

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(Национальный исследовательский университет)
Факультет «Химический»
Кафедра «Химическая технология»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Заведующий кафедрой, с.н.с., д.т.н.
Дыскина Б.Ш. Дыскина
24.06 2016 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ СКАНДИЯ
В АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ–240100.62.2016.360.10.00 ПЗ ВКР

Руководитель ВКР, к.х.н.
Варламова Г.В. Варламова
23.06.2016 2016 г.

Автор ВКР,
студент группы Хим-443
Павлова Ю.Р. Павлова
23.06 2016 г.

Нормоконтролер, доцент кафедры,
к.х.н.
Смолякова К.Р. Смолякова
23 июня 2016 г.

Челябинск 2016

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего профессионального образования

«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

(национальный исследовательский университет)

Факультет «Химический»

Кафедра «Химическая технология»

Направление «Химическая технология»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой, с.н.с, д.т.н.

Фотели Б.Ш. Дыскина

15.04 2016 г.

ЗАДАНИЕ

на выпускную квалификационную работу студентки

Павловой Юлии Радиковны

Группа Хим – 443

1 Тема работы:

«Определение примесей скандия в алюминиевых сплавах» утверждена приказом по университету № 661 от «15» апреля 2016 г.

2 Срок сдачи студентом законченной работы 28 июня 2016 г.

3 Исходные данные к работе:

образцы алюминиевых сплавов, спектрометр Foundry Master Lab, методика работы на спектрометре.

4 Содержание пояснительной записки (перечень подлежащих разработке вопросов):

1) обзор литературных данных: основные сведения о скандии: физико-химические свойства, получение, применение, сплавы скандия; основные сведения об алюминиевых сплавах: применение, влияние скандия на структуру сплава; методы и приборы для определения скандия в алюминиевых сплавах.




2) основная часть: описание методов определения скандия в алюминиевых сплавах; анализ и обсуждение полученных результатов; выводы; заключение;

3) безопасность жизнедеятельности при проведении работы.

5 Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей, плакатов): презентация бакалаврской работы в Power Point, включающая в себя титульный слайд; актуальность, цели и задачи выпускной бакалаврской работы; объекты и методы исследования; основные результаты, заключение.

Всего листов – 15

6 Консультанты по работе, с указанием относящихся к ним разделов работы

Раздел	Консультант	Дата, подпись	
		Задание выдал (консультант)	Задание принял (студент)
Литературный обзор	Варламова Т.В.	16.04.2016 	
Основная часть	Варламова Т.В.	16.04.2016 	
Безопасность жизнедеятельности	Варламова Т.В.	16.04.2016 	

7 Дата выдачи задания 16.04.2016

Руководитель *Т.В. Варламова* /Т.В. Варламова/

Задание принял к исполнению *Ю.Р. Павлова* /Ю.Р. Павлова/

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

Наименование этапов выпускной квалификационной работы	Срок выполнения этапов работы	Отметка о выполнении руководителя
Литературный обзор	13.06.2016	<i>Т.В. Варламова</i>
Основная часть	22.06.2016	<i>Т.В. Варламова</i>
Безопасность жизнедеятельности	24.06.2016	<i>Т.В. Варламова</i>

Заведующий кафедрой *Б.Ш. Дыскина* /Б.Ш. Дыскина/

Руководитель работы *Т.В. Варламова* /Т.В. Варламова/

Студентка *Ю.Р. Павлова* /Ю.Р. Павлова/

АННОТАЦИЯ

Павлова Ю.Р. Определение примесей скандия в алюминиевых сплавах. – Челябинск: ЮУрГУ, Хим-443, 2016. – 64 с., 10 ил., 17 табл., библиогр. список – 33 наим.

Ключевые слова: скандий, методика определения, алюминиевые сплавы.

Объект исследования: алюминиевые сплавы марки 01420, 01421, содержащие примеси скандия.

Цель работы – выбор и отработка химической лабораторной методики определения содержания примесей скандия в алюминиевых сплавах для использования в производственной лаборатории.

Задачи: выполнить обзор данных о свойствах скандия, его роли и методах определения в алюминиевых сплавах; отобрать для исследования наиболее подходящие для производства химические лабораторные методы определения скандия в алюминиевых сплавах (с учетом наличия необходимых приборов и материалов); подготовить приборы, реактивы, материалы для проведения анализа; отработать выбранные методы определения скандия на эталонных и шифрованных образцах; выполнить анализ полученных результатов и выбрать наиболее точную, экспрессную и надёжную методику определения скандия в алюминиевых сплавах.

В результате проведенных исследований сделано заключение о наиболее подходящей методике определения скандия в алюминиевых сплавах в условиях заводской химической лаборатории для нужд производства.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ	10
1.1 Физико-химические свойства скандия	10
1.2 Применение скандия в металлических сплавах	13
1.3 Алюминиевые сплавы	14
1.4 Алюминиево-литиевые сплавы со скандием	16
1.5 Влияния скандия на структуру и свойства алюминиевых сплавов	21
1.6 Приборы для определения скандия в алюминиевых сплавах	25
1.6.1 Спектрометр Foundry Master Lab	25
1.6.2 Спектрометр «Гранд-Эксперт»	28
1.6.3 Спектрометр Ultima-2	29
1.7 Методы определения скандия в алюминиевых сплавах	30
1.7.1 Фотометрический метод определения скандия с арсеназо III	30
1.7.2 Фотометрический метод определения скандия ГОСТ 11739.25-90	30
1.7.3 Пламенно-фотометрический метод определения скандия	30
1.7.4 Фотометрическое определение скандия в магниевых сплавах с помощью ксиленового оранжевого	30
2 ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ	33
2.1 Объекты исследования	33
2.2 Фотометрический метод определения скандия с арсеназо III	33
2.2.1 Сущность метода	33
2.2.2 Средства измерения, реактивы и растворы	34
2.2.3 Проведение анализа	35
2.3 Определение скандия по методу п.2.2. Обработка результатов	37
2.3.1 Построение градуировочного графика	37
2.3.2 Результаты определения скандия в образцах сплава Al-Li	39
2.4 ГОСТ 11739.25-90. Фотометрический метод определения скандия	41

2.4.1 Сущность метода	41
2.4.2 Аппаратура, реактивы и растворы	42
2.4.3 Проведение анализа.....	43
2.5 Определение скандия по методу п.2.4. Обработка результатов.....	45
2.5.1 Построение градуировочного графика.....	45
2.5.2 Результаты определения скандия в образцах сплава Al-Li.....	47
2.6. Обсуждение результатов и выводы определения скандия в Al-Li сплавах.....	49
3 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ.....	52
3.1 Общие требования охраны труда при работе в химической лаборатории..	52
3.2 Вредные вещества и правила работы с ними	52
3.3 Освещенность	54
3.4 Вентиляция.....	57
3.5 Шум.....	58
3.6 Электробезопасность.....	58
3.7 Пожарная безопасность	59
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	61
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	62

ВВЕДЕНИЕ

Алюминиевые сплавы обладают значительно более высокой прочностью и требуемыми эксплуатационно-технологическими характеристиками. Они используются как конструкционные материалы в ракетно- и самолетостроении, так же применяют в строительных конструкциях, судостроении, железнодорожном и автомобильном транспорте, летательных аппаратах, нефтяном и химическом машиностроении, электротехнике. Для упрочнения алюминиевого сплава добавляют скандий, который повышает прочностные свойства, значительно улучшает свариваемость, повышает коррозионную стойкость, снижает анизотропию свойств материала [1].

При использовании алюминиевых сплавов в производстве возникает задача контроля содержания скандия в сплавах в соответствии с нормативными документами. Экспрессный, точный, высокочувствительный контроль обеспечивается при использовании инструментальных методов определения, в частности спектрометрических методов анализа. Однако в производственных условиях случаются различные ситуации – ломается оборудование, возникает необходимость метрологической поверки и технического обслуживания прибора, прибор не обеспечивается необходимыми расходными материалами (например, эталонами) и т.д., когда инструментальную методику необходимо заменить более доступной (хотя и менее экспрессной) химической лабораторной методикой. В частности такая потребность существует для заводской химической лаборатории АО «Златмаш». Поэтому целью данной выпускной квалификационной работы являлся выбор и отработка надежного, доступного лабораторного химического метода анализа, позволяющего определить содержание скандия в алюминиевых сплавах. Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи: выполнить литературный обзор – рассмотреть свойства скандия, его роль и методы определения в алюминиевых сплавах; отобрать из рассмотренных в литературном обзоре методы определения скандия подходящие для условий

заводской лаборатории АО «Златмаш»; подготовить приборы, реактивы и материалы для проведения анализа; отработать выбранные методы определения скандия на эталонных и шифрованных образцах; выполнить анализ полученных результатов и выбрать наиболее точную, экспрессную и надёжную методику определения скандия в алюминиевых сплавах.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

1.1 Физико-химические свойства скандия

Скандий – лёгкий металл серебристого цвета с характерным жёлтым отливом. Скандий находится в главной подгруппе 3 группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

Электронная структура атома скандия выражается формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d 4s^2$. В своих соединениях скандий трехвалентен. Как элемент с нечетным порядковым номером он имеет только один природный изотоп. Из искусственных радиоактивных изотопов скандия наибольший интерес представляет Sc^{46} с периодом полураспада 85 дней [2].

Впервые скандий в металлическом виде был получен Фишером с сотрудниками в 1937 г. Долгое время скандий был дефицитным металлом, что ограничивало возможности изучения его свойств. Однако в последние годы появилось много работ, посвященных изучению химических и физических свойств металлического скандия и его соединений.

Металлический скандий представляет собой металл с серебристым блеском на свежем срезе, быстро тускнеющий на воздухе. Основные его свойства представлены в таблице 1.1.

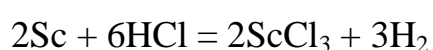
Скандий – мягкий металл, с чистотой 99,5 % и выше (в отсутствие кислорода) легко поддается механической ковке, прокатке, штамповке [3].

Таблица 1.1 – Физические свойства скандия

Свойства	Скандий
Атомный радиус, Å	1,64
Атомный объем, см ³ /г атом	15,03
Ионный радиус, Å	0,83
Температура плавления, °С	1530±5
Теплота плавления, ккал/моль	4,2
Кристаллические структуры и параметры решеток	Гексагональная плотно упакованная
	a, Å
	c, Å
Плотность, г/см ³ : реальная расчетная	2,90
	2,996
Температура кипения, °С	2837
Температура плавления, °С	1541

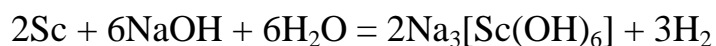
Химические свойства скандия похожи на свойства алюминия. В большинстве соединений скандий проявляет степень окисления +3. Компактный металл на воздухе покрывается с поверхности оксидной пленкой. При нагревании до красного каления реагирует с фтором, кислородом, азотом, углеродом, фосфором. При комнатной температуре реагирует с хлором, бромом и иодом. Реагирует:

1) с кислотами

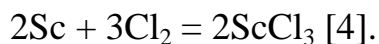


$$E^0(\text{Sc}^{3+}/\text{Sc}^0) = -2.03 \text{ В}$$

2) с щелочами



3) с галогенами



Ион Sc^{3+} бесцветный диамагнитный, координационное число в водных растворах равно 6. Гидроксид скандия амфотерен и растворяется как в избытке кислот, так и в избытке щелочей; с разбавленным раствором аммиака не реагирует. Хлорид, бромид, иодид и сульфат скандия хорошо растворимы в воде, раствор имеет кислую реакцию вследствие частичного гидролиза, при этом гидратация безводных солей сопровождается бурным выделением тепла. Фторид и фосфат скандия в воде не растворимы, но фторид растворяется в присутствии избытка фторид-ионов с образованием ScF_6^{3-} . Карбид, нитрид, фосфид, сульфид и карбонат скандия водой гидролизуются. Органические соединения скандия термически относительно устойчивы, но бурно реагируют с водой и воздухом. Они построены в основном при помощи σ -связей Sc-C и представлены алкильными производными и полимерными циклопентадиенидами [2].

Известны также соединения с низшими степенями окисления скандия (+2, +1, 0). Одно из простейших – тёмно-синее твёрдое вещество CsScCl_3 . В этом веществе представлены связи между атомами скандия. Моногидрид скандия ScH известен в газовой фазе. Также низшие степени окисления скандия обнаружены в металлоорганических соединениях.

Скандий преимущественно в виде оксидов извлекают при гидро- и пирометаллургической переработке вольфрамовых, оловянных, титановых, урановых руд и бокситов. Оксиды хлорируют или фторируют при повышенной температуре, а затем компактный металлический Скандий (выход ~ 99,5 %) получают термическим восстановлением его хлорида или фторида металлическим кальцием с последующей дистилляцией (возгонкой) Скандия в высоком вакууме $133,3 \cdot 10^{-6}$ н/м² (10^{-6} мм рт. ст.) при 1600...1700 °С [2–3].

Оксид скандия идет на изготовление ферритов для элементов памяти быстродействующих вычислительных машин. Радиоактивный ^{46}Sc используется в нейтронно-активационном анализе и в медицине. Сплавы скандия, обладающие небольшой плотностью и высокой температурой плавления, перспективны как конструкционные материалы в ракето- и самолетостроении, а ряд соединений скандия может найти применение при изготовлении люминофоров, оксидных катодов, в стекольном и керамическом производствах, в химической промышленности (в качестве катализаторов) и в других областях [3, 5].

1.2 Применение скандия в металлических сплавах

Главным по объёму применением скандия является его применение в алюминиево-скандиевых сплавах, применяемых в аэрокосмической промышленности, спортивной технике (мотоциклы, бейсбольные биты) – везде, где требуется высокопрочные материалы. В сплаве с алюминием скандий обеспечивает дополнительную прочность и ковкость. Предел прочности на разрыв у чистого скандия около 400 МПа (40 кг/мм), у титана например 250...350 МПа, а у нелегированного иттрия 300 МПа [6]. Применение скандиевых сплавов в авиации и ракетостроении позволяет значительно снизить стоимость перевозок и резко повысить надежность эксплуатируемых систем, в то же время при снижении цен на скандий и его применение для производства автомобильных двигателей так же значительно увеличит их ресурс и частично коэффициент полезного действия. Так же скандий упрочняет алюминиевые сплавы легированные гафнием.

Важной и практически не изученной областью применения скандия является то что легирование чистого алюминия скандием повышает электропроводность проводов и эффект резкого упрочнения имеет большие перспективы для применения такого сплава для транспортировки электроэнергии. Сплавы скандия наиболее перспективные материалы в производстве управляемых снарядов. Ряд специальных сплавов скандия композитов на скандиевой связке весьма

перспективен в области конструирования скелета киборгов. В последние годы важная роль скандия выявилась в производстве некоторых по составу суперпрочных мартенситностареющих сталей, некоторые образцы которых показали прочность свыше 700 кг/мм [7].

Достоинством скандия является сочетание малого веса и высокой температурой плавления, так же свариваемость и поглощение радиоволн; последнее нужно для облегчения маскировки боевых самолетов.

Алюминиево-литиевые сплавы имеют пониженную плотность, высокие характеристики трещиностойкости и предназначены для летательных аппаратов различного назначения. Дополнительное легирование этих сплавов скандием позволило повысить прочностные свойства, значительно улучшить свариваемость.

Недостатком скандия является то, что он чрезвычайно рассеян. Содержания скандия в земной коре $10^{-3} \dots 10^{-40}$ %. Редко в минерале его содержание достигает 10 граммов на тонну. Цена на более-менее чистый скандий в разы превышает цену золота [8].

1.3 Алюминиевые сплавы

Алюминиевые сплавы, наряду с сохранением достоинств алюминия, обладают значительно более высокой прочностью и требуемыми эксплуатационно-технологическими характеристиками.

Основными легирующими элементами в алюминиевых сплавах являются медь, цинк, магний, марганец, цирконий. В условиях равновесия алюминиевые сплавы представляют собой равновесный твердый раствор с выделениями интерметаллидных фаз типа CuAl_2 (q-фаза), Al_2CuMg (S-фаза), Al_6CuMg_4 (T-фаза) и др. Помимо основных элементов в сплавы вводят малые добавки хрома, циркония, таллия, скандия, ванадия, бериллия и некоторые редкоземельные элементы, которые существенно влияют на кинетику распада пересыщенного

твердого раствора, на процесс рекристаллизации и размер зерна, на коррозионные и технологические свойства [1].

Для деформируемых алюминиевых сплавов принято применять смешанные буквенные и буквенно-цифровые маркировки. Происхождение букв и цифр довольно случайное и строгой системы обозначения нет.

В 1960-х годах была введена единая цифровая маркировка алюминиевых сплавов, которая постепенно внедряется в практику, введена в стандарты и присваивается всем новым сплавам. Для обозначения марок сплавов применяют систему в основном из четырех цифр (таблица 1.1). Первая цифра 1 обозначает основу сплавов – алюминий. Вторая цифра в марке несет главную смысловую нагрузку, указывая систему легирования. Пока использованы семь вторых цифр, а из них, цифры 6, 7 и 8 – резервные для возможных новых систем.

Последние две цифры в марке указывают номер сплава, причем последняя из них имеет дополнительный смысл: все деформируемые сплавы обозначаются нечетными цифрами, включая и ноль. Порошковые сплавы обозначаются последней цифрой 9. Опытные сплавы обозначаются цифрой 0, которая ставится перед единицей.

Таблица 1.2 – Маркировка деформируемых алюминиевых сплавов [9]

Марка	Группа сплавов, основная система легирования
1000...1018	Технический алюминий
1019, 1029 и т.д.	Порошковые сплавы
1020...1025	Пеноалюминий
1100...1190	Al-Cu-Mg, Al-Cu-Mg-Fe-Ni
1200...1290	Al-Cu-Mn, Al-Cu-Li-Mn-Cd
1300...1390	Al-Mg-Si, Al-Mg-Si-Cu
1319, 1329 и т. д.	Al-Si, порошковые сплавы
1400...1419	Al-Mn, Al-Be-Mg
1420...1490	Al-Li
1500...1590	Al-Mg

В России разработан сплав с добавками скандия и циркония, неупрочняемый термической обработкой. Сплав 01570 содержит 6 % Mg, но в отличие от сплава Al–Mg дополнительно легирован 0,15...0,35 % Sc и 0,05...0,15 % Zr. Скандий проявляет себя как сильный модификатор, способствующий получению плотных слитков с недендритной структурой [10].

1.4 Алюминиево-литиевые сплавы со скандием

Алюминиево-литиевые сплавы имеют пониженную плотность, высокие характеристики трещиностойкости и предназначены для летательных аппаратов различного назначения. Дополнительное легирование этих сплавов скандием позволило повысить прочностные свойства, значительно улучшить свариваемость.

В 1965 г. академиком И.Н. Фридляндером с сотрудниками был открыт эффект упрочнения в сплавах системы Al-Mg, легированных литием [11]. Первые алюминиево-литиевые сплавы ВАД23 системы Al-Li-Cu и 1420 системы Al-Li-Mg дополнительно содержали добавки марганца и циркония, которые играли роль модификаторов (веществ, способствующих изменению структуры металла) и антирекристаллизаторов [6, 7, 12].

Скандий образует в алюминиевых сплавах высокодисперсные интерметаллиды Al_3Sc (дисперсоиды), которые оказывают модифицирующее и антирекристаллизационное воздействие на структуру и обеспечивают дисперсионное упрочнение сплава. Частицы этой фазы образуются либо при кристаллизации, либо при распаде пересыщенного твердого раствора в процессе технологических нагревов при изготовлении полуфабрикатов. Эффект от введения в алюминиевый сплав скандия превышает соответствующий эффект от введения наиболее часто используемых антирекристаллизаторов алюминия марганца и циркония. Величина дисперсионного упрочнения алюминиевых сплавов от введения скандия выше, чем от других легирующих элементов в пересчете на 1% массы.

К первым Al-Li-сплавам, дополнительно легированным скандием, относятся сплавы 1421 (Al-Li-Mg) и 1460 (Al-Li-Cu). В результате введения скандия прочность и свариваемость плавлением этих сплавов была значительно выше, чем сплавов 1420 и 1450 соответственно [13].

Влияние скандия и скандия с цирконием на структуру и свойства алюминиево-литиевых сплавов исследовали в работах [14–15]. Показано, что наилучшее сочетание прочности и пластичности обеспечивает совместное легирование скандия и циркония. Новые Al-Li-сплавы, разработанные на базе систем Al-Li-Mg (1423, 1424), Al-Li-Cu (1451, 1461) и Al-Li-Mg-Cu (1430) и содержащие скандий и цирконий [16–19], характеризуются высокой степенью легирования, значительной гетерогенностью и сложностью фазовых превращений при нагреве и охлаждении в процессе гомогенизации, горячей деформации, промежуточных смягчающих термических обработок, при проведении холодной деформации и окончательной упрочняющей термической обработки (закалки и искусственного старения).

Фазовые и структурные превращения оказывают сильное влияние на свойства сплавов, особенно на характеристики трещиностойкости, вязкости разрушения, коррозионной стойкости и сопротивления циклическим нагрузкам. Особенности термической обработки алюминиево-литиевых сплавов связаны главным образом с наличием основной упрочняющей фазы δ' (Al_3Li) с упорядоченным строением, обусловлены морфологией распада твердого раствора, природой выделяющихся дополнительных фаз и соотношением их объемной доли. При распаде пересыщенных твердых растворов в этих сплавах выделяются фазы Al_3Zr и Al_3Sc , изоморфные матрице. Однако если фаза Al_3Zr метастабильна и имеет параметр несоответствия с матрицей $\epsilon \cong 0,02$, то фаза Al_3Sc стабильна и ее параметр $\epsilon \cong 0,16$. Предельная растворимость циркония в твердом алюминии составляет 0,28 %(масс.) или 0,089 %(ат.), а предельная растворимость скандия составляет 0,25 %(масс.) или 0,15 %(ат.). Таким образом, при одном и том же содержании в сплавах скандия и циркония объемная доля фазы Al_3Sc выше объемной доли фазы

Al_3Zr . Эти дисперсоиды значительно упрочняют матрицу, как за счет фазы выделения, так и вследствие статических искажений в матрице.

Основные фазы, которые могут выделяться на границах зерен и в матрице в сплавах различных систем в процессе термической обработки, приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Выделения в Al–Li-сплавах выделяющиеся при распаде пересыщенного твердого раствора

Система легирования	Зернограничные фазы	Фазы в матрице
Al-Li	$\delta(Al-Li)$	$\delta\square(Al_3Li)$, Al_3Zr , Al_3Sc
Al-Li-Mg (сплавы 1423, 1424)	$S_1(Al_2MgLi)$	$\delta\square(Al_3Li)$, Al_3Zr , Al_3Sc
Al-Li-Cu (сплавы 1451, 1461)	$T_1(Al_2CuLi)$, $T_2(Al_6CuLi_3)$, $\theta(Al_2Cu)$	$\delta\square(Al_3Li)$, $T_1(Al_2CuLi)$, $\theta\square\square, \theta\square(Al_2Cu)$, Al_3Zr , Al_3Sc
Al-Li-Cu-Mg (сплав 1430)	$S(Al_2CuMg)$, T_2- $Al_6Cu(Li,Mg)_3$	$\delta\square(Al_3Li)$, $S\square\square$, $S\square(Al_2CuMg)$ Al_3Zr , Al_3Sc

При исследовании влияния скандия на скорость распада пересыщенного твердого раствора при закалке установлено, что уже при содержании 0,1 % скандия замедляются процессы распада твердого раствора. При увеличении содержания скандия до 0,3% не только замедляются процессы распада твердого раствора, но и при этом сплав становится нечувствительным к условиям охлаждения [15].

Наличие в Al-Li-сплавах частиц фазы Al_3Sc , межфазные границы которых можно рассматривать как эффективные стоки для неравновесных вакансий, а также развитой субструктуры, приводит к торможению начальных стадий выделения и в процессе закалки, и при естественном старении. При искусственном старении ускоряется процесс образования стабильных фаз δ и S_1 ,

что свидетельствует об уменьшении растворимости лития в твердом растворе при введении скандия, и замедляется образование метастабильной δ' -фазы (Al_3Li).

В процессе искусственного старения в сплавах систем Al-Li-Mg, Al-Li-Cu и Al-Li-Mg-Cu фаза δ' гомогенно выделяется в матрице в виде дисперсных сферических частиц и в виде оболочки на частицах Al_3Zr или Al_3Sc , образуя композитные частицы. В сплавах системы Al-Li-Cu кроме фазы δ' упрочняющей является фаза θ' (Al_2Cu), которая также образует композитные частицы с δ' , и фаза T_1 . При совместном легировании Al-Li-сплавов Mg и Cu в зависимости от соотношения их концентраций и режима искусственного старения кроме δ' может выделяться упрочняющая фаза S' . Наиболее эффективным способом воздействия на структурное состояние многофазных стареющих сплавов и, следовательно, на комплекс свойств является многоступенчатое старение [20]. Чаще всего применяют двухступенчатое старение. Оно заключается в нагреве закаленного сплава последовательно при двух температурах t_1 и t_2 с выдержками τ_1 и τ_2 по одной из двух схем: $t_1 < t_2$ или $t_1 > t_2$. Для удобства обозначим первую схему старения НС+ВС, а вторую схему ВС+НС, где НС – низкотемпературное старение, ВС – высокотемпературное старение. Старение по режиму НС+ВС позволяет существенно увеличить дисперсность и объемную долю выделений упрочняющих фаз, однородность и регулярность в их распределении, а также предотвратить образование нежелательных фаз или обеспечить большую прерывистость пограничных выделений стабильных фаз и уменьшение ширины приграничной зоны, свободной от выделений. В основе существующих теорий, объясняющих эффект двухступенчатого старения, лежит допущение о возможности зон или дисперсных когерентных метастабильных выделений, возникающих при t_1 , являться зародышами для выделений, образующихся при t_2 ($t_1 < t_2$). Следовательно, параметры t_1 и τ_1 целесообразно выбирать в области начальной стадии выделения метастабильных фаз. Степень эффективности старения t_1+t_2 определяется термической стабильностью низкотемпературных образований. Обработка по режиму ВС+НС дает возможность увеличить

объемную долю упрочняющих фаз, повысить их термическую стабильность, изменить соотношение объемных долей различных упрочняющих фаз в многофазных сплавах. Такую обработку часто называют стабилизирующим старением, так как в ряде случаев она исключает дораспад твердого раствора и замедляет структурные изменения в процессе эксплуатации. В таблице 1.4 приведены типичные свойства Al-Li-сплавов, рационально легированных скандием и цирконием, после искусственного старения по оптимальным режимам.

Таблица 1.4 – Свойства листов из Al-Li-сплавов, содержащих Sc и Zr, после искусственного старения

Сплав	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ , %	Коэффициент интенсивности напряжений при усталости, $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$	Скорость роста трещины усталости, мм/цикл	Малоцикловая усталость, кцикл	Расслаивающая коррозия, балл
	МПа						
1424 ТГ1	460	340	11	90	1,0	150	2 – 3
1430 Т1	465	375	14	100	1,2	150	3
1451 Т1	525	470	10	94	2,5	170	3
1461 Т1	600	516	8	110	2,5	250	3

Сплав 1424 системы Al-Li-Mg предназначен для сварных и клепаных конструкций, требующих максимального снижения массы и высокой коррозионной стойкости. Сплавы этой системы наиболее сложны в металлургическом и машиностроительном производстве, но обеспечивают снижения массы на 12...25%.

Высокопрочные сплавы 1451 и 1461 системы Al-Li-Cu предназначены для сильно нагруженных элементов конструкций летательных аппаратов. Сплав 1461 является свариваемым и обладает хорошим комплексом свойств при криогенных и повышенных температурах. При замене сплавов системы Al-Cu-Mn (1201) на сплавы системы Al-Li-Cu можно обеспечить снижение массы сварных емкостей криогенной техники на 20...35%.

Сплав 1430 системы Al-Li-Mg-Cu имеет высокие характеристики вязкости разрушения и трещиностойкости и рекомендуется для замены сплавов системы Al-Cu-Mg (типа Д16 и 1163) со снижением массы до 10...15 % в конструкциях с допустимой повреждаемостью.

1.5 Влияния скандия на структуру и свойства алюминиевых сплавов

Механическим или термическим воздействием на алюминиевые сплавы можно изменить свойства, размер зерна и форму интерметаллических включений. Высокая скорость охлаждения сплава способствует переходу в микрогетерогенное состояние в результате спонтанного диспергирования структурных составляющих, кроме того не менее важна температура перегрева расплава.

Особенностью высокой скорости охлаждения является расширение области первичной кристаллизации твердого раствора Al [1, 21]. При небольших концентрациях легирующих добавок они полностью входят в состав α -Al и сохраняются там до полного охлаждения. При недостаточно быстром охлаждении и для повышенных концентраций металлов могут образовываться грубые первые кристаллы фаз Al_3M . В этом случае наблюдается снижение концентрации легирующих компонентов в твердом растворе алюминия за счет коагуляции и роста размеров интерметаллических соединений.

Образующийся интерметаллид как бы «высасывает» из расплава легирующую добавку и образовавшийся после кристаллизации α -твердый раствор алюминия лишается упрочняющего воздействия от диспергирования. Само же

интерметаллическое соединение сильно увеличивается в размере, приобретает округлую или вытянутую форму и также теряет твердость.

В экспериментах [22] слитки легированного сплава плавил, нагревали до заданной температуры и охлаждали с различной скоростью от 10 до 104 градусов К в секунду. Затем снимали капли расплава на охлажденную жидким азотом медную пластину при различных температурах нагрева алюминиевого сплава. Сканировали на электронном сканирующем микроскопе JSM-6390LA (JEOL-Япония) с энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDS), микротвердость по Виккерсу определяли на микротвердомере ПТМ-3.

По результатам измерений видна четкая зависимость увеличения микротвердости сплава с ростом скорости охлаждения (таблица 1.5). На рисунке 1.1 показано изменение размера и формы интерметаллидов Al_3Sc – медленное охлаждение с использованием центрифугирования для отделения крупных интерметаллических соединений приводит к увеличению размеров включений до 100 мкм, в то время как закалка способствует формированию кубических интерметаллических соединений без образования дендритной структуры. Нагрев расплава до 800 и 900°C и увеличение содержания легирующего элемента приводят к переходу на дендритную форму роста алюминидов с узкими тонкими ветвями длиной 10...30 мкм и формированием вторичных полиэдрических образований. При этом наблюдается равномерное распределение и рост интерметаллических соединений по всему объему расплава [22].

Таблица 1.5 – Влияние скорости охлаждения на микротвердость Al-2%Sc лигатур

Порядок скорости охлаждения, К/с	Микротвердость, ГПа
10	3...4
100	5...6
1000	7...8

Таким образом, улучшение механических свойств за счет механической и термической обработки сплавов предпочтительней, чем за счет ввода избытка дорогостоящих легирующих добавок.

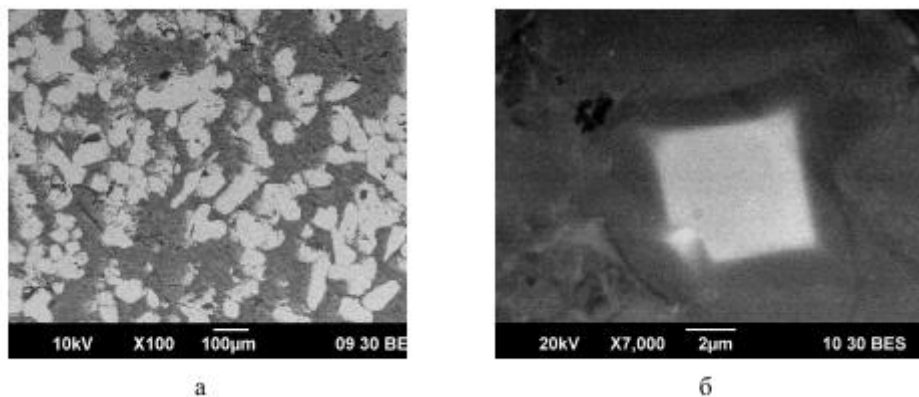


Рисунок 1.1 – Микрофотографии включений интерметаллических соединений лигатуры Al-2%Sc, полученной при условиях:
а – центрифугирование из расплава, б – закалка

Распад твердых растворов с образованием вторичных дисперсоидов начинается ниже 500 °С. Температура эвтектики Al-Sc сплава только на 1 °С ниже точки плавления алюминия и имеет состав 0,47 % Sc (0,38 ат.% Sc). Растворимость скандия в твердом алюминии при эвтектической температуре равна 0,34 %, при 600 °С снижается до 0,23 % [23]. Размер зародыша в виде частицы Al_3Sc меньше 1,8 мкм, а дисперсоид Al_3Sc , образующиеся путем вторичного выделения, имеют размерность <10 нм и полностью когерентны алюминиевой матрице, что еще более улучшает механические свойства.

Полученная в неравновесных условиях (закаленная в жидком азоте) Al-2,012%Sc лигатура с микротвердостью 4,85 ГПа после отжига (550...600°С) приобрела микротвердость 5,40 ГПа, т.е. увеличилась более чем на 10%.

С введением в алюминиевый сплав кроме скандия, более дешевых модификаторов: циркония и гафния, прослеживается усложнение структуры образующихся интерметаллических соединений (рисунок 1.2), что не может не

повлиять на прочностные и другие свойства. Согласно зависимости предложенной Даркеном и Гурри [24]: «близость размеров атомных радиусов и электроотрицательности сплавляемых компонентов способствует образованию обширных областей твердых растворов», можно предположить об усилении механических свойств (твердости) легких алюминиевых сплавов.

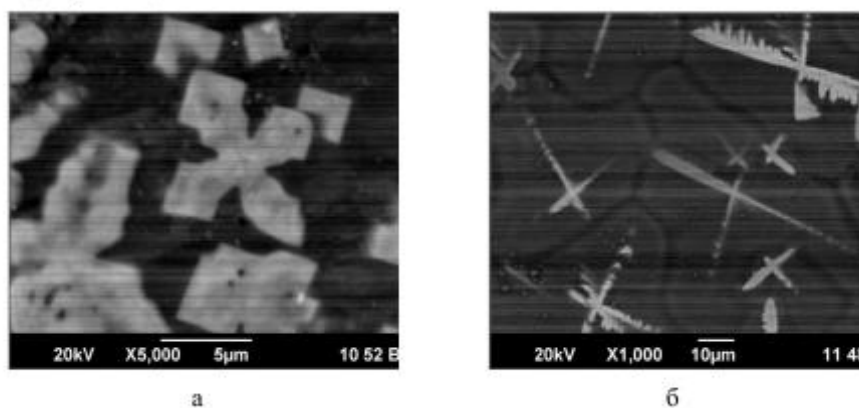


Рисунок 1.2 – Микрофотографии включений интерметаллических соединений выделенных из лигатур, масс. %:

а – расплава Al-4,9%Sc-2,53%Zr; б – Al-1,8%Sc-2,77%Zr-1,9%Hf

Исследование сплавов, содержащих индивидуально Sc, Zr, Y и Hf и их смесей различного состава показывает увеличение микротвердости полученных материалов с уменьшением порядкового номера элемента и сложности компонентного состава (рисунок 1.3) [22].

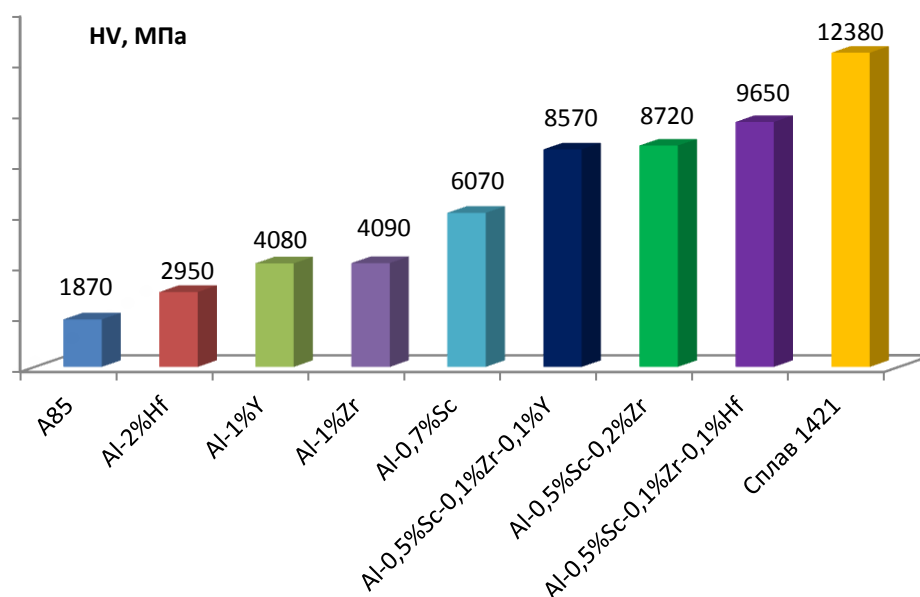


Рисунок 1.3 – Зависимость микротвердости сплавов от их состава

1.6 Приборы для определения скандия в алюминиевых сплавах

1.6.1 Спектрометр Foundry Master Lab

Foundry Master Lab – лабораторный оптико-эмиссионный спектрометр анализа металлов для комплексного анализа химического состава металлов и сплавов. Прибор для проведения спектрального анализа имеет следующие основные узлы: источник возбуждения, диспергирующий элемент и приемник света. Кроме этих основных узлов в приборе есть оптическая система, предназначенная для получения параллельного пучка света, его фокусировки, изменения хода лучей и т. д.

В источнике возбуждения вещество атомизируется и возбужденные атомы или ионы испускают свет, который диспергирующим элементом разделяется в пространстве на отдельные составляющие, а приемник света их фиксирует.

В спектрометре используется уникальная система обтекания электрода реактивным потоком аргона «JetStream», позволяющая анализировать сложные,

неровные и тонкие образцы без специальных адаптеров. Диапазон измерения длин волн 130...800 нм

Внешний вид прибора Foundry Master Lab представлен на рисунке 1.4, а на рисунке 1.5 представлен блок атомизации образца.



Рисунок 1.4 – Внешний вид прибора Foundry Master Lab



Рисунок 1.5 – Блок атомизации образца

Внешний вид алюминиевого сплава, поступающего в химическую лабораторию на анализ, представлен на рисунке 1.6.



Рисунок 1.6 – Внешний вид образцов

Достоинством этого прибора является его оптическая система, которая использует технологию прибора с зарядовой связью (это твердотельный электронный компонент, состоящий из множества крошечных датчиков, которые регистрируют аналоговый электрический заряд, пропорциональный интенсивности падающего на них света), способный анализировать низкие примеси легирующих элементов, работать с чистыми сплавами [25]. Аналитические параметры спектрометра по чувствительности, сходимости и воспроизводимости максимально приближены к анализаторам, использующим технологию фотоэлектронного умножителя (электривакуумный прибор, в котором поток электронов, излучаемый фотокатодом под действием оптического излучения, усиливается в умножительной системе в результате вторичной электронной эмиссии) [26]. По сравнению со спектрометрами «Гранд-Эксперт» и Ultima–2 имеет больший диапазон измерения длин волн.

Недостатком этого прибора для производства является отсутствие дорогостоящих эталонов на скандий, а образцы поступающие на анализ имеют маленькие размеры по сравнению с входной щелью прибора.

1.6.2 Спектрометр «Гранд-Эксперт»

Спектрометр предназначен для экспресс-анализа сплавов на основе железа, меди, алюминия и других металлов в заводских и исследовательских лабораториях, включая определение элементов, имеющих в области вакуумного ультрафиолета аналитические линии (например, серу, фосфор и углерод в сталях). Диапазон измерения длин волн 360...700 нм. Возбуждение атомно-эмиссионных спектров металлических проб проводится с помощью генератора "Шаровая Молния-250" в атмосфере высокочистого аргона в искровом штативе, установленном на входе вакуумного полихроматора. В штативе предусмотрено водяное охлаждение держателя вольфрамового электрода. Ввод излучения в воздушный полихроматор осуществляется с помощью волоконно-оптического кабеля. Вакуумной системой и подачей аргона управляет микропроцессорный блок, который по командам компьютера и автономно управляет поддержанием вакуума, продувкой штатива во время ожидания и экспозиции, а также измерением давления в вакуумном корпусе и потока аргона через штатив [27–28].

Внешний вид спектрометра представлен на рисунке 1.7.



Рисунок 1.7 – Внешний вид спектрометра «Гранд-Эксперт»

Недостатком является программного обеспечения, метод фундаментальный не реализован в пригодном к использованию виде и маленький диапазон измерения длин волн.

1.6.3 Спектрометр Ultima–2

Ultima–2 – это последовательный оптический эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой фирмы «HORIBA Jobin Yvon». Он включает в себя монохроматор, твердотельный генератор с частотой 40,68 МГц и микро-ЭВМ, под контролем которой программируются и осуществляются условия анализа [29]. Диапазон измерения длин волн от 160...800 нм. Возможность управления размерами входной и выходной щелей с компьютера. Оснащение дополнительным полихроматором для экспресс анализа [30]. Внешний вид спектрометра представлен на рисунке 1.8.

Стандартная дифракционная решетка в Ultima–2 может быть заменена при необходимости на двойную решетку 4200/2400 штрихов на мм, что позволяет работать в первом порядке дифракции во всем спектральном диапазоне 160...800 нм. Это дает возможность уменьшить потери излучения связанные с использованием более высоких порядков дифракции, что в конечном счете приводит к дополнительному увеличению чувствительности прибора [31].



Рисунок 1.8 – Внешний вид спектрометра Ultima 2

1.7 Методы определения скандия в алюминиевых сплавах

1.7.1 Фотометрический метод определения скандия с арсеназо III

Метод основан на образовании при $\text{pH}=3,5$ разнометального комплекса скандий-молибден-арсеназо III, окрашенного в синий цвет, и фотометрировании его при длине волны 675 нм. Окраска комплекса устойчива в течение суток.

1.7.2 Фотометрический метод определения скандия ГОСТ 11739.25-90

Метод основан на растворении пробы в соляной кислоте, образовании при pH 3,5...3,6 разнометального комплекса скандий-молибден-арсеназо III, окрашенного в синий цвет, и фотометрировании при длине волны 675 нм. Окраска комплекса устойчива в течение суток.

Алюминий, железо, цинк, магний, литий определению не мешают. Влияние титана и циркония устраняют фотометрированием раствора пробы на фоне компенсирующей аликвотной части испытуемого раствора, в которую помимо всех реактивов введен трилон Б. При массовой доле меди более 0,5 % ее маскируют тиомочевинной [32].

1.7.3 Пламенно-фотометрический метод определения скандия

Метод основан на растворении пробы в соляной кислоте и последующем измерении интенсивности излучения скандия при длине волны 607,3 нм в пламени ацетилен-закись азота [32].

1.7.4 Фотометрическое определение скандия в магниевых сплавах с помощью ксиленового оранжевого

Ксиленовый оранжевый образует с ионами скандия в кислой среде ($\text{pH}=1,5\dots 5$) растворимое соединение красно-фиолетового цвета, сам реагент в кислой среде имеет желтую окраску, которая при $\text{pH}>5,5$ переходит в красно-фиолетовую. Развитие окраски заканчивается через 10 минут после сливания

растворов, окраска устойчива в течение 2 суток. Светопоглощение раствора подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера в широком интервале концентраций скандия.

Предел определения скандия 0,1 мкг/мл.

Определение проводят при pH=1,5. Не мешают ионы щелочно-земельных элементов La, Pr, Nd, Sm, Ce^{III}, Y, Zn, Cd, Al, Mn и Fe^{II}; мешают Zr, Th, In, Ga, Bi, образующие с реагентом окрашенные соединения. Ионы Fe^{III} и Ce^{IV} предварительно восстанавливают аскорбиновой кислотой.

Метод применим для определения скандия в металлическом магнии и магниевых сплавах без отделения компонентов сплава [33].

Вывод по разделу один

1 Скандий – химический элемент, широко используемый в качестве легирующей добавки, обеспечивающей прочность и ковкость алюминиевых сплавов, используемых как высокопрочный материал в аэрокосмической технике и других отраслях.

2 Наиболее распространённым методом контроля скандия в алюминиевых сплавах в производстве является спектрометрический анализ, в частности эмиссионная спектрометрия.

3 К числу наиболее доступных и надёжных химических методов определения скандия можно отнести фотометрический метод с арсеназо III, метод по ГОСТ 11739.25-90, и фотометрический метод с ксиленовым оранжевым.

4 С учетом наличия приборов и материалов в заводской химической лаборатории были выбраны два фотометрических метода – метод с арсеназо III и метод по ГОСТ 11739.25-90.

5 Фотометрический метод с арсеназо III и фотометрический метод, описанный в ГОСТ 11739.25-90 различаются между собой дополнительным введением раствора тиомочевины, который служит для устранения влияния примеси меди на результаты определения.

Исходя из рассмотренных данных, в рамках поставленной цели – выбор и отработка методики определения скандия в условиях производственной лаборатории, вытекают следующие задачи:

- подготовить приборы, реактивы и материалы для проведения анализов по выбранным методикам;
- отработать выбранные методики определения скандия на эталонных и шифрованных образцах;
- выполнить анализ полученных результатов;
- выбрать наиболее точную, экспрессную и надежную методику определения скандия в алюминиевых сплавах.

2 ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования

Для отработки лабораторных методик определения содержания примесей скандия в алюминиевых сплавах использовались образцы эталонов с известным содержанием скандия и зашифрованные образцы с неизвестным содержанием скандия – см. таблицу 2.1.

Таблица 2.1 – Объекты для отработки методик определения скандия в алюминиевых сплавах

Маркировка исследуемого образца	Содержание скандия в сплаве, мас. %
0,15	0,15
0,20	0,20
0,24	0,24
58	содержание не известно
79	содержание не известно

2.2 Фотометрический метод определения скандия с арсеназо III

2.2.1 Сущность метода

Метод основан на образовании при $pH=3,5$ разнометального комплекса скандий-молибден-арсеназо III, окрашенного в синий цвет, и фотометрировании его при длине волны 675 нм. Окраска комплекса устойчива в течение суток.

Алюминий, железо, цинк, магний, литий определению не мешают. Влияние титана и циркония устраняют фотометрированием раствора пробы на фоне компенсирующей аликвотной части испытуемого раствора, в которую помимо всех реактивов введен трилон Б.

2.2.2 Средства измерения, реактивы и растворы

1 Средства измерения

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр КФК-3-01.

Весы лабораторные типа ВЛР-200, 2 класс, ГОСТ 24104-80Е.

pH-метр-милливольтметр pH-121 (pH от 1 до 14).

Колбы конические вместимостью 100 см³, ГОСТ 10394-72.

Цилиндр вместимостью 25 см³, ГОСТ 1770-74.

Колбы мерные вместимостью 100 см³ и 50 см³, ГОСТ 1770-74.

Пипетка вместимостью 5 см³, ГОСТ 20292-74.

2 Реактивы и растворы

Кислота соляная, ГОСТ 3118-77, разбавленная 1:1, 1:4, 0,1 моль/дм³.

Кислота азотная, ГОСТ 4461-77, и 0,6 моль/дм³ раствор.

Натрий молибденовокислый, 25 % раствор.

Индикатор метиловый оранжевый (парадиметиламинобензосульфо-кислый натрий), ГОСТ 10816-64, 0,05% раствор.

Натрия гидроокись, ГОСТ 4328-77, 2 моль/дм³ и 0,1 моль/дм³ растворы.

Арсеназо III, 0,1% раствор.

Буферный раствор pH 3,5...3,6: к 2 дм³ 0,2 моль/дм³ раствора уксусной кислоты приливают 300 см³ 0,1 моль/дм³ раствора едкого натра. Значение pH контролируют на pH-метре.

Кислота уксусная по ГОСТ 61-75, плотностью 1,05 г/см³ и раствор 0,2 моль/дм³ плотностью 1,00 г/см³: 23 см³ уксусной кислоты плотностью 1,05 г/см³ помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Алюминий по ГОСТ 11069-74 марки А-99.

Соль динатриевая этилендиамина - N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б, комплексон III), ГОСТ 10652-73, раствор 0,1 моль/дм³.

Стандартные растворы скандия

Раствор А: 0,7669 г оксида скандия растворяют в 30 см³ соляной кислоты при умеренном нагревании. Охлажденный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,001 г скандия.

Раствор Б, свежеприготовленный: 1 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают 0,1 моль/дм³ раствором соляной кислоты до метки и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,00001 г скандия.

2.2.3 Проведение анализа

1) Навеску пробы массой согласно таблице 2.2 помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, приливают осторожно 20 см³ раствора соляной кислоты (1:1), и умеренно нагревают до растворения. К раствору добавляют 3 капли азотной кислоты и кипятят в течение 1...2 мин.

Одновременно в тех же условиях растворяют 0,25 г алюминия.

Таблица 2.2 – Масса навески и объем аликвотной части в зависимости от массовой доли скандия в пробе

Массовая доля скандия, %	Масса навески пробы, г	Объем аликвотной части раствора, см ³
От 0,01 до 0,10.	0,50	5
Св. 0,10 до 0,50	0,25	от 5 до 2
Св. 0,50 до 1,00	0,25	2
Св. 1,00 до 3,00	0,10	от 2 до 1

2) Охлажденные растворы переводят в мерные колбы вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

3) Аликвотную часть раствора (см. табл. 2.2) переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, приливают 15 см³ 0,6 моль/дм³ раствора азотной кислоты,

10 см³ 25% раствора молибденовокислого натрия (100 мг/см³ молибдена), 1 каплю индикатора метилового оранжевого, нейтрализуют осторожно соляной кислотой 1:4 до розового цвета и затем 2 моль/дм³ раствором едкого натра до слабо-оранжевого цвета, рН раствора должен быть 3,5 (контролируют на рН-метре).

4) К раствору приливают 2 см³ 0,1 % раствора арсенazo III, доводят буферным раствором с рН 3,5 до метки и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют через 15 мин на спектрофотометре при длине волны 675 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. Раствором сравнения для сплавов сложного состава служит компенсирующая аликвотная часть испытуемого раствора, в которую, помимо всех реагентов, перед добавлением арсенazo III вводят 1 см³ 0,1 моль/дм³ раствора трилона Б. (В случае двойного сплава алюминий – скандий раствором сравнения служит аликвотная часть раствора чистого алюминия со всеми реагентами, но без трилона Б). Содержания скандия рассчитывают по градуировочному графику.

В мерные колбы вместимостью 50 см³ вводят по 1 см³ раствора чистого алюминия, 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 см³ стандартного раствора скандия, далее поступают так, как указано в пп. 3 и 4.

Раствором сравнения служит раствор, содержащий все реактивы, кроме стандартного раствора скандия.

5) Массовую долю скандия вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m \cdot V \cdot 100}{m_1 \cdot V_1}$$

где X – массовая доля скандия, %;

m – масса скандия, найденная по градуировочному графику, г;

V – общий объем раствора, см³;

V₁ – объем аликвотной части раствора, см³;

m₁ – масса сплава, г.

2.3 Определение скандия по методу п.2.2. Обработка результатов

2.3.1 Построение градуировочного графика

Результаты фотометрическое определение содержания скандия в растворе Б для построения градуировочного графика представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Фотометрическое определение содержания скандия в растворе Б для построения градуировочного графика*

Содержание скандия $m, \cdot 10^5$ г	Оптическая плотность D
0,5	0,182
1,0	0,368
1,5	0,554
2,0	0,751

*раствор Б приготовлен из окиси скандия

Градуировочный график для определения скандия по фотометрическому методу с арсеназо III (п.2.2) представлен на рисунке 2.1.

Угловым коэффициентом K ($\operatorname{tg}\alpha$) зависимости оптической плотности от массы скандия ($D=f(m_{Sc})$) равен

$$K = \frac{0,65}{1,74} = 0,374.$$

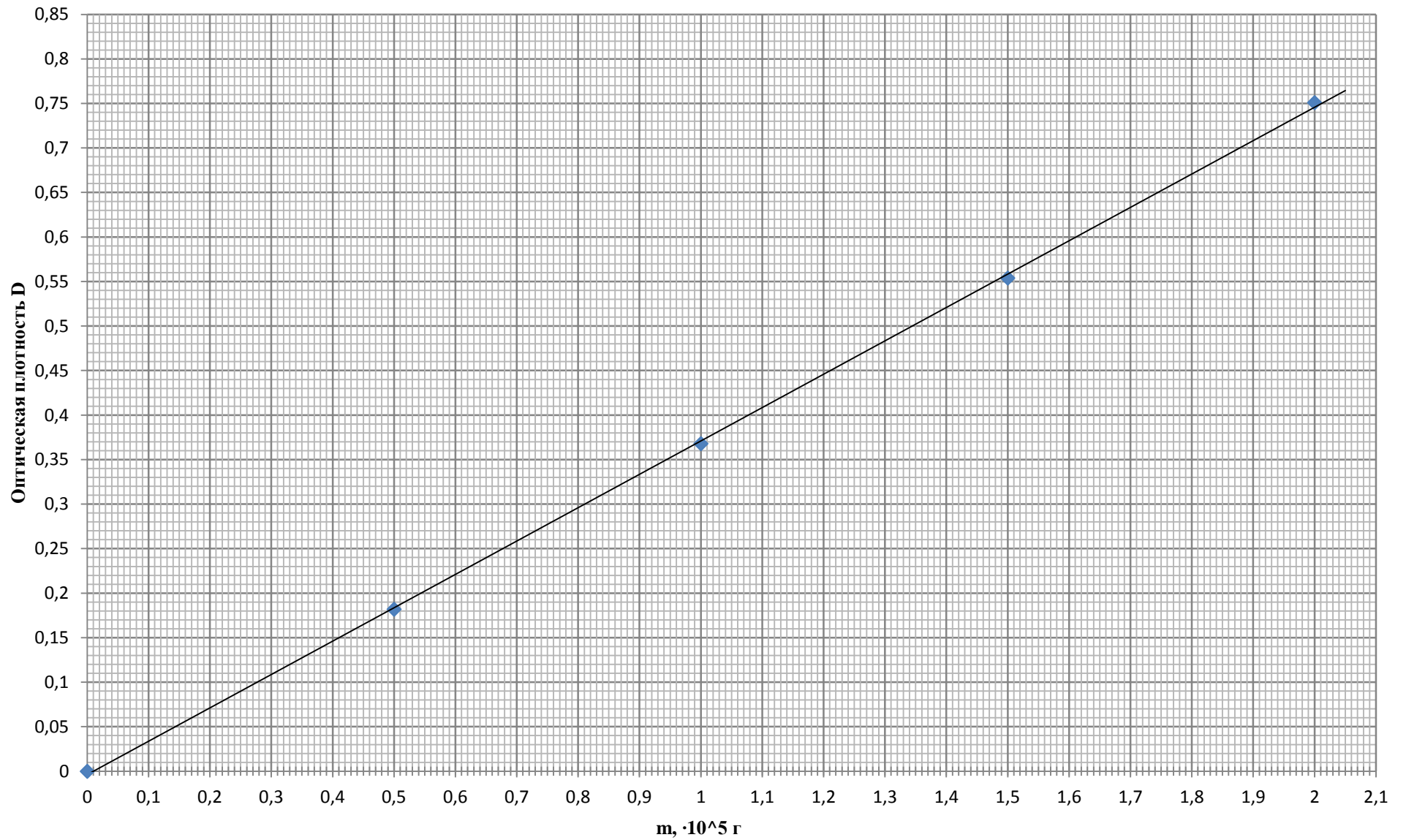


Рисунок 2.1 – Градуировочный график для определения скандия по методу п.2.2

2.3.2 Результаты определения скандия в образцах сплава Al–Li

Расчетную массу скандия определяем по формуле:

$$m_{Sc} = \frac{D_{cp}}{K_{cp}}, \quad (1)$$

где D_{cp} – оптическая плотность;

K_{cp} – угловой коэффициент зависимости $D=f(m_{Sc})$. Массовую долю скандия находим по формуле:

$$X = \frac{m_{Sc} \cdot V \cdot 100\%}{m_{навески} \cdot V_1}, \quad (2)$$

где m_{Sc} – масса скандия, г;

V – общий объем раствора, см³;

$m_{навески}$ – масса сплава взятого на анализ, г;

V_1 – объем аликвотной части раствора, г.

Результаты определения скандия в алюминиевых сплавах по фотометрическому методу с арсеназо III (п.2.2) представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Результаты определения скандия в алюминиевых сплавах по методу п.2.2

Маркировка исследуемого образца	Оптическая плотность D	Средняя оптическая плотность D _{ср}	Угловой коэффициент зависимости D=f(m _{Sc}) K _{ср}	Расчетная масса скандия m _{Sc} ¹ , ·10 ⁵ г	Массовая доля скандия X ² , %	Угловой коэффициент, определенный по градуированному графику	Масса скандия по градуированному графику, M _{Sc} , г	Массовая доля скандия X ² , %
0,15	0,430	0,432	0,369	1,171	0,156	0,374	1,16	0,155
0,15	0,434							
0,20	0,584	0,581		1,575	0,210		1,56	0,208
0,20	0,578							
0,24	0,688	0,693		1,878	0,250		1,86	0,248
0,24	0,698							
58	0,492	0,490		1,328	0,177		1,31	0,175
58	0,488							
79	0,508	0,511		1,384	0,184		1,37	0,183
79	0,514							

Требования к точности результатов измерений следующие: за окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое значение массовой доли скандия, полученное из двух параллельных измерений. При этом расхождения между двумя параллельными измерениями не должны превышать абсолютные допускаемые расхождения, рассчитанные по формуле:

$$d_2 = 2.77 \times S_2 \times \bar{X},$$

где d_2 – абсолютное допускаемое расхождение между двумя параллельными измерениями;

S_2 – относительное стандартное отклонение, приведенное в таблице 2.5;

X – массовая доля скандия, %.

Таблица 2.5 – Относительное стандартное отклонение в зависимости от массовой доли скандия в навеске

Массовая доля скандия, %	S_2
От 0,01 до 0,05	0,06
Св. 0,05 до 0,10	0,04
Св. 0,10 до 0,50	0,03
Св. 0,50 до 1,00	0,02
Св. 1,00 до 3,00	0,02
Св. 3,00 до 10,00	–

$$d_2 = 2,77 \cdot 0,03 \cdot 0,155 = 0,0129$$

$$d_2 = 2,77 \cdot 0,03 \cdot 0,208 = 0,0173$$

$$d_2 = 2,77 \cdot 0,03 \cdot 0,248 = 0,0206$$

$$d_2 = 2,77 \cdot 0,03 \cdot 0,175 = 0,0145$$

$$d_2 = 2,77 \cdot 0,03 \cdot 0,183 = 0,0152$$

Расхождения между двумя параллельными измерениями не превышают абсолютные допускаемые расхождения.

2.4 ГОСТ 11739.25-90. Фотометрический метод определения скандия

2.4.1 Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в соляной кислоте, образовании при рН 3,5...3,6 разнометального комплекса скандий-молибден-арсеназо III, окрашенного в синий цвет, и фотометрировании при длине волны 675 нм. Окраска комплекса устойчива в течение суток.

Алюминий, железо, цинк, магний, литий определению не мешают. Влияние титана и циркония устраняют фотометрированием раствора пробы на фоне компенсирующей аликвотной части испытуемого раствора, в которую помимо

всех реактивов введен трилон Б. При массовой доле меди более 0,5 % ее маскируют тиомочевинной.

2.4.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр КФК-3-01, рН-метр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, плотностью 1,19 г/см³ и растворы 1:1, 1:4, 0,1 моль/дм³.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, плотностью 1,35...1,40 г/см³ и раствор 0,6 моль/дм³.

Кислота уксусная по ГОСТ 61, плотностью 1,05 г/см³ и раствор 0,2 моль/дм³ плотностью 1,00 г/см³: 23 см³ уксусной кислоты плотностью 1,05 г/см³ помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Тиомочевина по ГОСТ 6344, раствор 100 г/дм³.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, растворы 2 и 0,1 моль/дм³.

Натрий молибденовокислый по ГОСТ 10931, раствор: 25 г молибденово-кислого натрия растворяют в 75 см³ воды и фильтруют через фильтр средней плотности («белая лента»).

Индикатор метиловый оранжевый, раствор 0,5 г/дм³: 0,05 г реагента растворяют в 100 см³ воды и перемешивают.

Арсеназо III, свежеприготовленный раствор 1 г/дм³: 0,1 г реагента растворяют в 100 см³ воды и фильтруют через плотный фильтр («синяя лента»).

Буферный раствор рН 3,5: к 2000 см³ раствора уксусной кислоты 0,2 моль/дм³ приливают 300 см³ 0,1 моль/дм³ раствора гидроксида натрия. Значение рН контролируют на рН-метре.

Соль динатриевая этилендиамин – N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, раствор 0,1 моль/дм³.

Алюминий по ГОСТ 11069 марки А999.

Скандия оксид по МРТУ 6-09-3066.

Стандартные растворы скандия

Раствор А: 0,7669 г оксида скандия растворяют в 30 см³ соляной кислоты при умеренном нагревании. Охлажденный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора А содержит 0,001 г скандия.

Раствор Б, свежеприготовленный: 1 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают 0,1 моль/дм³ раствором соляной кислоты до метки и перемешивают. 1 см³ раствора Б содержит 0,00001 г скандия.

2.4.3 Проведение анализа

1) Навеску пробы массой согласно таблице 2.6 помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, приливают осторожно 20 см³ раствора соляной кислоты (1:1), накрывают колбу часовым стеклом или воронкой и умеренно нагревают до растворения. К раствору добавляют по каплям азотную кислоту (при наличии в пробе меди до ее растворения), затем три капли в избыток, обмывают стенки колбы приблизительно 10 см³ воды и кипятят в течение 1...2 мин.

Одновременно в тех же условиях растворяют 0,25 г алюминия.

Таблица 2.6 – Масса навески и объем аликвотной части в зависимости от массовой доли скандия в пробе

Массовая доля скандия, %	Масса навески пробы, г	Объем аликвотной части раствора, см ³
От 0,02 до 0,1 включ.	0,5	5...2,5
Св. 0,1 до 0,5	0,25	2,5...2,0
От 0,5 до 1,0	0,25	2,0...1,0
От 1,0 до 2,0	0,1	1,0...0,5

Охлажденные растворы переводят в мерные колбы вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

2) Две аликвотные части раствора из мерной колбы вместимостью 100 см³ согласно таблице 2.6 переносят в две мерные колбы вместимостью по 50 см³ (при наличии в пробе меди приливают к каждой аликвотной части по 3 см³ раствора тиомочевины и выдерживают 5 мин), приливают 15 см³ раствора азотной кислоты, 10 см³ раствора молибденовокислого натрия, 1 каплю индикатора метилового оранжевого, нейтрализуют соляной кислотой 1:4 до оранжево-розового окрашивания, в случае передозировки кислоты при появлении яркой малиновой окраски добавляют по каплям раствор гидроксида натрия 2 моль/дм³ до оранжево-розовой окраски, при этом рН раствора равен 3,5...3,6. К раствору приливают 2 см³ раствора арсеназо III, доливают буферным раствором с рН 3,5 до метки и перемешивают.

3) Оптическую плотность раствора измеряют через 15 мин при длине волны 675 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. Раствором сравнения служит вторая аликвотная часть испытуемого раствора, в которую, помимо всех реагентов, перед добавлением арсеназо III вводят 1 см³ раствора трилона Б. Массовую долю скандия рассчитывают по градуировочному графику.

4) В пять из шести мерных колб вместимостью по 50 мл отмеряют 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,000005; 0,00001; 0,000015; 0,00002; 0,000025 г скандия. Во все колбы добавляют соответствующую аликвотную часть раствора алюминия и далее поступают так, как указано в пп. 2 и 3, за исключением того, что при измерении оптической плотности раствором сравнения служит раствор, содержащий все реагенты, кроме стандартного раствора скандия. По полученным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им массам скандия строят градуировочный график.

5) Массовую долю скандия (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m}{m_1} \cdot 100,$$

где m – масса скандия в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г;

m_1 – масса навески пробы в аликвотной части раствора, г.

2.5 Определение скандия по методу п.2.4. Обработка результатов

2.5.1 Построение градуировочного графика

Результаты фотометрическое определение содержания скандия в растворе Б для построения градуировочного графика представлено в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Фотометрическое определение содержания скандия в растворе Б для построения градуировочного графика*

Содержание скандия $m, \cdot 10^5$ г	Оптическая плотность D
0,5	0,073
1,0	0,164
1,5	0,267
2,0	0,356

*раствор Б приготовлен из окиси скандия

Градуировочный график для определения скандия по методу «ГОСТ 11739.25-90. Фотометрический метод определения скандия» (п.2.4) представлен на рисунке 2.2.

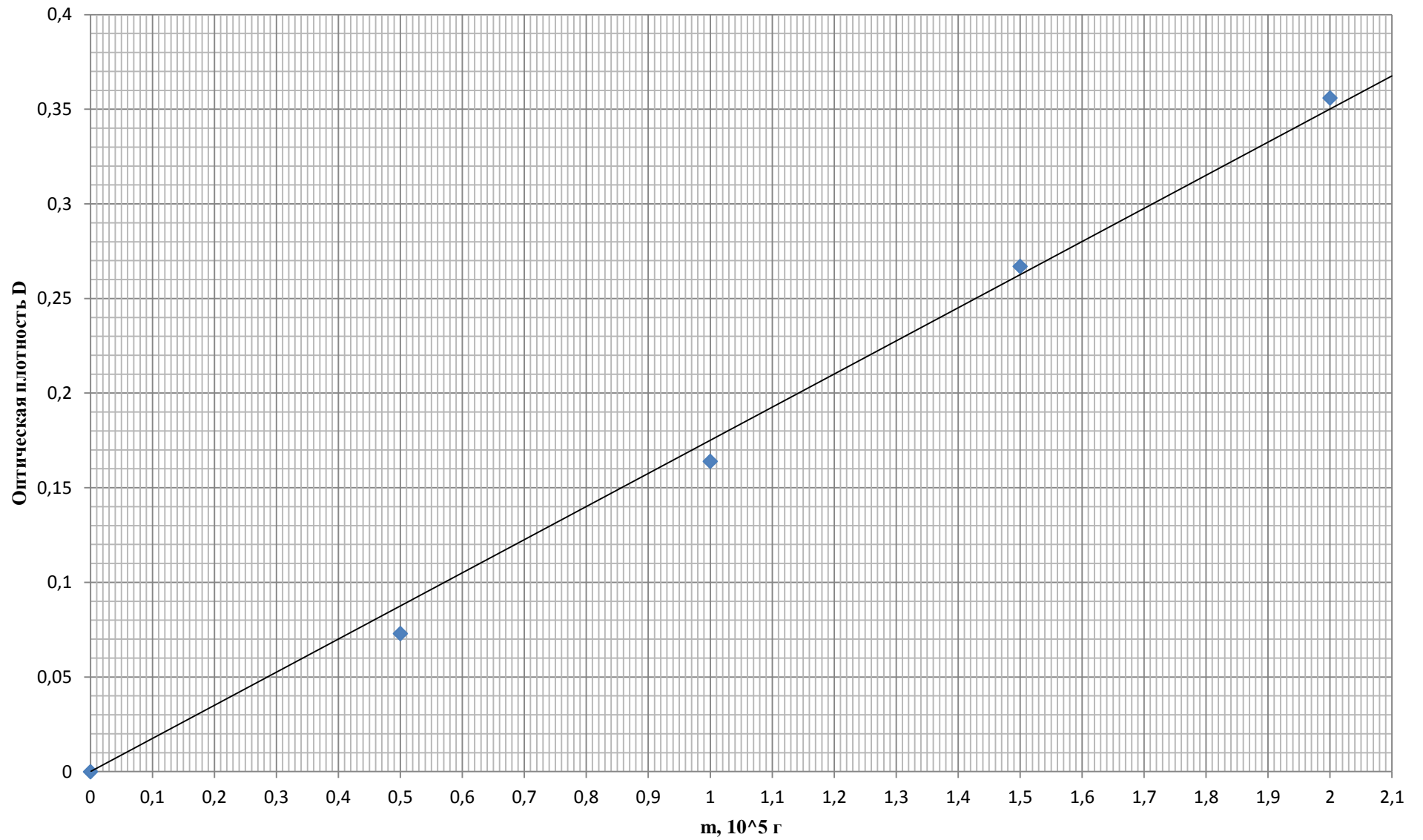


Рисунок 2.2 – Градуировочный график для определения скандия по методу п.2.4

Угловой коэффициент K ($\text{tg}\alpha$) зависимости оптической плотности от массы скандия ($D=f(m_{\text{Sc}})$) равен

$$K = \frac{0,36}{2,05} = 0,176.$$

2.5.2 Результаты определения скандия в образцах сплава Al-Li

Расчетную массу скандия определяем по формуле:

$$m_{\text{Sc}} = \frac{D_{\text{cp}}}{K_{\text{cp}}}, \quad (1)$$

где D_{cp} – оптическая плотность;

K_{cp} – угловой коэффициент зависимости $D=f(m_{\text{Sc}})$.

Массовую долю скандия находим по формуле:

$$X = \frac{m_{\text{Sc}} \cdot V \cdot 100\%}{m_{\text{навески}} \cdot V_1}, \quad (2)$$

где m_{Sc} – масса скандия, г;

V – общий объем раствора, см^3 ;

$m_{\text{навески}}$ – масса сплава взятого на анализ, г;

V_1 – объем аликвотной части раствора, г.

Массовую долю скандия с помощью градуировочного графика находим по формуле:

$$X = \frac{M_{\text{Sc}}}{m_1} \cdot 100, \quad (3)$$

где M_{Sc} – масса скандия в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г;

m_1 – масса навески пробы в аликвотной части раствора, г.

$$m_1 = \frac{m_{Sc} \cdot V_1}{V} = \frac{0,25 \cdot 2}{100} = 0,005 \text{ г,}$$

где m_{Sc} – масса навески, г;

V – общий объем раствора, см^3 ;

V_1 – объем аликвотной части раствора, см^3 .

Результаты определения скандия в алюминиевых сплавах по методу ГОСТ11739.25-90 (п.2.4) представлены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Результаты определения скандия в алюминиевых сплавах по методу п.2.4

Маркировка исследуемого образца	Оптическая плотность D	Средняя оптическая плотность D_{cp}	Угловой коэффициент зависимости $D=f(m_{Sc})$ K_{cp}	Расчетная масса скандия m_{Sc}^1 , $\cdot 10^5$ г	Массовая доля скандия X^2 , %	Угловой коэффициент, определенный по градуированному графику	Масса скандия по градуированному графику, M_{Sc} , г	Массовая доля скандия X^3 , %
0,15	0,130	0,132	0,175	0,754	0,151	0,176	0,76	0,152
0,15	0,134							
0,2	0,175	0,174		0,994	0,199		1,00	0,20
0,2	0,173							
0,24	0,212	0,2125		1,214	0,243		1,22	0,244
0,24	0,213							
58	0,152	0,1515		0,866	0,173		0,87	0,174
58	0,151							
79	0,159	0,1595		0,911	0,182		0,92	0,184
79	0,160							

Расхождения результатов не должны превышать значений, приведенных в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Абсолютно допускаемые расхождения в зависимости от массовой доли скандия в навеске

Массовая доля скандия, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	результатов параллельных определений	результатов анализа
От 0,020 до 0,050 включ.	0,008	0,010
Св. 0,050 до 0,100	0,015	0,020
От 0,10 до 0,25	0,02	0,03
От 0,25 до 0,50	0,04	0,06
От 0,50 до 1,00	0,06	0,08
От 1,00 до 2,00	0,12	0,15
От 2,00 до 5,00	0,20	0,25

2.6. Обсуждение результатов и выводы определения скандия в Al–Li сплавах

Результаты определения скандия в эталонных образцах (0,15; 0,20; 0,24) и шифрованных пробах (58, 79) двумя фотометрическими методами с арсеназо III представлены в таблице 2.10.

Методы п. 2.2 и п. 2.4 отличаются между собой дополнительным введением раствора тиомочевинны для устранения влияния примеси меди на результаты определения. Медь связывает с тиомочевинной прочные комплексы, который не поглощаются в рабочем диапазоне длин волн.

Таблица 2.10 – Результаты анализов выполненных фотометрическим методом с арсеназо III и методом по ГОСТ11739.25-90

Марки- ровка исследуе- мого образца	Массовая доля скандия, %			
	Определенная фотометрическим методом с арсеназо III (п.2.2.)		Определенная фотометрическим методом по ГОСТ11739.25-90 (п.2.4)	
	По градуировочному графику	По расчетам	По градуировочному графику	По расчетам
58	0,175	0,177	0,174	0,173
79	0,183	0,184	0,184	0,182
0,15	0,155	0,156	0,152	0,151
0,20	0,208	0,210	0,20	0,199
0,24	0,248	0,250	0,244	0,243

Данные таблицы 2.10 показывают, что результаты метода п. 2.4 с использованием тиомочевины более близки к содержанию скандия в эталонных образцах (0,15; 0,20; 0,24). Для нужд завода требуется точность определения скандия в алюминиевых сплавах 0,01. Метод п. 2.2 для эталонного образца 0,15 показывает по градуировочному графику 0,155% (по расчетам 0,156%), а по методу п. 2.4 показывает близкие значения по градуировочному графику 0,152% (по расчетам 0,151%). Такая же картина наблюдается и для эталонов 0,20 и 0,24. Завышенные результаты метода п. 2.2 по сравнению с методом п. 2.4 можно объяснить присутствием в образцах алюминиевых сплавов меди в количестве, превышающем 0,5 %. Присутствующая в исследуемом образце и, соответственно, в рабочем аналитическом растворе медь (свыше 0,5 %) образует с арсеназо III окрашенные комплексы, которые увеличивают поглощение растворами при фотометрировании (оптическую плотность). Из этого следует заключить, что для проведения точного анализа содержания скандия в алюминиевых сплавах

требуется маскировка ионов меди в рабочих аналитических растворах, которая и предусматривается методикой, описанной в п.2.4. (добавление раствора тиомочевины в отобранную для анализа аликвоту).

Таким образом, установлено, что более предпочтительной для фотометрического определения скандия в алюминиевых сплавах является методика описанная в п. 2.4 «ГОСТ 11739.25-90. Фотометрический метод определения скандия».

Вывод по разделу два

Для лабораторного химического определения скандия в алюминиевых сплавах в условиях заводской лаборатории АО «Златмаш» рекомендуется методика по «ГОСТ 11739.25-90. Фотометрический метод определения скандия»

3 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНИДЕЯТЕЛЬНОСТИ

3.1 Общие требования охраны труда при работе в химической лаборатории

К работе в лаборатории допускаются лица, прошедшие обучение по технике безопасности, электробезопасности, противопожарной опасности.

Запрещается загромождать доступ к выходу, вентиляции, щитам управления.

При несчастном случае пострадавший или очевидец должен выполнить действия следующего характера:

- оказать первую медицинскую помощь пострадавшему и его доставку в медицинское учреждение;
- сообщить о случившемся руководителю лаборатории;
- сохранить обстановку рабочего места и состояние оборудования таким, каким они были в момент происшествия, если это не опасно для жизни.

3.2 Вредные вещества и правила работы с ними

Согласно ГОСТ 12.1.2007–2001 «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны», содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны при выполнении технологических процессов не должно превышать предельно допустимых концентраций.

В ходе проведения бакалаврской работы использовались химические опасные вещества.

Основными характеристиками вредных веществ являются: величина предельно допустимой концентрации вещества в воздухе рабочей зоны; преимущественное агрегатное состояние вещества; класс опасности вещества; особенности действия на организм человека, летальная доза.

К наиболее вредным химическим веществам в данной бакалаврской работе относятся: азотная и соляная кислоты, гидроксид натрия.

Азотная кислота. По степени воздействия на организм относится к веществам 3-го класса опасности. Химическая формула HNO_3 , а $M = 63,012$ г/моль.

Азотная кислота – бесцветная, дымящая на воздухе жидкость. Основные физические свойства: $T_{\text{плав.}} = -41,59 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип.}} = +82,6 \text{ }^\circ\text{C}$ с частичным разложением. Азотная кислота смешивается с водой во всех соотношениях. Её пары очень вредны: пары вызывают раздражение дыхательных путей, а сама кислота оставляет на коже долгозаживающие язвы. При действии на кожу возникает характерное жёлтое окрашивание кожи, обусловленное ксантопротеиновой реакцией. При нагреве или под действием света кислота разлагается с образованием высокотоксичного диоксида азота NO_2 (газа бурого цвета).

Предельно допустимая концентрация для азотной кислоты в воздухе рабочей зоны по NO_2 2 мг/м³ [33].

Соляная кислота. По степени воздействия на организм относится к 2 классу опасности. Химическая формула HCl , а $M = 36,46$ г/моль.

Соляная кислота – в воде бесцветная жидкость с резким запахом. HCl ядовит. Основные физические свойства: $T_{\text{плав.}} = -18 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип.}} = 103 \text{ }^\circ\text{C}$. Отравления происходят обычно туманом, образующимся при взаимодействии газа с водяными парами воздуха. HCl поглощается также на слизистых оболочках с образованием кислоты, вызывающей их сильное раздражение. При длительной работе в атмосфере HCl наблюдаются катары дыхательных путей, разрушение зубов, изъязвление слизистой оболочки носа, желудочно-кишечные расстройства.

Предельно допустимая концентрация паров соляной кислоты в воздухе рабочей зоны производственных помещений 5 мг/м³ [34].

Гидроксид натрия. По степени воздействия на организм относится к веществам 2 класса опасности. Химическая формула NaOH , а $M = 39,997$ г/моль.

Гидроксид натрия – едкое и коррозионно-активное вещество. Основные физические свойства: $T_{\text{плав.}} = 323 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип.}} = 1403 \text{ }^\circ\text{C}$. При попадании на кожу, слизистые оболочки и в глаза образуются серьёзные химические ожоги. Попадание в глаза вызывает необратимые изменения зрительного нерва (атрофию) и, как следствие, потерю зрения. При контакте слизистых поверхностей с едкой щёлочью необходимо промыть поражённый участок струёй

воды, а при попадании на кожу – слабым раствором уксусной или борной кислоты. При попадании едкого натра в глаза следует немедленно промыть их сначала слабым раствором борной кислоты, а затем водой.

При работе с едким натром рекомендуется следующие защитные средства: химические брызгозащитные очки для защиты глаз, резиновые перчатки или перчатки с прорезиненной поверхностью для защиты рук, для защиты тела – химически стойкая одежда, пропитанная винилом или прорезиненные костюмы.

Предельно допустимая концентрация гидроксида натрия в воздухе 0,5 мг/м³.

Разбавление азотной кислоты производят приливанием кислоты в воду, а не наоборот, и только в жаростойких и фарфоровых стаканах, так как процесс смешивания сопровождается значительным выделением теплоты.

Переливать крепкие соляную и азотную кислоты можно только при включенной тяге в вытяжном шкафу. Дверцы шкафа должны быть, по возможности, прикрыты.

При работе с крепкими кислотами необходимо надевать защитные очки, а так же длинный резиновый фартук.

К вредным химическим веществам в данной бакалаврской работе относятся: ионы титана, циркония. Предельно допустимые концентрации в воздухе рабочей зоны для циркония 6 мг/м³ (класс опасности 3), а для титана 10 мг/м³ (класс опасности 4). Содержание вредных примесей в расплаве ниже предела допустимых концентраций.

3.3 Освещенность

Безопасность и здоровье условия труда в большой степени зависят от освещенности рабочих мест. Пользуются естественным, искусственным и совмещенным освещением. Нормирование освещения внутри зданий производится по СНиП 23–05–95 «Естественное и искусственное освещение».

Освещение является одним из важнейших условий нормальной жизнедеятельности. Правильно устроенное освещение обеспечивает хорошую

видимость и создает благоприятные условия труда ГОСТ 12.003–74 (1993). «ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация».

Существует раздельное нормирование естественного, искусственного и совмещенного освещения.

Естественное освещение нормируется коэффициентом естественного освещения в зависимости от характеристики зрительной работы, разряда зрительной работы и системы освещения. Данный разряд работы относится к четвертому.

Нормируемыми параметрами искусственного освещения являются: величина освещенности и сочетание показателя ослепленности и коэффициента пульсации.

Коэффициент естественного освещения:

$$KEO = S_{ок} \cdot t_{общ} \cdot r \cdot 100\% / S_{П} \cdot N_{О} \cdot K_{з} \cdot K_{зд},$$

где $S_{ок}$ – суммарная площадь оконных проемов, м²;

$t_{общ}$ – общий коэффициент светопропускания;

$S_{П}$ – площадь пола, м²;

$K_{зд}$ – коэффициент, учитывающий затемнение окон противостоящими зданиями;

$K_{з}$ – коэффициент запаса, учитывающий эксплуатационное снижение освещенности вследствие загрязнения светильников и ламп, а также уменьшение светового потока ламп, в процессе их эксплуатации;

r – коэффициент, учитывающий повышение КЕО при боковом освещении благодаря свету, отраженному от поверхностей помещения и подстилающего слоя, прилегающего к зданию;

$N_{О}$ – коэффициент световой активности проема.

$$t_{общ} = t_1 \cdot t_2 \cdot t_3 \cdot t_4 \cdot t_5,$$

где t_1 – коэффициент светопропускания материала (принимаем 0,87);

t_2 – коэффициент, учитывающий потери света в переплетах световых проемов (принимает 0,5);

t_3 – коэффициент, учитывающий потери света в несущих конструкциях (принимаем 1);

t_4 – коэффициент, учитывающий потери света в солнцезащитных устройствах (принимаем 1);

t_5 – коэффициент, учитывающий потери света в защитной сетке, установленной под фонарями (принимаем 0,9).

$$KEO = 9 \cdot 0,392 \cdot 3 \cdot 100\% / 50 \cdot 8,5 \cdot 1 \cdot 1,2 = 2,1 \%$$

В светлое время суток КЕО на рабочем месте должен составлять 1,5%, получили 2,1 %, что удовлетворяет требуемым условиям.

Искусственное освещение вычисляется из формулы коэффициента использования светового потока:

$$E = \Phi \cdot N \cdot n / K_3 \cdot S \cdot Z,$$

где Φ – световой поток светильника, лм;

N – число светильников;

S – освещаемая площадь, m^2 ;

Z – коэффициент неравномерности освещения;

n – коэффициент использования системы освещения. Зависящий от типа светильника. Коэффициентов отражения потолка и стен, а также индекса помещения;

K_3 – коэффициент запаса, учитывающий эксплуатационное снижение освещенности вследствие загрязнения светильников и ламп, а также уменьшение светового потока ламп (лампы накаливания), в процессе их эксплуатации:

$$E = 2550 \cdot 6 \cdot 1/1,2 \cdot 50 \cdot 1,15 = 212,5 \text{ лк.}$$

Норма искусственного освещения должна быть не меньше 200 лк. По результатам проделанного анализа освещения лаборатории можно сделать вывод, что и естественное и искусственное освещение соответствует нормам освещения химических лабораторий.

3.4 Вентиляция

Необходимые характеристики микроклимата воздуха рабочей зоны обеспечиваются вентиляцией. В лаборатории организована механическая приточно-вытяжная вентиляция. Вентиляция должна обеспечивать требуемый приток чистого воздуха, удаление загрязнений воздушной среды. Мощность вентиляции должна быть рассчитана на вещества, имеющих максимальное предельно допустимые концентрации (максимальную вредность). При работе с токсичными и вредными веществами мощность приточно-вытяжной вентиляции должна обеспечивать не менее 15-кратный обмен воздуха в час.

В лаборатории применяется вытяжная местная вентиляция – вытяжные шкафы. Местная вытяжная вентиляция используется для удаления вредных веществ. Вытяжные шкафы позволяют производить работы при концентрациях вредных веществ внутри шкафа, во много раз превышающие предельно допустимые концентрации. Остеклять шкафы в лабораториях желательно армированным стеклом. При работе в вытяжном шкафу разрешается открывать окна не более чем на половину проема. Освещение вытяжного шкафа должно быть во взрывобезопасном исполнении, а электропроводку выполняют в соответствии с требованиями к электропроводке во взрывоопасном помещении.

3.5 Шум

При проведении бакалаврской работе возникают механические шумы, источниками которых являются: приточно – вытяжная вентиляция.

Допустимые шумовые характеристики рабочих зон регламентируются ГОСТ 12.1.003-83 (1999) ССБТ «Шум. Общие требования безопасности» и ГОСТ 12.1.012-90 (2001) ССБТ «Вибрационная безопасность. Общие требования».

Действие шума на организм человека вызывает утомление, резкое снижение работоспособности, головные боли.

В таблице 3.1 указаны предельно допустимые уровни звука для трудовой деятельности средней степени напряженности.

Таблица 3.1 – Предельно допустимый уровень звука для трудовой деятельности средней степени напряженности в дБ, ГОСТ 12.1.003-83 (1999)

Категория напряженности трудового процесса	Категория тяжести трудового процесса	
	Легкая физическая нагрузка	Средняя физическая нагрузка
I степени	60	60

Уровень шума не превышал допустимого значения.

3.6 Электробезопасность

Химическая лаборатория попадает под класс помещений повышенной опасности, так как в ней находится электрооборудование, создающее потенциальную электроопасность: весы электронные, рН-метр, фотоколориметр.

Электробезопасность в лаборатории достигается применением следующих мероприятий в соответствии с ГОСТ 12.019 - 79 (2001) «Электробезопасность».

Общие требования и номенклатура видов защиты:

- размещение токоведущих частей на недоступной высоте;
- ограждение токоведущих частей;

- изоляция, которая обеспечивает защиту от поражения электрическим током в случае прикосновения;

- защитное заземление для устранения опасности поражения током при появлении напряжения на корпусе отпусковой печи в соответствии с ГОСТ 12.030-81 (2001) «Электробезопасность. Защитное заземление, зануление».

Подсоединение приборов к сети должно соответствовать ГОСТ 12.11.038 (2001) «Электробезопасность. Предельно допустимые уровни напряжений и токов». Напряжения прикосновения и токи, протекающие через тело человека при нормальном (неаварийном) режиме электроустановки, не должны превышать значений, указанных в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Предельно допустимые значения воздействия тока

Род тока	Нормируемая величина	Предельно допустимые значения, не более, при продолжительности воздействия тока t, с											
		0,01 – 0,08	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	Св. 1,0
Переменный 50 Гц	U, В	550	340	160	135	120	105	95	85	75	70	60	20
	I, мА	650	400	190	160	140	125	105	90	75	65	50	6

3.7 Пожарная безопасность

Исходя из пожарных свойств веществ и условий их применения, помещение лаборатории относится к пожароопасной категории «В4» в соответствии с федеральным законом №123 – ФЗ от 22.07.2008 «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» (принят 2009г). В4 – Пожароопасные помещения (горючие и трудно-горючие жидкости, твердые и трудно-горючие вещества, способные только гореть при условии, что эти помещения не относятся

к А и Б) Лаборатория снабжена медицинской аптечкой со средствами для оказания первой помощи при несчастных случаях. В лаборатории имеются следующие средства пожаротушения: огнетушитель ОП-5 – 1шт; песок; асбестовое волокно.

Для обеспечения пожарной безопасности приняты следующие меры:

- 1) Ограничение массы и объема горючих веществ;
- 2) Применение оборудования, не образующего источник зажигания;
- 3) Поддержание в исправном состоянии оборудования, измерительных электроприборов, электропроводки, вытяжной вентиляции;
- 4) Пожарная сигнализация – 2 датчик, реагирующий на повышение температуры;
- 5) температуры, 2 датчик, реагирующий на задымление;
- 6) Пожарный инвентарь (ящики с песком, огнетушитель, ведра);
- 7) Проведен инструктаж по технике пожарной безопасности.

Выводы по разделу три

1 При выполнении выпускной квалификационной работы были выявлены вредные и опасные факторы и разработаны мероприятия по безопасным условиям труда. С целью предотвращения травм работа с химическими реагентами требует осторожности и повышенного внимания. В связи с этим, прежде всего, необходимо при работе с азотной и соляной кислотой надеть резиновые перчатки, исключить попадание на кожу, в глаза (защитные очки).

2 Помещение лаборатории оборудовано в соответствии требованиями безопасности в области: пожарной безопасности, охраны труда и электробезопасности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе бакалаврской работы были выполнены следующие задачи:

1 Выполнен обзор данных о свойствах скандия, его роли и методах определения в алюминиевых сплавах.

2 Выбраны наиболее подходящие для производства химические лабораторные методы (с учетом наличия приборов, материалов); подготовлены все необходимые рабочие приборы, растворы; освоены выбранные методики; построены градуировочные графики.

3 Выполнено фотометрическое определение скандия в шифрованных и эталонных образцах.

4 Проведен анализ полученных результатов. Установлено, что метод определения «ГОСТ 11739.25-90. Фотометрический метод определения скандия» даёт более точные результаты (более близкие к эталонному содержанию).

5 Для использования в заводской лаборатории АО «Златмаш» в качестве химического метода определения скандия в алюминиевых сплавах 01420 и 01421 альтернативного инструментальному (спектрометрическому) методу рекомендуется метод по «ГОСТ 11739.25-90. Фотометрический метод определения скандия».

6 Выявлены вредные и опасные факторы при выполнении выпускной квалификационной работы и разработаны мероприятия по безопасным условиям труда.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Белов, Н.А. Перспективные алюминиевые сплавы с добавками циркония и скандия / Н.А. Белов, А.Н. Алабин // Цветные металлы. – 2007. – № 2. – С. 99 – 106.
- 2 Комиссарова, Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия / Л.Н. Комиссарова. – М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 512 с.
- 3 Фаворская, Л.В. Химическая технология скандия / Л.В. Фаворская. – Алма-Ата: Изд-во ОНТИ КазИМСа, 1969. – 142 с.
- 4 Гюннер, Э.А. Лекции по химии элементов: учебное пособие / Э.А. Гюннер, В.Ф. Шульгин, И.С. Певзнер. – Симферополь: ТНУ им. Вернадского, 2010. – 96 с.
- 5 Серебренников, В.В. Химия редкоземельных элементов (скандий, иттрий, лантаниды): в 2 т. / В.В. Серебренников. – Томск: Изд-во Томского университета, 1959. – Т. 1. – 520 с.
- 6 Структура и механические свойства сплавов алюминий-скандий / М.Е. Дриц, Н.И. Туркина, Э.С. Каданер, Т.В. Добаткина // Редкие металлы в цветных сплавах. – М.: Наука, 1975. – С. 160 – 166.
- 7 Алюминийлитиевые сплавы. Структура и свойства / И.Н. Фридляндер, К.В. Чуистов, А.Л. Березина, Н.И. Колобнев. – // Киев: Наукова Думка, 1992. – 192 с.
- 8 <https://ru.wikipedia.org>.
- 9 <http://www.1metal.ru/info-alsplav.html>.
- 10 Кузнецов, Г.М. Особенности формирования структуры и свойств литейных Al-Mg-сплавов, легированных скандием / Г.М. Кузнецов, В.В. Черкасов, П.П. Побежимов, Л.П. Нефедова, Е.В. Белов // Металловедение и термическая обработка металлов. – <http://www.viam.ru/public/>. – 1996. – №6.
- 11 Фридляндер, И.Н. Фазовый состав и механические свойства сплавов алюминия с магнием и литием / И.Н. Фридляндер, В.Ф. Шамрай, Н.В. Ширяева // Изв. АН СССР. Металлы. – 1965. – № 2. – С. 153 – 158.

12 Характер взаимодействия скандия с алюминием в богатой алюминием части системы Al-Sc / М.Е. Дриц, Э.С. Каданер, Т.В. Добаткина, И.Н. Туркина. // Изв. АН СССР Металлы № 4, 1973. – 213 – 217 с.

13 Фридляндер, И.Н // Труды 4-ой Международной конференции по алюминиевым сплавам. Атланта. США. 1994. – II. – С. 80 – 87.

14 Березина, А.Л. Влияние скандия на структуру и свойства алюминиево-литиевых сплавов / А.Л. Березина, В.А. Волков, С.В. Иванов и др. // ФММ. – 1991. – № 2. – С. 172 – 179.

15 Березина, А.Л. Влияние Sc+Zr на структуру и свойства алюминиево-литиевых сплавов / А.Л. Березина, Н.И. Колобнев, К.В. Чуистов // Технология легких сплавов. – 1992. – № 4. – С. 9–15.

16 Пат. 1593260 Российская Федерация. МПК⁷ С 22 С 21/00. Сплав на основе алюминия / И.Н. Фридляндер, А.М. Дриц, И.В. Васильев и др. – № 4648427/02; заявл. 13.02.1989; опубл. 27.02.2004, Бюл. № 13.

17 Пат. 1417487 Российская Федерация, МПК⁷ С 22 С 21/06. Сплав на основе алюминия / В.А. Засыпкин, И.Н. Фридляндер, Н.И. Колобнев и др. – № 4145242/02; заявл. 03.11.1986; опубл. 23.07.1993, Бюл. № 27. – 3 с.

18 Пат. 2133295 Российская Федерация, МПК⁷ С 22 С 21/06, С 22 F1/047. Сплав на основе алюминия и способ его термической обработки / И.Н. Фридляндер, Н.И. Колобнев, Л.Б. Хохлатова. – № 98104394/02; заявл. 05.03.1998; опубл. 20.07.1999, Бюл. № 21.

19 Пат. 2163940 Российская Федерация, МПК⁷ С 22 С 21/12. Сплав на основе алюминия и изделия, выполненные из него / И.Н. Фридляндер, Е.Н. Каблов, Н.И. Колобнев и др. – № 99117392/02; заявл. 09.08.1999; опубл. 10.03.2001, Бюл. № 12.

20 Колобнев, Н.И. Металловедение и технология легких сплавов: сб. / Н.И. Колобнев – М.: ВИЛС, 2001. – С. 58 – 63.

21 Белкин, Г.И. Производство магний-циркониевых лигатур и сплавов / Г.И. Белкин. – М: ЗАО «Металлургиздат», 2001. – 216 с.

22 Скачков, В.М. Химическое легирование скандием, цирконием и гафнием сплавов на основе алюминия: дис. ... канд. хим. наук / В.М. Скачков. – Екатеринбург, 2013. – 123 с.

23 Белов, Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов / Н.А. Белов. – М.: Изд-во Дом МИСиС, 2010. – 511 с.

24 Даркен, Л.С. Физическая химия металлов / Л.С. Даркен, Р.В. Гурри. – М.: Металлургиздат, 1960. – 580 с.

25 <http://www.esstel.ru/docs/webdesign/scan1/2.htm>.

26 http://www.synercon.ru/foundrymaster_uvr/.

27 Многоканальный вакуумный спектрометр «Гранд-Эксперт». – <http://www.vmk.ru/prod-expert.htm>.

28 Гаранин, В.Г. Применение спектрометра «Гранд-Эксперт» для определения состава металлов и сплавов на основе магния, титана и алюминия / В.Г. Гаранин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 2. – № 1. – С. 79 – 88.

29 Казенас, Е.К. Опыт работы атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой «Ultima-2» фирмы «Horiba Jobin Yvon» / Е.К. Казенас, В.А. Волченкова // Аналитика и контроль. – 2007. – Т. 11, №1. – С. 39 – 42.

30 <http://old.nytek.ru/Files/Objects/1514.pdf>.

31 Спектрометр эмиссионный Ultima 2. – http://www.laborant.net/spektrometr_ehmissionnyjj_ultima_2se_horiba_jobin_yvon_sas_p3801.

32 Сплавы алюминиевые литейные и деформируемые. Методы определения скандия. Технические требования: ГОСТ 11739.25 -90. – Введ. 1990–06–28. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 7 с.

33 Бусев, А.И. Руководство по аналитической химии редких элементов: учебник / А.И. Бусев, В.Г. Типцова, В.М. Иванов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1978. – 432 с.