исследования дезактивируемости покрытий

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

— радиометр РКС-02С1 зав. № 040А (метрологические характеристики не хуже характеристик, указанных в пунктах 2.1.1, 2.1.2 ГОСТ 26412-85);

— эталонный источник бета-излучения марка 0877.4СО-213.18, аттестованная активность радионуклидов $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$, на 22.06.2022 г. — 1890 Бк, рассчитанная активность на 20.10.2023 г. — 1831,17 Бк;

— прибор, комбинированный для измерения условий окружающей среды Testo 622, зав. № 39524564/0720;

— весы лабораторные ВЛ-210, зав. номер А170.

*Порядок проведения испытаний
на дезактивируемость*

В качестве исходного радиоактивного раствора ¹³⁷Cs использовали солянокислый раствор хлорида цезия (паспорт № 71-097-20(1); в качестве радиоактивного раствора ¹⁵²Eu (14.8% ¹⁵⁴Eu) использовали солянокислый раствор хлорида европия (паспорт-сертификат № 5626). Объемная активность раствора ¹³⁷Cs составляла (2.0 ± 0.2)·10⁷ Бк/дм³, рН = 5.8. Объемная активность раствора ¹⁵²Eu составила (2.1±0.2)·10⁷ 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 в соответствии с ГОСТ Р 53371-2009 «Материалы и покрытия полимерные защитные дезактивируемые. Методы определения коэффициента дезактивации». 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. Дезактивирующая рецептура содержала 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 ¹³⁷Cs и ¹⁵²Eu по 3 образцам на радионуклид.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

*Влияние состава и шероховатости поверхности
покрытий на дезактивацию поверхности*

ОСП, получаемые из композиции ОС 51-03 с финишным слоем лака, отвечают требованиям по дезактивируемости, предъявляемым к покрытиям, находящимся в зоне первого контура ядерного реактора АЭС. Коэффициент дезактивации после трех обработок для изотопа цезия-137 должен быть более 60 (ГОСТ 51102-97). Как уже указывалось выше, модификация состава композиции, а именно: изменение соотношения связующего (кремнийорганического лака) и высокодисперсных пигментов (Cr₂O₃, TiO₂), позволило отказаться от финишного слоя лака. В то же время за счет наличия силикатов сохранилась необходимая высокая термостойкость ОСП (300–350°С) [12, 13], но не был достигнут необходимый уровень дезактивации покрытий [13]. Дальнейшее изменение в составе наполнителей (гидросиликатов), прежде всего, отказ от использования асбеста, позволило добиться высокой дезактивируемости ОСП (Табл. 2).

Как видно из Табл. 2, на протяжении всех трех циклов загрязнения-дезактивации значения коэффициентов дезактивации для покрытия ОС 51-03М2 (без хризотилового асбеста) существенно выше, чем для покрытий с асбестом ОС 51-03М.

Фиксация радионуклидов на поверхности и в объеме покрытия может протекать по нескольким механизмам: адгезии, образования двойного электрического слоя, хемосорбции, диффузии в капиллярах, ионного обмена и другим. С практической точки зрения все эти механизмы можно разделить на два вида: сорбция на активных центрах и фиксация за счет проникновения в поры покрытия. Десорбция протекает по обратному механизму по механизму рефиксации с активных

Таблица 2. Результаты определения коэффициентов дезактивации ($K_{д1}$, $K_{д2}$, $K_{д3}$) ¹³⁷Cs и ¹⁵²Eu для органосиликатных покрытий, полученных из модифицированных органосиликатных композиций

Table 2. Results of determining decontamination coefficients ($K_{д1}$, $K_{д2}$, $K_{д3}$) ¹³⁷Cs and ¹⁵²Eu on organosilicate coatings obtained from modified organosilicate composites

Наименование покрытия	Коэффициенты дезактивации ¹³⁷ Cs		
	$K_{д1}$	$K_{д2}$	$K_{д3}$
ОС 51-03М	188 ± 22	80 ± 4	38 ± 2
ОС 51-03М2	1282 ± 107	121 ± 26	73 ± 5
Наименование покрытия	Коэффициенты дезактивации ¹⁵² Eu		
	$K_{д1}$	$K_{д2}$	$K_{д3}$
ОС 51-03М	11 ± 2	10 ± 3	9 ± 2
ОС 51-03М2	1700 ± 906	389 ± 85	243 ± 22

центров или редиффузии. Поэтому и для дезактивации необходимо подбирать или химически реакционные растворы, а для редиффузии – кроме того, и время контакта с дезраствором. Существенный вклад оказывают наполнители и физико-химическое состояние радионуклида в загрязняющем растворе. Таким образом, эффективная дезактивация полимерных материалов определяется специфическими свойствами этих материалов и загрязняющих растворов, что и подтверждается данными по дезактивации после загрязнения.

В нашем исследовании оставалось невыясненным, что же оказывает доминирующее влияние на дезактивируемость покрытий – гладкость поверхности или слоистая структура наполнителя, прежде всего асбеста, который, видимо, хорошо поглощает и удерживает

радионуклиды. Для ответа на этот вопрос с использованием метода АСМ было проведено исследование морфологии поверхности ОСП и оценена шероховатость их поверхности. Впервые было осуществлено сравнение этого показателя для классического варианта ОСП, в том числе с финишным слоем лака, применяемых на АЭС в настоящее время, с показателями шероховатости для инновационных ОСП, полученных из двух модифицированных ОСК (Рис. 1).

В Табл. 3 обобщены данные по дезактивируемости для всех указанных покрытий в сравнении с параметрами, характеризующими шероховатость их поверхности. В инновационном покрытии ОС 51-03 М2 асбест заменен на тальк. Тальк, как известно [14], единственный функциональный наполнитель, который одновременно

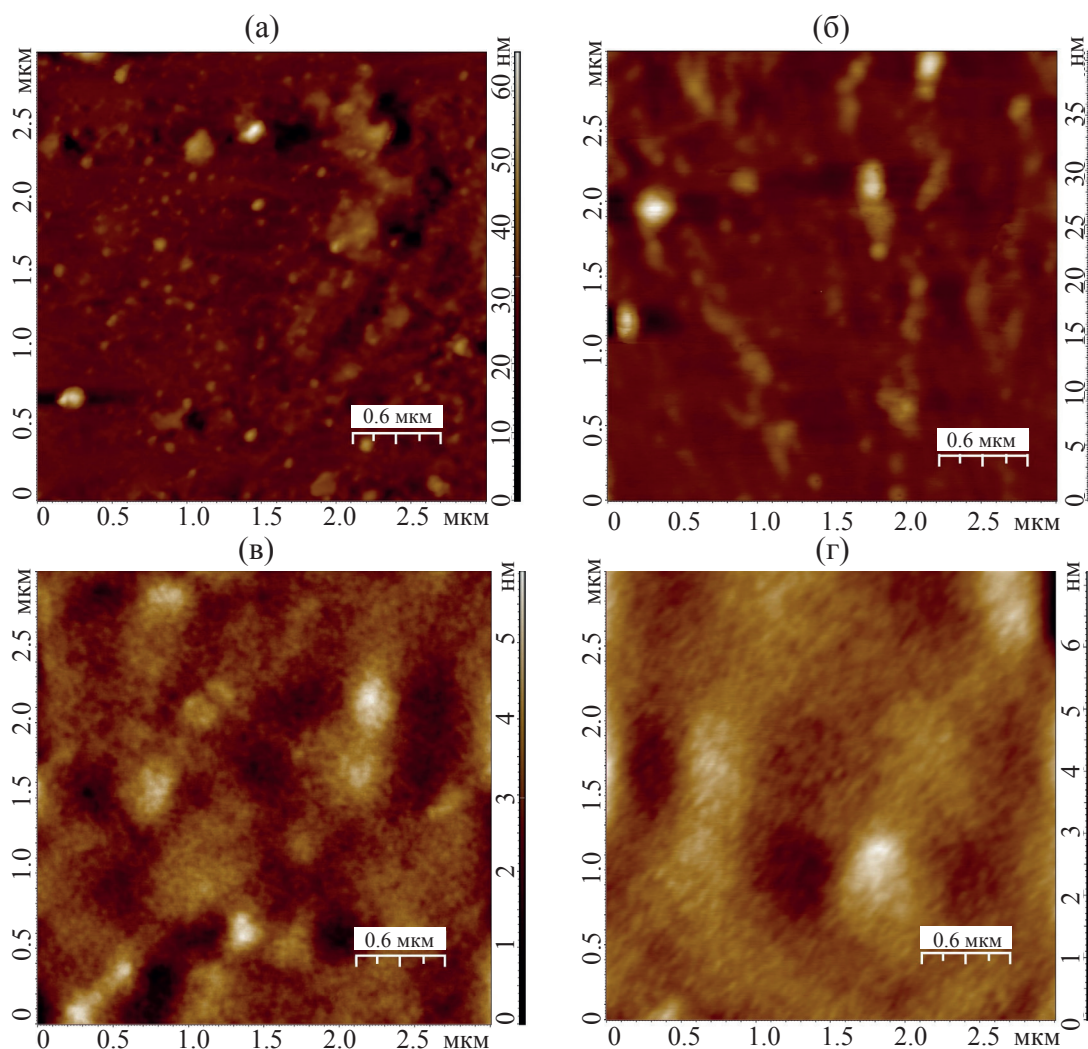


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности органосиликатных покрытий, полученных из немодифицированных и модифицированных органосиликатных композиций (маркировки и составы приведены в Табл. 1): (а) ОС 51-03; (б) ОС-51-03_лак; (в) ОС 51-03М; (г) ОС-51-03М2.

Fig. 1. AFM images obtained for the surfaces of organosilicate coatings prepared from unmodified and modified organosilicate composites (denotations and compositions are presented in Table 1): (a) OS 51-03; (b) OS-51-03_lacquer; (c) OS 51-03M; (d) OS-51-03M2.

положительно влияет на технологические, эксплуатационные, физико-механические и декоративные свойства лакокрасочных покрытий. Химическая инертность талька позволяет применять его в рецептурах антикоррозионных материалов. Он обладает низкой пористостью, что способствует повышению защитных свойств покрытия за счет уменьшения диффузии агрессивных веществ [15].

Как видно из Табл. 3, поверхность классического варианта покрытия (ОС 51-03) существенно более шероховатая, чем поверхность того же покрытия с финишным слоем лака. Использование модифицированной композиции с увеличенным содержанием связующего (кремнийорганического лака), несмотря на сохранение в составе ОСП хризотилового асбеста, отличается высокой гладкостью. Тем не менее способность к дезактивации у этого покрытия оказалась недостаточной для использования на АЭС в зоне первого контура ядерного реактора. Замена асбеста на тальк в модифицированном покрытии ОС 51-03М позволила существенно повысить коэффициенты дезактивации по отношению к радионуклидам ^{137}Cs и особенно к радионуклидам ^{152}Eu . При этом шероховатость покрытия ОС 51-03М2 осталась на прежнем уровне. Таким образом, гладкость поверхности не является единственной характеристикой, от которой зависит дезактивируемость покрытий. Более того, внутренняя структура ОСП, наличие наполнителей, хорошо поглощающих и удерживающих радионуклиды, оказывает более существенное влияние.

Исследования, направленные на улучшение физико-механических свойств покрытий

Органосиликатные покрытия для АЭС должны иметь хорошую адгезию к защищаемой поверхности (металлу, бетону), обладать достаточной прочностью на удар и твердостью. К сожалению, удаление такого наполнителя, как хризотилловый асбест, и уменьшение содержания пигмента отрицательно сказались на физико-механических свойствах покрытий из модифицированных ОСК. Одним из путей улучшения физико-механических свойств покрытий, получаемых из лакокрасочных и

золь-гель композиций, является введение в них специальных добавок. В последнее время в качестве структурирующих добавок в лаки и лакокрасочные композиции стали вводить наночастицы углеродных материалов, оксидов кремния и металлов [16–20]. Так, авторы [19–21] отмечают, что введение наноматериалов в лакокрасочные покрытия повышает адгезионно-когезионное взаимодействие и оказывает положительное воздействие на эксплуатационные характеристики покрытий строительных металлоконструкций (механическая прочность, огнестойкость, антистатичность, тепловая защита, химическая стойкость, диэлектрические характеристики). Например [21], усиливающий эффект от совместного введения углеродных нанотрубок (0.1%) и наночастиц оксида висмута (1%) возникает за счет изменения структуры покрытия с глобулярной на фибриллярную и уменьшения величины выступов в покрытии, по параметру средней шероховатости (R_a), с 50–60 до 10–15 нм. Нечто подобное нами было обнаружено для покрытия, полученного из кремнезоля на основе гидролизованного тетраэтоксисилана и эпоксидной диановой смолы [22]. Небольшие добавки детонационного наноалмаза (0.20–0.25 масс. % ДНА) изменили структуру эпоксидно-силоксанового покрытия, для которого характерно микрофазовое расслоение. Эпоксидная и кремнеземная взаимопроникающие области, имеющие округлую форму, под влиянием ДНА вытянулись, что упрочнило структуру покрытия. Результаты натурных испытаний этих покрытий в течение нескольких месяцев на российской антарктической станции Беллинсгаузен, где ежедневно температура воздуха переходила через ноль градусов Цельсия, показали, что количество дефектов по межфазным границам существенно уменьшилось.

Опираясь на свой опыт и литературные данные, для улучшения физико-механических свойств в модифицированную ОСК ОС 51-03М2 был введен ДНА в количестве 0.1 и 1.0 масс. %. Выбор ДНА связан с особенностями его структуры – наличие алмазного ядра и обилие функциональных групп на поверхности [23]. Последнее является предпосылкой химического взаимодействия с гидроксильными группами кремнийорганического

Таблица 3. Сравнительная таблица параметров немодифицированных и модифицированных органосиликатных покрытий (маркировки и составы приведены в табл. 1)

Table 3. Comparative table presenting parameters of unmodified and modified organosilicate coatings (denotations and compositions are presented in Table 1)

Параметры	Наименование покрытий			
	ОС 51-03	ОС 51-03_лак	ОС 51-03М	ОС 51-03М2
Шероховатость	2.92	1.66	0.47	0.49
– средняя арифметическая, S_a , нм	4.45	2.64	0.63	0.65
– среднеквадратическая, S_q , нм				
Коэффициенты дезактивации ^{137}Cs , $K_{д3}$	<60	>60	38±2	73±5
Коэффициенты дезактивации ^{152}Eu , $K_{д3}$			9±2	243±22

Примечание: $K_{д3}$ – коэффициент дезактивации для третьего, заключительного цикла загрязнения-дезактивации.

лака. Важно также то, что из всего многообразия углеродных наноматериалов в настоящее время только ДНА и углеродные нанотрубки производят в промышленных масштабах (тонны в год) [24]. Кроме того, ДНА экологически безопасен и обладает бактерицидными свойствами [23–25].

Первые эксперименты показали, что введение ДНА в модифицированную ОСК, действительно, способствует улучшению физико-механических свойств ОСП, особенно адгезии и прочности на удар (Табл. 4). Более того, если использовать ультразвуковое воздействие при введении ДНА в ОСК, состояние поверхности ОСП (улучшение адгезии, отсутствие дефектов) улучшается. Это наше наблюдение совпадает с данными авторов [26], которые отметили уплотнение структуры и улучшение физико-механических свойств покрытий, получаемые из кремнийорганических композиций с наполнителями – омиакарбом (тонкоизмельченный порошок карбоната кальция, полученный из белого мрамора высокой чистоты) и угольной пылью.

По сравнению с адгезией и прочностью на удар твердость ОСП, содержащих ДНА, не увеличивается, а, наоборот, уменьшается. Это вполне логично, поскольку увеличивается прочность на удар, т.е. покрытие за счет изменения структуры становится более эластичным. По мере старения покрытий эта тенденция сохраняется.

Для проверки шероховатости покрытия, полученного из модифицированной ОСК, содержащей ДНА (1 масс. %, Табл. 1), использовали метод АСМ (Рис. 2., Табл. 5).

Как известно [27, 28], параметр S_a – средняя арифметическая шероховатость (average roughness, ISO 4287/1), определяет шероховатость поверхности в виде двумерного среднего арифметического значения, а параметр S_q – средняя квадратическая шероховатость (root mean square roughness, ISO 4287/1), является определяющей характеристикой шероховатости. Как видно из данных Таблицы 5, шероховатость разных участков покрытия ОС 51-03М2-ДНА может изменяться для S_a в пределах ~0.3–0.5 нм, а для S_q в пределах ~0.3–1.2 нм. При более высоком увеличении на поверхности покрытия хорошо видны отдельные агрегаты наночастиц ДНА (Рис. 2б). Это приводит к увеличению шероховатости покрытия, судя по изменению величины S_q . В то же время величина S_a , наоборот, уменьшилась. Эти явления, по-видимому, являются следствием, с одной стороны, уплотнения структуры покрытия за счет влияния структурирующей добавки ДНА, а с другой стороны, могут быть связаны с агрегацией и недостаточно равномерным распределением наночастиц ДНА в объеме покрытия. В то же время значения S_a и S_q в разы меньше, чем для классического покрытия ОС 51-03, в том числе с финишным слоем лака ОС 51-03_лак. А на участке без крупных включений (Рис. 2б, область, выделенная квадратом)

Таблица 4. Физико-механические свойства органосиликатных покрытий холодного отверждения, полученных из композиции ОС 51-03М2 без добавок и с добавками ДНА

Table 4. Physico-mechanical properties of organosilicate coatings obtained by cold curing of OS 51-03M2 composites without and with DND additives.

Параметры	Наименование покрытий		
	ОС 51-03М2	ОС 51-03М2-ДНА	
		Концентрация ДНА в масс. % по отношению к сухому остатку	
		0.1	1.0
Адгезия, балл.	3–4	1	1
Прочность на удар, см	<20	20	>20
Твердость, отн. ед.	0.36 ± 0.2	0.31 ± 0.1	0.31 ± 0.1

Примечание: Значения твердости даны для покрытий холодного отверждения через 1 неделю после нанесения; по мере выдержки покрытий на воздухе – через 4 недели и более – твердость покрытий возрастает до ~0.5 отн. ед.

Таблица 5. Параметры шероховатости покрытия, полученных из композиции ОС 51-03М2, содержащего 1 масс. % ДНА

Table 5. Surface roughness parameters of DND-containing (1 wt %) coating formed from OS 51-03M2 composite

Шероховатость	Размеры участка на АСМ-изображениях (Рис. 2)	
	14 × 14 нм	1.5 × 1.5 нм*
Средняя арифметическая, S_a	0.47	0.26
Среднеквадратичное отклонение, S_q	1.17	0.32

*Данные приведены для участка поверхности, ограниченного квадратом.

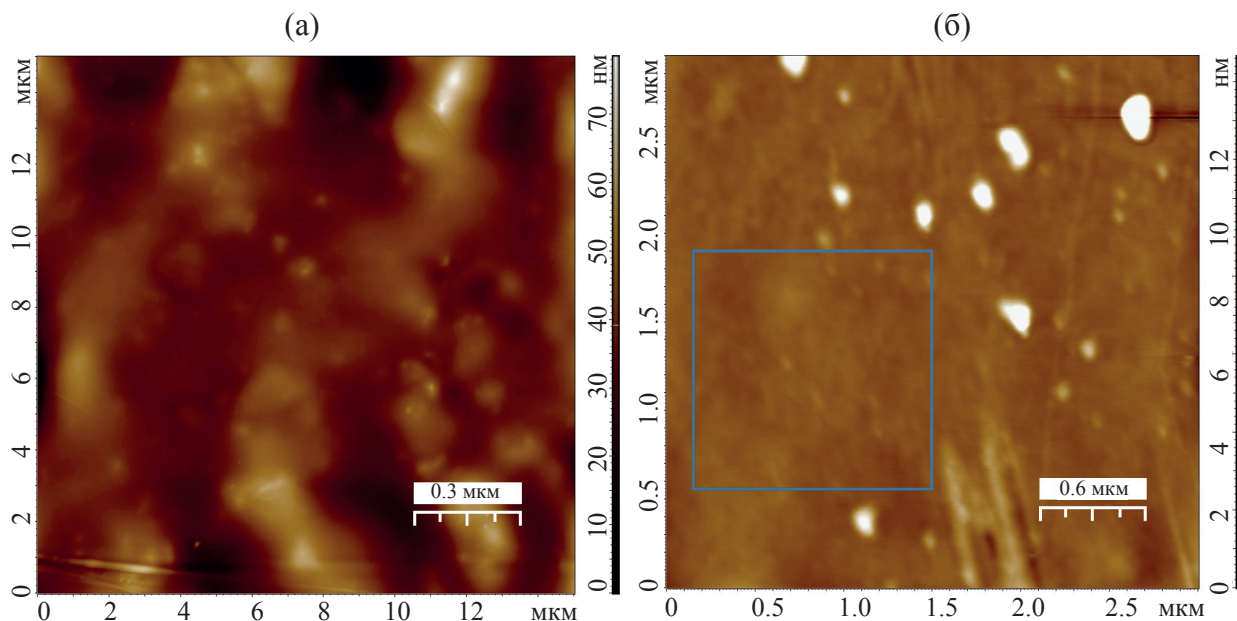


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности органосиликатных покрытий, полученных из модифицированной органосиликатной композиции ОС 51–03М2-ДНА, содержащей 1 масс. % ДНА, при меньшем (а) и большем увеличении (б). В квадрате выделено поле без крупных включений ДНА.

Fig 2. AFM images obtained for the surface of a coatings prepared from modified OS 51-03M2-DND composite containing 1 wt % of the DND, at smaller (a) and larger magnification (b). The square singles out a surface fraction free of larger DND inclusions. The square singles out a surface fraction free of large DND inclusions.

шероховатость даже меньше, чем для покрытия аналогичного состава, не содержащего ДНА (Табл. 3 и 5).

Таким образом показано, что введение ДНА в органосиликатные композиции является перспективным направлением для улучшения структуры и физико-механических свойств получаемых покрытий. Однако методика введения ДНА в органосиликатную композицию требует доработки. В качестве одного из возможных решений для повышения однородности структуры и гладкости поверхности органосиликатных покрытий, модифицированных ДНА, может быть применение ультразвукового озвучивания (на стадии подготовки композиций к нанесению) для предотвращения агрегации наночастиц ДНА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированы показатели дезактивируемости (по отношению к радионуклидам ^{137}Cs и ^{152}Eu) и шероховатости термостойкого и радиационно стойкого покрытия ОС 51-03, широко применяемого на АЭС для защиты оборудования первого контура реактора, в т.ч.

с финишным слоем лака КО 921, в сравнении с инновационными покрытиями ОС 51-03М и ОС-51-03М2. Рецептура последних оптимизирована таким образом, что позволила отказаться от финишного слоя лака, призванного улучшить дезактивируемость покрытий.

Показано, что доминирующее влияние на дезактивируемость покрытий имеет выбор наполнителя — гидросиликата. Замена асбеста на тальк в составе органосиликатной композиции обеспечила достижение необходимого уровня дезактивируемости покрытия.

Введение в органосиликатную композицию нанодисперсного модификатора — детонационного нанодиама (ДНА), в количестве 0.1 и 1 масс. % (по отношению к сухому остатку) улучшило адгезию и прочность на удар получаемых покрытий. При введении в композицию 1 масс. % ДНА шероховатость покрытия незначительно увеличилась по показателю — S_q (среднеквадратическая шероховатость), а по показателю S_a (средняя шероховатость) — уменьшилась, что предположительно связано с агрегацией ДНА и может быть устранено в дальнейшем. В перспективе ДНА можно рассматривать в качестве функциональной добавки в органосиликатные композиции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. New report reveals nuclear power generation hits new highs. August 23, 2024. URL: <https://carboncredits.com/new-report-reveals-surge-in-global-nuclear-reactor-output-and-efficiency-power-generationwer>. (Дата обращения 06.08.2025)
2. Мишустин: Пятая часть энергии в России производится на АЭС. 28 апреля 2025 г. <https://tass.ru/ekonomika/23802003?ysclid=me3awewmid182765862> (Дата обращения 08.08.2025)
3. Кайгородцев А.А. Проблемы и перспективы развития атомной энергетики в глобализованном мире // Научное обозрение. Экономические науки. 2021. № 1. С. 20–24. <https://science-economy.ru/ru/article/view?id=1068> (Дата обращения: 18.08.2025)
4. Харитонов Н.П., Кротилов В.А., Худобин Ю.И., Буслаев Г.С., Степанов К.Н. Органосиликатные материалы, их свойства и технология применения. Л.: Наука. 1979. 200 с.
5. Кочина Т.А., Буслаев Г.С., Кондратенко Ю.А. Органосиликатные покрытия. От истории создания до инноваций // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 1. С. 27–43. <https://doi.org/10.31857/S0132665120010114>
6. Hulai O.I., Tselyukh O.I., Nironovych I.O., Serednyts'kyi Ya.A. Effect of mineral fillers on the properties of silicone coatings // Materials Science. 1996. V. 32. P. 588–591. <https://doi.org/10.1007/BF02539071>
7. Pakhomova V., Povalchuk S. Study of the fillers influence on the organosilicon polymers resistance to high temperatures // Technology Audit and Production Reserves. 2022. V. 4. № 3. P. 6–11. <http://doi.org/10.15587/2706-5448.2022.264632>
8. Павлова Ф.С., Лукашова Т.А. Покрытия для защиты от коррозии конструкций энергетических реакторов // Лакокрасочные материалы и их применение. 1980. № 2. С. 24–25.
9. Строящиеся АЭС. <https://www.rosatom.ru/production/design/stroyashchiesya-aes/?ysclid=mdzwxrtqeo773476841> (Дата обращения 08.08.2025)
10. Фиськов А.А., Крицкий В.Г., Макасеев А.Ю., Макасеев Ю.Н., Погребенков В.М. Обоснование применения покрытия контайнмента на основе органосиликатной композиции ОС-51-03 в условиях тяжелых аварий на АЭС // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы. 2019. № 4 (100). С. 119–127.
11. Фиськов А.А., Крицкий В.Г., Магола И.А., Дитц А.А., Вережгагин В.И. Влияние термического воздействия и органосиликатного покрытия на свойства специализированного бетона при сооружении АЭС // Атомная энергия. 2022. Т. 133. № 3. С. 134–139.
12. Буслаев Г.С., Кочина Т.А., Красильникова Л.Н., Милютин П.А., Шилова О.А. Теплостойкие защитные органосиликатные покрытия для атомной энергетики // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 4. С. 444–448. <https://doi.org/10.31857/S0132665120040046>
13. Красильникова Л.Н., Смешко А.В., Кочина Т.А., Епимахов В.Н., Шилова О.А. Инновационные органосиликатные покрытия для атомной энергетики // Физика и химия стекла. 2024. Т. 50. № 6. С. 584–588. <https://doi.org/10.31857/S0132665124060094>
14. Коврижкина Н.А., Кузнецова В.А., Силаева А.А., Марченко С.А. Способы улучшения свойств лакокрасочных покрытий с помощью введения различных наполнителей (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 4. С. 41–48. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2019-0-4-41-48>
15. Герасимова Л.Г., Скороходова О.Н. Наполнители для лакокрасочной промышленности. М.: ЛКМ-пресс., 2010. 224 с.
16. Ma P.C., Siddiqui N.A., Marom G., Kim J.K. Dispersion and functionalization of carbon nano tubes for polymer-based nanocomposites: a review // Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing. 2010. V. 41. № 10. P. 1345–1367. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.07.003>
17. Глоба А.И., Прокопчук Н.Р., Лаптик И.О., Санкович Н.Л., Духович Ю.В. Модификация двухкомпонентных лакокрасочных материалов углеродными наноматериалами // Труды БГТУ. 2020. Серия 2. № 2. С. 92–99

18. Михайлов М.М., Нецименко В.В., Григорьевский А.В., Бахтаулова А.С., Ващенко И.С. Фотостойкость кремнийорганического лака, модифицированного наночастицами // Известия вузов. Физика. 2018. Т. 61. № 8 (728). С. 146–151.
19. Pchel'nikov A.V., Pichugin A.P. Chemically resistant nanostructured protective coatings for metal surfaces // Journal of Advanced Materials and Technologies. 2025. V. 10. № 2. 117–128.
<https://doi.org/10.17277/jamt-2025-10-02-117-128>
20. Пчельников А.В., Пичугин А.П. Формирование физико-химической структуры лакокрасочных покрытий при их наномодификации // Строительные материалы. 2023. № 8. С. 63–72.
<https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-816-8-63-71>
21. Пчельников А.В. Наномодифицированные лакокрасочные материалы для защиты строительных металлических конструкций. Автореферат диссертации докт. техн. наук. 2024. Белгород.
22. Shilova O.A. Synthesis and structure features of composite silicate and hybrid TEOS-derived thin films doped by inorganic and organic additives // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2013. V. 68. P. 387–410.
<https://doi.org/10.1007/s10971-013-3026-5>
23. Долматов В.Ю., Озерин А.Н., Кулакова И.И., Бочечка А.А., Лапчук Н.М., Мюллюмаки В., Веханен А. Новые аспекты в теории и практике детонационного синтеза, свойствах и применении наноалмазов // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 12. С. 1428–1462
24. Бердичевский Г.М., Васина Л.В., Рюмина Е.В., Шаройко В.В., Семенов К.Н. Перспективы использования наноалмазов в медицине (обзор) // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2021. Т. 24. № 1. С. 31–37.
<https://doi.org/10.29296/25877313-2021-01-05>
25. Shenderova O.A., McGuire G.E. Science and engineering of nanodiamond particle surfaces for biological applications (Review) // Biointerphases. 2015. V. 10. № 3. P. 030802.
<https://doi.org/10.1116/1.4927679>
26. Marukha M.V., Gnyp I.P. Anticorrosive temperature-resistant organosilicon coatings with compacted mineral fillers // Materials Science. 2004. V. 40. P. 89–93.
<https://doi.org/10.1023/B:MASC.0000042790.69566.81>
27. Арутюнов П.А., Толстихина А.Л. Сканирующая зондовая микроскопия (туннельная и силовая) в задачах метрологии наноэлектроники // Микроэлектроника. 1997. Т. 26. № 6. С. 426–439.
28. Толстихина А.Л. Атомно-силовая микроскопия кристаллов и пленок со сложной морфологией поверхности. Диссертация доктора физ.-мат. Наук. Москва. 2013. 333 с.