

УДК 543.544.08—03

Выбор конструкционных материалов для жидкостных хроматографов и технологические особенности применения сплава 4200. Бейлинсон Ю. Я., Мартиросов В. А., Пескин Ф. С. — В кн.: Приборы для научных исследований и автоматизации эксперимента. Л., «Наука», 1982, с. 71—75.

Даны обзор применяемых в настоящее время коррозионностойких материалов (в СССР и за границей) и методика выбора материала в соответствии с 10-балльной шкалой ГОСТа. Указаны технологические особенности обработки резьбовых пар и цилиндров насоса. Показаны перспективы его применения в жидкостной хроматографии. Лит. — 18 назв., табл. — 3.

II. ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ НАУЧНОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ

Ю. Я. Бейлинсон, В. А. Мартиросов, Ф. С. Пескин

ВЫБОР КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЖИДКОСТНЫХ ХРОМАТОГРАФОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СПЛАВА 4200

Бурный рост применения хроматографических методов в науке и производстве поставил перед приборостроителями ряд сложных научно-технических проблем. Одной из таких проблем является выбор оптимальных конструкционных материалов. Требования, предъявляемые к ним, достаточно жестки: высокая коррозионная стойкость, технологичность, относительная дешевизна, недефицитность, исключение образования микропримесей, которые могут повлиять на результаты детектирования.

Коррозионная стойкость материала определяет возможность разностороннего применения хроматографа [1] и в свою очередь должна определяться набором элюатов, применяемых для анализа. Перечень распространенных подвижных фаз приведен в [2], однако в нем отсутствует ряд наиболее агрессивных элюатов, что заставляет искать новые соединения, такие как 2н. HCl, 1н. H₂SO₄, 1н. H₃BO₃, 1н. HCO₂H, 1н. C₂H₄O₂, 1н. H₃PO₄, 2н. NaOH, 5н. NH₄OH, 1н. HNO₃, 9.1%-я C₆H₅N, 6%-я NaCl, 2н. КОН.

В связи с тем что агрессивными элюатами могут быть как кислоты, так и щелочи, причем в небольших концентрациях, выбор материалов, в частности металлов, становится особенно сложным. Так как выпуск серийного прибора под избранные элюаты нереален, ряд иностранных фирм («Varian», «Spektra Physik» и др.) [3—13] ограничивает применение своих узлов перечнем недопустимых для работы веществ или недопустимых концентраций. Подобные ограничения являются серьезной помехой в работе аналитика. Наиболее часто в качестве основного материала применяется нержавеющая сталь [2, 3] — SS316, SS304 (советские аналоги — X18H10T, X18H12M2T) или SS321 (аналог — OX21H6M2T) [6, 7, 9—11], что делает невозможным применение прежде всего соляной кислоты (коэффициент коррозии 0.1—3 мм/год при $t=20^\circ\text{C}$) [14]. Особенно подвержены коррозии узлы насосов и уплотнений. Поэтому ряд иностранных фирм в наиболее ответственных узлах начинает применять более стойкие материалы, например сплав carpenter-20 (советский аналог — OX23H8M3Д3Т), хастеллой С (аналог — H55X15M16B) [7], титан типа IMI-680 (аналог — BT-1) [7]. Правда, способ получения титана типа IMI в отличие от отечественного таков, что материал получается пористый, что в свою очередь влияет на хроматографию. Фирма «ISCO» также рассматривает вопрос о переходе на хастеллой. В особо ответственных узлах (клапанах и т. п.) применяются сапфир, графит, а также специальные сплавы, например: 85% Au + 15% Ni (фирма «Perkin—Elmer» — насосы серий 2/1, 2/2, 3) [7].

В этой связи необходимо отметить, что применение хастеллоев (коэффициент коррозии в 5%-й H_2SO_4 при $t=40^\circ$ составляет 0.1—1 мм/год) [14, 15] вызовет значительную перестройку технологии, в то время как применение титана типа ВТ-1 заметно на технологии не сказывается, однако его коэффициент коррозии при повышенных температурах в HCl и H_2SO_4 велик.

В советских жидкостных хроматографах наиболее употребимым материалом до сих пор была нержавеющая сталь, и методик выбора материалов для приборостроения не было. В связи с задачами по приборному оформлению программы «Микрометоды в химии белка» нами была проделана большая работа по выбору оптимального материала, отвечавшего изложенным выше требованиям.

Коррозионная стойкость любого сплава или металла определяется глубинным показателем коррозии Π (ГОСТ 13819—68) или весовым показателем коррозии K :

$$K = \frac{\Delta m}{S\tau} \text{ г/м}^2 \cdot \text{с}, \quad \Pi = K \frac{8.76}{D} \text{ мм/год},$$

где Δm — убыль металла во время испытаний; S — общая поверхность; τ — продолжительность испытания; D — плотность металла, г/см^3 .

Каждому интервалу глубинного показателя коррозии соответствует определенная оценка в баллах.

Таким образом, беря за основу десятибалльную шкалу (ГОСТ 13819—69), которую, кстати, нельзя путать с пятибалльной, существовавшей до 1973 г., и трехбалльной, существующей в некоторых странах, можно выбрать по минимальной сумме баллов при максимально допустимой коррозии $\Pi=0.1$ мм/год оптимальный материал.

В качестве возможных нами рассматривались следующие материалы: тантал, ниобий, сплав НТ-50, цирконий, титан (ВТ-1) [17]; сплавы на основе титана: 4200 (Ti+0.2% Pd) — аналоги Ti+0.20% Pd фирмы «Titanium Metals Corp. of America» и Tikrutan RT15Pd фирмы «Fricc; Krupp»; 4201 (Ti+33% Mo) — аналог Ti+30% Mo фирмы «Rem—Gru Co.»; 4204 (Ti+5% Ta) — аналог Ti+5% Ta фирмы «Kobe Steel», а также сплав титана с цирконием. Все перечисленные выше сплавы разработаны во Всесоюзном институте легких сплавов (ВИЛС) и не уступают по коррозионной стойкости их зарубежным аналогам, а в некоторых случаях даже превосходят (сплав 4201). Были рассмотрены также возможности применения сплавов Н70М27Ф, Н55Х14М16В, ОХ23Н28М3Д3Т.

В результате предварительной проработки и консультаций такие материалы, как тантал, ниобий, сплав НТ-50, цирконий, сплав 4202 отпали из-за дефицитности. После окончательного сравнения сплав 4201 получил минимальное число баллов вследствие некоторых технологических трудностей, связанных с его обработкой из-за наличия в нем молибдена; в качестве основного материала был выбран сплав 4200 (характеристика сплавов дана в табл. 1 и 2), и только в одном узле, требующем повышенной твердости, был применен сплав 4201.

Режимы обработки для сплава 4200 приведены в табл. 3.

Сплав 4200 был применен при изготовлении универсального радиохроматографа ХЖ2301 в насосах, работающих до давления 200 атм, фитингах, устройствах ввода пробы, смесителях и т. п. Для предотвращения явления «закусывания» в резьбовых парах был выбран специальный режим термообработки, который проходила одна из деталей пары. При резьбах от М3 до М60 при количестве свинчиваний до 100 «закусывания» не обнаружено, хотя более хрупкий поверхностный слой детали после термообработки имел тенденцию к скалыванию при затягивании резьбовых соединений.

Наиболее ответственной деталью из сплава 4200 в хроматографе ХЖ2301 является смейный цилиндр шприцевого насоса, позволивший при замене

Т а б л и ц а 1
Коррозионная стойкость сплавов 4200 и ВТ-1 [16]

Соединение	Концентрация в воде, %	Температура, °С	П, мм/год		
			4200	ВТ-1	
HCl	{	5	20	0.008	0.014
		5	90	0.04	11.2
		10	20	0.012	0.19
H ₂ SO ₄	{	10	25	0.002	0.1
		5	90	0.03	2.5
H ₃ PO ₄		15	150	0.075	31
HCOOH		30	Кипение	0.004	5.39
H ₂ SO ₄		10	40	0.01	0.4
с воздухом					
Толуол		100	20	0.01	—

Т а б л и ц а 2
Механические свойства сплавов 4200 и 4201

Свойство	Сплав 4200	Сплав 4201
Предел прочности, кгс/мм ²	45	90
Предел текучести, кгс/мм ²	37	88
Относительное удлинение, %	35	15
Твердость по шкале НВ, кгс/мм ²	120	260
Угол загиба, град	150	80

им в насосе кварцевого цилиндра поднять давление в аналитической линии (микроколоночная хроматография) до 200 атм.

В СКБ аналитического приборостроения НТО АН СССР отработан процесс сварки и пайки сплава 4200. Данный сплав удовлетворительно сваривается аргоно-дуговой сваркой и термодиффузионной сваркой, а также паяется термодиффузионной пайкой. При производстве сварки и пайки конструкции деформируются на минимальную величину.

Предварительный опыт работы хроматографа ХЖ2301 в СКБ аналитического приборостроения АН СССР показал следующее:

1) видимых следов коррозии во всем диапазоне сред не наблюдалось (при длительной работе с концентрированными щелочами наблюдалась темная, твердая пассивационная пленка);

2) спектрометрически не удалось зафиксировать примесей сплава, прореагировавшего с элюатами;

3) термообработка резьбовых пар из сплава 4200 решила вопрос, связанный с «закусыванием» однородных металлов;

4) с помощью специального приспособления удалось решить вопрос изготовления цилиндра для шприцевого насоса, который превосходит по своим параметрам лучший зарубежный аналог — насос фирмы «Perkin—Elmer» [7].

В настоящее время в продолжение работ по поиску оптимальных конструкционных материалов нами совместно с ВИЛСом и институтом металлургии АН Грузинской ССР проводятся испытания хромистых сплавов (ВХ-2К и т. п.). В целях дальнейшего улучшения работы хроматографа решается вопрос об изготовлении из сплава 4200 капилляров и трубок, которые можно применить в гидравлических линиях высокого давления и, что особенно важно, при изготовлении колонок; это поднимает воспроиз-

Таблица 3

Режимы резания при точении и раскатывании сплава 4200

Вид обработки	Материал резака	Режимы резания			СОЖ	Достижимая шероховатость поверхности
		скорость, м/мин	подача, мм/об	глубина резания, мм		
Обдирка по корке	{ ВК8 P18	20—30	0.3—0.4	1—3	P3 СОЖ-8 —	} V 4
		8—12	0.2—0.4	1—2		
Прерывистое точение	{ ВК8 P18	20—30	0.2—0.4	1—3	P3 СОЖ-8 ЛЗ СОЖ-2СО	} V 4
		8—12	0.15—0.4	1—2		
Получистовое и чистовое точение	{ ВК8 P18	40—60	0.1—0.2	0.2—0.4	P3 СОЖ-8 ЛЗ СОЖ-2СО	} V 6
		15—25	0.1—0.2	0.2—0.4		
Растачивание	P18	10—15	0.1—0.2	1—2	P3 СОЖ-8, ЛЗ СОЖ-2СО	V 6
Отрезка	{ ВК8 P18	25—30	0.2—0.3	—	P3 СОЖ-8 ЛЗ СОЖ-2СО	—
		15—18	0.2	—		
Алмазное точение	Алмаз	300	0.03	0.2	Без охлаждения	V 8
Гладкое раскатывание	Давление шара $P = 18$ кгс	$N = 630—800$ об/мин	0.05	Глубина деформации 0.05	Масло веретенное 20	V 9

водимость хроматографического анализа и избавит от сложных технологических процессов армирования фторопластовых трубок и капилляров (из сплава 4200 изготавливаются трубки с внутренним диаметром до 6 мм и более). Ставится вопрос о более широком применении обладающего высокой твердостью сплава 4201, что позволит отказаться от термообработки сплава 4200.

В заключение авторы считают приятным долгом выразить глубокую признательность сотрудникам ВИЛСа Е. И. Огинской и Е. С. Лебедевой за активное участие в работе, а также сотруднику Института биоорганической химии им. М. М. Шемякина АН СССР А. Н. Вульфсону за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Основы жидкостной хроматографии. М., 1973.
2. Жидкостная колоночная хроматография. Т. I. Под ред. З. Дейла, К. Мацека, Я. Янока. М., 1978.
3. Современное состояние жидкостной хроматографии. Под ред. Дж. Киркланда. М., 1974.
4. Проспект фирмы «Varian» за 1976—1978 гг.
5. Проспект фирмы «Spectra Physics» за 1976—1978 гг.
6. Проспект фирмы «Tracor» за 1976—1978 гг.
7. Проспект фирмы «Perkin—Elmer Corp.» за 1976—1978 гг.
8. Проспект фирмы «LKB» за 1976—1978 гг.
9. Проспект фирмы «ISCO» за 1976—1978 гг.
10. Проспект фирмы «Du Pont» за 1976—1978 гг.
11. Проспект фирмы «Coultronics» за 1976—1978 гг.
12. Проспект фирмы «LDC» за 1976—1978 гг.
13. Проспект фирмы «Yobin Yvon» за 1976—1978 гг.
14. Воробьева Г. Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. М., 1975.
15. Коррозионная стойкость металлов и сплавов. Справочник. М., 1964.
16. Таблицы коррозионной стойкости титана и его сплавов в различных агрессивных средах. М., 1961.
17. Фокин М. Н., Рускол Ю. С., Мосолов А. В. Титан и его сплавы в химической промышленности. Л., 1978.