МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

БІОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра хімії

Кваліфікаційна робота / проєкт магістра

на тему РОЗРОБКА МЕТОДУ ВИЗНАЧЕННЯ НІТРОГЕНУ В ДИСПЕРСНИХ СПОЛУКАХ ТИТАНУ З НІТРОГЕНОМ

Виконала: студентка 2 курсу, групи 8.1029-з
спеціальності 102 Хімія

освітня програма Хімія

Бабенкова Л.О.

Керівник доцент, доцент, к.х.н. Синяєва Н.П.

Рецензент доцент, доцент, к.б.н. Петруша Ю.Ю.

Запоріжжя
2020

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Біологічний факультет
Кафедра хімії
Рівень вищої освіти магістр
Спеціальність 102 Хімія
Освітня програма Хімія

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри хімії,
д.б.н., проф.

_____ О.А. Бражко

«28» жовтня 2019 року

З А В Д А Н Н Я

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЄКТ) СТУДЕНТЦІ

Бабенковій Лілії Олександрівні

---

1. Тема роботи Розробка методу визначення нітрогену в дисперсних сполуках титану з нітрогеном

керівник роботи Синяєва Ніна Петрівна, к.х.н., доцент

затверджена наказом ЗНУ від « 13 » липня 2020 р. № 1028-с

2. Строк подання студентом роботи 03 грудня 2020 року

3. Вихідні дані до роботи огляд наукової літератури, щодо розробки експресної методики визначення нітрогену в дисперсних сполуках титану

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити): провести дослідження дисперсності матеріалу нітрогену в карбонітридах титану, вибір надійної методики визначення нітрогену, підібрати умови для визначення нітрогену.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень): 7 таблиць.

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Консультант	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
4	Генчева В.І., к.б.н.,доцент		

7. Дата видачі завдання 28.10.2019 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітки
1.	Огляд літературних джерел. Написання відповідного розділу роботи.	жовтень 2019– листопад 2019	Виконано
2.	Вивчення, засвоєння методик дослідження. Написання відповідного розділу роботи.	грудень 2019- жовтень 2020	Виконано
3.	Засвоєння правил техніки безпеки під час виконання експериментальної частини. Написання відповідного розділу роботи.	травень2020 – жовтень 2020	Виконано
4.	Проведення експериментальних досліджень. Оформлення результатів експерименту (таблиці, рисунки); написання відповідного розділу роботи.	травень 2020– листопад 2020	Виконано
5.	Оформлення кваліфікаційної роботи. Передзахист роботи.	вересень – листопад 2020	Виконано
6.	Рецензування кваліфікаційної роботи	грудень 2020	Виконано
7.	Захист кваліфікаційної роботи	грудень 2020	Виконано

Студентка Л.О. Бабенкова

Керівник роботи Н.П. Синяєва

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер В.І. Генчева

РЕФЕРАТ

У роботі 57 сторінок, 7 таблиць, 12 рисунків, використано 51 літературне джерело, з них 13 іноземною мовою.

Об’єктом дослідження є дисперсні системи карбонітридів титану різної стехіометрії.

Предметом дослідження є дисперсність, температура плавлення ($Т_{пл}$), маса наважки.

Методи досліджень та апаратура – метод К’єльдаля, метод відновного плавлення та метод окислювального плавлення в атмосфері інертного газу – аргон; аналітичні терези фірми «Сарторіус», аналізатор фірми LECO, піч яка забезпечує нагрів температури, порцеляновий човник.

Метою кваліфікаційної роботи є: створення експресної, надійної, відтворюваної методики визначення Нітрогену в карбонітридах титану.

Теоретично та експериментально визначено : загальний вміст Нітрогену методом плавлення в атмосфері інертного газу – аргон. Для забезпечення повноти виділення Нітрогену з пробах рекомендовано лужний плавень NaOH : CaO (1:1, 2:1) та температура плавлення $Т_{пл}$ = 900 ℃

Визначено метрологічні характеристики методики. Доведена правильність та відтворюваність.

НІТРОГЕН, КАРБОНІТРИД ТИТАНУ, ТИТАН, МЕТОД ВІДНОВНОГО ПЛАВЛЕННЯ, МЕТОД К'ЄЛЬДАЛЯ, МЕТОД ОКИСНЮВАЛЬНОГО СПАЛЮВАННЯ

ABSTRACT

In the work 57 pages 7 tables, 12 pictures were used 51 literary sources, including 13 in a foreign language.

The object of the disperse systems of titanium carbonitrides.

The subject of the development of the dispersion, melting point, the mass of the sample.

Research methods and equipment – Kjeldahl method, reductive melting method and oxidative melting method in an inert gas atmosphere - argon; analytical scales of Sartorius firm, LECO analyzer, furnace which provides temperature heating, porcelain shuttle.

The purpose of the qualification work is: to create an express, reliable, reproducible method for the determination of Nitrogen in titanium carbonitrides.

Theoretically and experimentally determined the the total content of Nitrogen by melting in an atmosphere of inert gas - argon. To ensure the complete release of Nitrogen from the samples, the alkaline melt NaOH: CaO (1: 1, 2: 1) and the melting point T = 900 ℃ are recommended.

The metrological characteristics of the method are determined. Proven correctness and reproducibility.

NITROGEN, TITANIUM CARBONITRIDE, TITANIUM, BASIC MELTING METHOD, K'ULDAL'S METHOD, OXYVAL SALING METHOD

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

$T_{пл}$ – температура плавлення

% – відсоток

г – грам

кДж – кіло Джоуль

м – метр

мкм – мікрометр

мл – мілілітр

см – сантиметр

℃ – градус за Цельсієм

ВСТУП

В даний час одним з напрямків сталей є легування азотом для забезпечення високих фізичних і механічних властивостей без застосування таких елементів, як ванадій і ніобій, що мають дуже високу вартість. Тому що Нітроген впливає на якість сталей, який вводиться в формі карбонітридів, необхідний кількісний контроль вмісту Нітрогену при виплавкі сталі. Для забезпечення високої якості сталей і контролю Нітрогену після введення в карбонітридах, як зміцнюючого компоненту для рішення проблем якості задач актуальна [1].

Низьколеговані сталі зазвичай виплавляють в електродугових печах, і тому вони містять підвищену кількість азоту (0,008-0,012%), що негативно позначається на їхній якості. Однак зв'язування вільного азоту в спеціальні карбонітриди або нітрид покращує структуру і властивості сталі. На думку авторів [2], найбільш ефективним є комплексне карбонітридне зміцнення, що приводить до формування у відносно широкому інтервалі температур нітридів різних елементів, що володіють досить високим, але істотно розрізняються спорідненістю до азоту.

Найважливіші проблеми сучасної металургії, матеріалознавства і фізики твердого тіла пов'язані з отриманням металів, що мають заданий вміст домішок газоутворюючих елементів, з дослідженням взаємодії газів і металів, з вивченням впливу домішок газоутворюючих елементів на властивості металів. Дослідження в зазначених галузях неможлива без надійних аналітичних методів і знання форми знаходження газоутворюючих домішок.

Сучасні газотурбінні двигуни вимагають застосування жаротривких сплавів для лопаток та дисків турбін з високими показниками властивостей. Умови роботи лопаток з ливарних жаротривких сплавів стають все більш напруженими у зв’язку зі значним підвищенням температури газу на вході в

турбіну, збільшенням швидкості польоту, а також ресурсу і циклічності роботи двигуна [3, 4].

Спосіб підвищення рівня властивостей матеріалів за рахунок їх хімічного складу в даний час практично вичерпано. Одним з перспективних напрямків отримання сплавів із заданою мікроструктурою і принципово новим рівнем властивостей є модифікування їх дисперсними сполуками, одним із яких являє карбонітрид титану[5, 6, 7].

Сучасні розробки спрямовані на отримання дисперсних матеріалів, вдосконалення методів їх застосування, способів введення в розплав і вивчення механізму їх впливу на якісні характеристики матеріалу або готової виливки.

Встановлено, що сталі і сплави, у порівнянні з поширеними методами модифікування і мікролегування, набагато інтенсивніше зміцнюються при суспензійному модифікуванні їх дисперсними порошками тугоплавких сполук, частки яких є дрібними кристалами (0,01...1 мкм), а також комплексними модифікаторами, які зміцнюють сплав на декількох структурних рівнях. На структурному рівні кристалічних ґраток такі частинки рівномірно розподіляються в середині зерен і наявних міжфазних кордонів [8].

Велику роль у дисперсних системах при формуванні фізико-хімічних і механічних властивостей відіграють поверхневі явища.

Для кожного сплаву і виду модифікатора потрібна своя оптимальна кількість введеного модифікатора (зазвичай до 0,1% маси сплаву). Залежно від складу сплаву і поставленого завдання (подрібнення зерна, підвищення міцності або пластичних характеристик) визначають температуру розплаву і допустимий час введення модифікатора в розплав до моменту розливання.

Дія комплексних модифікаторів, які містять карбідо- і нітроутворюючі елементи, поєднують модифікування з мікролегуванням, забезпечуючи подрібнення зерна, твердорозчинне і дисперсійне зміцнення при термообробці [9, 10, 11].

У першому і в другому випадку технологій при виготовленні деталей вміст загального Нітрогену є визначальним у забезпеченні фізико-хімічних і механічних властивостей, а також термостійкості.

Мета даної роботи є пошук експресних, доцільних методів визначення Нітрогену в карбонітридах титану.

Перед виконанням даної роботи були поставлені наступні задачі:

- огляд літературних джерел з методів визначення різних форм знаходженнях виду Нітрогену в композиційних матеріалах;
- вибір в композиційних модифікаторах найбільш дієвого і доцільного методу визначення Нітрогену в композиційних матеріалах;
- розробка відтворюваної та надійної методики визначення Нітрогену в карбонітридах титану;
- визначення метрологічних характеристик методики.

Об’єктом дослідження є дисперсні системи карбонітридів титану різної стехіометрії.

Предметом дослідження є дисперсність, температура плавлення ($Т_{пл}$), маса наважки.

Методи досліджень – метод К’єльдаля, метод відновного плавлення та метод окислювального плавлення в атмосфері інертного газу – аргон.

Актуальність роботи полягає у розробці методики визначення загального вмісту нітрогену в новітніх та дисперсних матеріалах, таких як карбонітрид титану, на сьогодні не достатньо глибоко вивчено, оскільки відсутні відповідні методики аналізу до матеріалів даного складу.

Для розробки методики у роботі використані 3 зразки дисперсного карбонітриду титану, які використовувались на підприємстві для модифікації сплавів, що використовувались для виготовлення деталей двигунів. Досліди з розробки методики визначення Нітрогену проведені в аналітичній лабораторії Державного підприємства ДНП інститут титану.

1 ОГЛЯД НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Фізичні та хімічні властивості Нітрогену

При звичайних умовах азот – безбарвний газ, без смаку і запаху, абсолютно нешкідливий, трохи легший за повітря, мало розчинний у воді. Температура плавлення -210 °С, температура кипіння 196 °С.

Рідкий азот використовують для охолодження різного устаткування і техніки; для охолодження компонентів при екстремальному розгоні. У хімії рідкий азот застосовують при роботі з вакуумними лініями, для охолодження речовин і проведення реакцій при низьких температурах, для створення інертної атмосфери.

Газоподібний азот складається з двохатомних молекул. Між атомами в молекулі реалізується потрійний зв'язок, внаслідок цього молекула азоту надзвичайно міцна, енергія хімічного зв'язку становить 945 кДж / моль. Навіть при 3000 °С ступінь розпаду молекули азоту на атоми досягає всього 0,1%.

Число ковалентних зв'язків, утворених атомом азоту за обмінним механізмом, не може бути більше 3-х, так як у атома азоту на зовнішньому електронному шарі відсутній d-орбіталь. Електронна конфігурація атома азоту зображена на рис. 1.1.

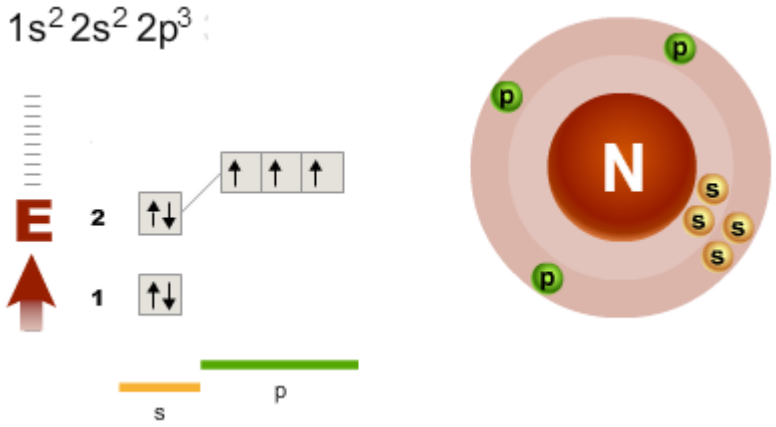

Рисунок 1.1 – Електронна формула азоту

Атом азоту може утворювати ковалентний зв'язок за донорно-акцепторного механізму за рахунок наявності неподіленої електронної пари на 2s-підрівні (рис. 1.2).

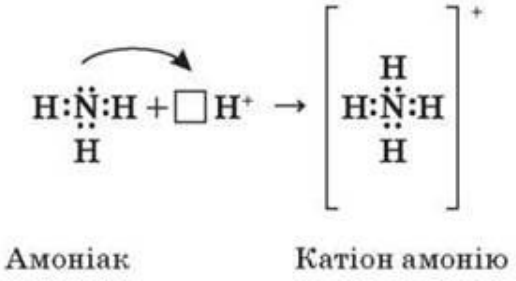

Рисунок 1.2 – Донорно-акцепторний механізм Нітрогену

Структура твердого азоту побудована з двохатомних молекул, пов'язаних слабкими силами міжмолекулярної взаємодії.

Добування. У промисловості азот добувають фракційною дистиляцією зрідженого повітря (одночасно з киснем). Під час поступового нагрівання рідкого повітря азот випаровується першим, оскільки має нижчу температуру кипіння (-195,8 °C), ніж кисень (-183 °C).

У лабораторії азот добувають реакцією 1.1 між кристалічними натрій (калій) нітритом і амоній хлоридом при нагріванні:

$$NaNO_2 + NH_4Cl \rightarrow NaCl + NH_4NO_2 \qquad (1.1)$$

Амоній нітрит NH_4NO_2, що утворюється, розкладається з виділенням вільного азоту (1.2):

$$NH_4\,NO_2 \rightarrow N_2\uparrow + 2H_2O \qquad (1.2)$$

Атом Нітрогену на зовнішньому рівні має три неспарених електрони ($2s^2\ 2p^3$), тому у молекулі азоту N_2 його атоми з’єднані трьома ковалентними

зв’язками – одним σ-зв’язком і двома π-зв’язками. Внаслідок цього молекула азоту дуже міцна. Тому азот хімічно малоактивний.

За кімнатної температури азот реагує лише з літієм. Реакційна здатність азоту зростає при нагріванні, дії електричної дуги, за наявності каталізатора. При температурі електричної дуги азот реагує з киснем, утворюючи оксид нітрогену (II) (монооксид нітрогену) за формулою 1.3:

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO, \quad (1.3)$$

За високих температур та наявності каталізатора азот реагує з воднем, утворюючи амоніак (1.4) :

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3, \quad (1.4)$$

При нагріванні взаємодіє з металами і неметалами, утворюючи нітриди за формулою 1.5 та 1.6 :

$$3Mg + N_2 = Mg_3N_2, \quad (1.5)$$

$$2B + N_2 = 2BN, \quad (1.6)$$

Властивості нітридів [12] закономірно змінюються за періодами і групами періодичної системи. В малих періодах простежується перехід від основних нітридів до кислотних: Na_3N – основний, AlN – амфотерний, P_3N_5 – кислотний.

Нітриди d-елементів – металічні сполуки. Їх склад найчастіше описується формулами: MeN (TiN, VN, CrN), Me_2N (Nb_2N, Cr_2N, Mo_2N), Me_3N (Ti_3N, V_3N, Mo_3 N). Нітриди d-елементів характеризуються високою твердістю, металічним блиском та електропровідністю. Вони досить стійкі до дії води і розчинів кислот. Завдяки цим властивостям нітриди d-елементів

застосовують для виготовлення керамічних матеріалів із спеціальними властивостями.

1.2 Огляд джерел визначення Нітрогену в карбонітридах титану як зміцнюючого компонента сплавів

Як відомо, ресурс систем і агрегатів літака, в тому числі авіаційного двигуна в значній мірі залежить від властивостей конструкційних матеріалів, з яких виготовляються їх деталі і вузли. При цьому конструкційні матеріали повинні по максимуму відповідати наступним вимогам: підвищеною теплопровідністю, мінімальною щільністю, мінімальними коефіцієнтами об'ємного і лінійного розширення, високою зносостійкістю, твердістю і міцністю.

У технологіях виробництва високоміцних і зносостійких композиційних матеріалів використовуються нанопорошок високого ступеня чистоти, гранульовані зерна (гранули) певної форми і певного складу. При цьому частки (гранули) спікаються в спеціальних високотемпературних печах, утворюючи складний матеріал малої пористості, рівномірної структури з низькою концентрацією напружень.

Широке поширення дотепер мали покриття і композиційні матеріали на основі карбіду вольфраму. У поєднанні з різними металевими зв'язками (найчастіше з кобальтом) WC успішно застосовується для нанесення зносостійких покриттів, що працюють при нормальних і підвищених температурах. Однак, незважаючи на високу зносостійкість, ці покриття катастрофічно окислюються. Крім того, суттєвими недоліками карбіду вольфраму є також дефіцитність вольфрамового сировини.

Покриття з карбонітрид титану TiCN володіє задовільною термостійкістю і зносостійкість, більш високою температурою окислення і порівняно високу теплопровідність.Таким чином, композиційні матеріали та

покриття на основі дисперсно-зміцненого карбонитрід титану володіють більш високими експлуатаційними властивостями [13].

Основні з механізмів зміцнення сталі – подрібнення зерна і дисперсійне зміцнення, контролюються виділеннями надлишкових фаз карбонитридів різних типів і дисперсності. Утворення карбонітридних фаз відбувається ще в рідкому розчині через хімічну взаємодію атомів азоту і вуглецю в сталі з розчиненими легуючими елементами [14-17].

Результатом цих реакцій є тверді і тугоплавкі мікрочастинки карбонітридів, виконують з досягненням температури початку застигання сталі для її об'ємної кристалізації. Слід зазначити, що вивчення поведінки карбонітридних фаз в високоміцних низьколегованих сталях, легованих сильними карбонітрид утворюючими елементами, присвячено багато досліджень, але в них розглядаються процеси і параметри виділення цих фаз на кінцевих стадіях – при прокатці і охолодженні [18-22].

З метою зміцнення деталей аналізованих процесів і виявлення загальних закономірностей їх протікання авторами [23] було вивчено механізм контактної взаємодії гарячепресованих зразків TiCxNz.

Легування карбіду титану азотом знижує швидкість його розчинення в нікелі, що оцінюється за кількістю перейшовшого в розплав титану (1450 °С, аргон) (1.7-1.12):

$$TiC_{0,67}N_{0,26} + Ni \rightarrow TiC_{0,67-x}Ni_{0,26+z} + \text{Ni}\ (\ell), \quad (1.7)$$

$$\text{Ni}\ (\ell) \rightarrow \text{Ni}\ (\text{Ti} \sim 4{,}0\ \%) + \text{₪ Ni / TiC}\ ; \quad (1.8)$$

$$TiC_{0,49}N_{0.48} + Ni \rightarrow TiC_{0,49-x}N_{0,48+z} + \text{Ni}\ (\ell), \quad (1.9)$$

$$\text{Ni}\ (\ell) \rightarrow Ni\ (TiC \sim 3{,}0\ \%) + \text{₪ Ni / TiC} \quad (1.10)$$

$$TiC_{0,28}\,N_{0,67} + Ni \rightarrow TiC_{0,28-x}N_{0,67+z} + + \text{Ni}\ (\ell) + N_2\uparrow, \quad (1.11)$$

$$\text{Ni}\ (\ell) \rightarrow Ni\ (Ti - 1{,}5\ \%) \quad (1.12)$$

Цей ефект легко пояснюється, якщо взяти до уваги дуже низьку, в порівнянні з вуглецем, розчинність азоту в нікелі і його більш високу спорідненість до титану. Тоді природно, що з ростом вмісту азоту в TiCxNz швидкість його розчинення знижується.

Зміст азоту в евтетичних виділеннях карбідної фази реакції (1.13-1.18) не перевищує 0,1%. Це означає, що титан карбонітриду як єдина фаза перекристалізовується через розплав, перекристалізації піддається тільки його карбідній складовій [24].

$$TiC_{0,67}N_{0,26} + Ni \rightarrow TiC_{0,67-X}N_{0,26+z} + \text{Ni}\,(\ell), \quad (1.13)$$

$$\text{Ni}\,(\ell) \rightarrow Ni\,(Ti \sim 5{,}5\ \%) + \text{₪ Ni / TiC}; \quad (1.14)$$

$$TiC_{0,49}N_{0,48} + Ni \rightarrow TiC_{0,49-x}N_{0,48+z} + \text{Ni}\,(\ell) \quad (1.15$$

$$\text{Ni}\,(\ell) \rightarrow Ni\,(Ti \sim 6{,}5\ \%) + \text{₪ Ni / TiC} \quad (1.16)$$

$$TiC_{0,28}N_{0,67} + Ni \rightarrow TiC_{0,28-x}N_{0,67+z} + N_2 \uparrow + \text{Ni}\,(\ell) \quad (1.17)$$

$$\text{Ni}\,(\ell) \rightarrow Ni\,(Ti \sim 8{,}0\ \%) + \text{₪ Ni / TiC} \quad (1.18)$$

1.3 Фізико-механічні властивості нанокристалічного карбонітриду титану

Карбонітрид титану може бути віднесений до числа таких жароміцних сполук, інтерес до вивчення якого обумовлений поєднанням високих фізико-механічних характеристик Останнім часом значно зріс інтерес до дослідження умов отримання і властивостей нанокристалічних жароміцних матеріалів, в тому числі і системи карбонітриду титану. Такі матеріали мають більш високі фізико-механічні властивості, які наведені в табл. 1.1.

Таблиця 1.1 – Кристалографічні та фізичні властивості нанокомпозицій

Матеріал	Просторово геометрична форма частинок	Період решітки, Å	Щільність кг / м^3	Температура плавлення	Розрахункова питома поверхня
TiC	Кубічна	4,319	4920	3140	24,7
TiN	Кубічна	4,243	5430	2950	21,6
Ti(CN)	Кубічна	4,256	4950	3120	24,0

Зіставлення виміряного і розрахункового показало, що решітка Ti (CN) побудована на основі карбіду титану TiC, атоми азоту знаходяться в позиціях атомів вуглецю, утворюючи твердий розчин заміщення азоту в кристалічній решітці карбіду титану. Відповідно до таблиці 1.1 частки Ti (CN) формуються у вигляді кубів.

Раніше авторами [25] були проведені теоретичні та експериментальні дослідження, які показали, що для досягнення тонкодисперсної структури низьколегованих сталей необхідну кількість центрів кристалізації аустеніту

Звичайні режими спікання та гарячого пресування не придатні для їх отримання внаслідок інтенсивної рекристалізації. Одним з ефективних способів отримання нанокристалічних матеріалів є спікання при високих тисках. Цей метод дозволяє зберегти наноструктуру вихідного порошку і отримати високощільний спечений матеріал з малим розміром зерна при інтенсифікації процесу спікання. В даний час вплив умов спікання при високих тисках на структуру і властивості нанокристалічного карбонітриду титану практично не вивчено.

В даний час найбільш перспективними є високоенергетичні методи використання порошкових наноматеріалів [26]. Спікання під високим тиском

є одним з таких методів. Воно дозволяє зберегти наноструктуру вихідного порошку і отримати спечений матеріал високої густини з малим розміром зерна за рахунок інтенсифікації процесу спікання [27, 28].

Наприклад, в роботі [29] була показана можливість підвищення фізико-механічних властивостей нітриду за рахунок його нанокристалічної структури, сформованої в процесі спікання при високих тисках. При цьому вдалося знизити температуру спікання на 700 °С і підвищити мікротвердість в 1,5 рази (30 ГПа).

Карбонітрид титану також представляє інтерес як компонент твердих сплавів. На відміну від нітриду титану в карбонітриді титану частина атомів азоту заміщена атомами вуглецю, утворюючи необмежені тверді розчини TiN - TiC [30, 31].

Литі низьколеговані сталі зазвичай виплавляють в електродугових печах, і тому вони містять підвищену кількість азоту (0,008-0,012%), що негативно позначається на їхній якості. Однак зв'язування вільного азоту в спеціальні карбонітриди або нітрид покращує структуру і властивості стали.

На думку авторів [1], найбільш ефективним є комплексне карбонітридним зміцненням, що приводить до формування у відносно широкому інтервалі температур нітридів різних елементів, що володіють досить високим, але істотно розрізняються спорідненістю до азоту.

Однак основним недоліком використання ванадію і ніобію є дуже висока вартість легуючих матеріалів. Тому дослідження, спрямовані на розробку економічних низьколегованих сталей з карбонітридним зміцненням за рахунок комплексного мікролегування відносно недорогими і досить доступними в Україні елементами (титаном і алюмінієм), є актуальними.

Властивості нанокристалічного карбонітриду титану ще не вивчені.

1.4 Вибір оптимального методу визначення Нітрогену в карбонітридах титану

Визначення Нітрогену в титанових сплавах і його сполуках, наприклад карбонітридах титану має велике значення. Нітроген, володіє високою спорідненістю до титану і його сполук. Через це є складність виділення повністю Нітрогену з проби [10].

Для визначення Нітрогену в жароміцних сплавах та сплавах широко застосовують хімічні та фізико-хімічні методи. Дані методи дуже добре розроблені та стандартизовані, при контролі якості металів та сплавів.

Одним з хімічних методів заснованих на переведенні Нітрогену в розчин у вигляді амонійних солей за способом "мокрого" розкладання є методика визначення Нітрогену за К’єльдаля [32].

Метод К’єльдаля застосовується для визначення вмісту азоту в найширшому спектрі продукції, починаючі з питної води, закінчуючи стічними водами та грунтом.

Метод включає в себе кілька стадій:

1) розкладання зразка з сірчаною кислотою (при цьому весь амонійний та білковий азот перетворюється в сульфат амонію);

2) відгонку аміаку з отриманого сульфату;

3) ацидиметрія для кількісного визначення відігнаного аміаку.

Визначення Нітрогену за методом К’єльдаля проходило на установці, зображеній на рис. 1.3.

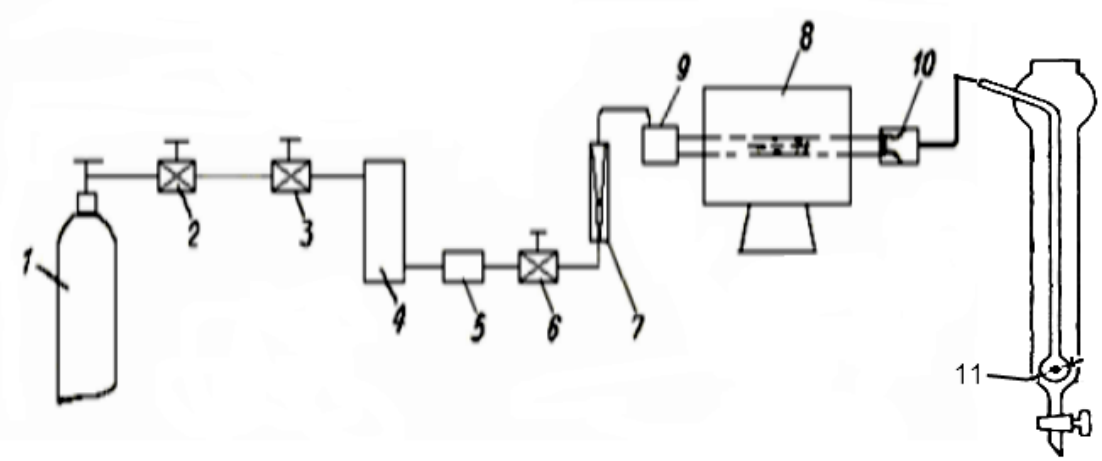

Рисунок 1.3 – Схема установки для визначення Нітрогену методом К'єльдаля: 1 – пароутворювач; 2 і 5 – воронки; 3 і 6 – крани; 4 – затискач; 7 – каплеуловлюч; 8 – холодильник; 9 – приймальна колба; 10 – відгонююча колба

Методика визначення Нітрогену. Наважку матеріалу, що аналізують розчиняють в розчині сірчаної кислоти (ρ – 1,84 г / см^3) і K_2SO_4. Нітроген нітриду або твердого розчину перетворюється в амоніак, який у кислому середовищі утворює амонійну сіль (1.19):

$$2NH_3 + 2H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 \qquad (1.19)$$

Одержаний кислий розчин обробляють надлишком розчину лугу (1.20):

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2NH_3 + 2H_2O \qquad (1.20)$$

Від основи проби відганяють амоніак з водяною парою або повітрям в поглинальний розчин (метод К'єльдаля). У поглинальному розчині іони амоніаку визначають ацидиметричним титруванням з індикатором Таширо [33].

Тривалість аналізу визначення Нітрогену в металічному титані та його сполуках за методом К'єльдаля з ацидиметричним титруванням перевищує 2 години, нижня межа визначуваних концентрацій за даною методикою становить 0,02% масової частки Нітрогену [34, 35].

Фізико-хімічний метод визначення Нітрогену. Для визначення фізико-хімічного методу визначення Нітрогену використовують метод відновного плавлення в струмі інертного газу.

Аналізатор серії TN-400 призначений для аналізу неорганічних матеріалів, чорних і кольорових металів, а також сплавів. Установка для визначення Нітрогену зображена на рис. 1.4.

Рисунок 1.4 – Аналізатор Нітрогену TN-400

В приборі використовується метод відновного плавлення в інертному газі аргону.

Зважений зразок загружають в шлюз і після дегазації графітового тигля автоматично скидають в нагрітий тигель, в якому він плавиться в струмі інертного газу при температурі, що забезпечує повне виділення Нітрогену (відбувається відновлення нітридів, а повне розплавлення проби сприяє виділенню Нітрогену, що знаходяться у вільному стані). Нітроген, який присутній в пробі виділяється у вигляді молекулярного Нітрогену. Інертний

газовий переносник транспортував Нітроген в комірку теплопровідності і кількісно визначався на табло приладу [36].

Цей метод заснований на відділені нітридів з проби у формі молекулярного нітрогену (N_2) і визначенні його за теплопровідністю. Температура процесу відновлення ≈ 3000 °С, відновник – вуглець, атмосфера – інертний газ – аргон.

Цей метод вирішує проблему тривалості аналізу, який триває близько 5 хв. Для даного методу межа визначуваних концентрацій становить 0,0002 мас%, але надійну інформацію про використання даного методу для аналізу карбонітридів в літературі не знайдено.

Наступним методом, яким можна визначати Нітроген є методом Дюма.

Спалюючи речовину в струмі чистого CO_2 з оксидом міді (1.21). Але він рекомендований для визначення харчових продуктів. Весь Нітроген речовини виділяється у молекулярній формі, який визначають за теплопровідністю. В методі для забезпечення повноти виділення Нітрогену використовують температуру 1050 °С, та високотоксичні плавні (телур) [37]:

$$2MeN + 2CuO = N_2 + 2MeO + 2Cu \qquad (1.21)$$

Метод Дюма в літературі рекомендований для визначення Нітрогену в рослинних матеріалах, але спосіб виділення Нітрогену через плавлення проби.

Розглянуті методи при дослідженні вмісту Нітрогену в карбонітридах титану має свої обмеження: метод К'єльдаля – тривалий, кислотне розчинення проби не дозволяє повністю перевести пробу в розчин, спостерігаються не розчинені осади, що може слугувати основною причиною не визначеності результату.

Метод відновного плавлення в графітовому тиглі в інертній атмосфері має надійні результати тільки в області малих значень (до 1% мас), відсутні

стандарти на параметри точності. Відсутні методики які би гарантували надійність результатів, де Нітроген міститься в значних кількостях.

Метод Дюма в літературі рекомендований для визначення Нітрогену в рослинних матеріалах, що стосується неорганічних матеріалів рекомендації по його використанню відсутні.

На базі досліджень виділення Нітрогену в результаті плавлення, нами було обрано спосіб руйнування проби при високих температурах з лужними плавнями, а в якості носія, що переносить амоніак в зону титрування, так як кількісне визначення амоніаку, ми визначали ацидиметричним титруванням індикатором Таширо.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об’єкт дослідження

В якості об’єктів дослідження було обрані 3 зразки карбонітриду титану, які використані для модифікації сплавів. Фазовий склад зразків карбонітридів титану визначено рентгено-фазовим методом [38].

Характеристика проб. Проба №1 була одержана саморозповсюджуваним високотемпературним синтезом і являла собою суміж двох сполук Ti(CN) ~ 2/3 і TiN ~ 1/3, далі по тексту Проба № 1. Максимальний розмір частинок даної проби складав 18-20 мкм, мінімальний – 0,5 мкм. Кількість частинок розміром до 2 мкм складало 24,4 %, кількості частинок розміром від 2 до 4 мкм – 55,8%. Всього кількість дрібних частинок розміром 4 мкм складало 80,2%., які зображені на рис. 2.1.

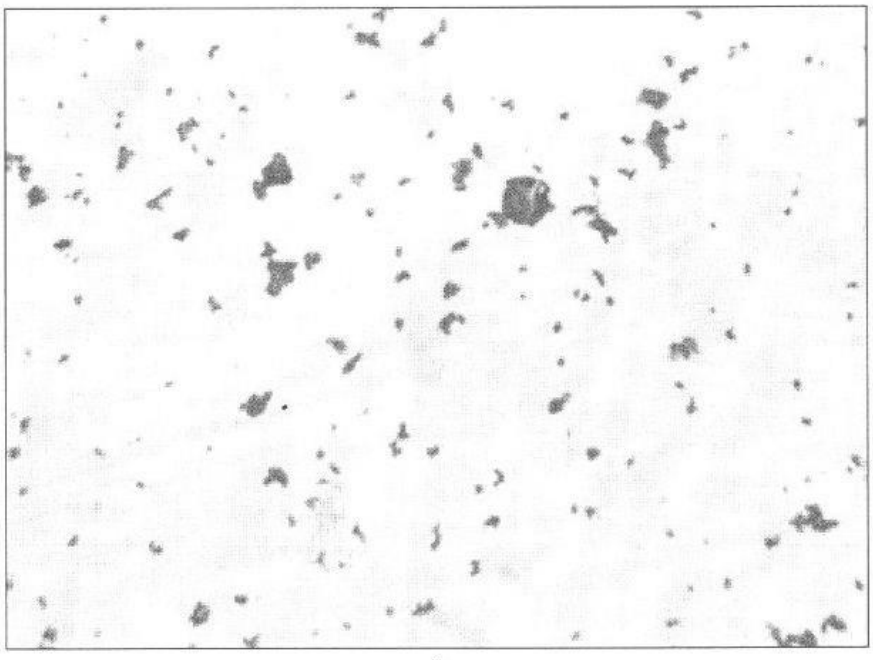

Рисунок 2.1 − Проба № 1 суміж двох сполук Ti(CN) ~ 2/3 і TiN ~ 1/3. Максимальний розмір частинок даної проби складав 18-20 мкм, мінімальний – 0,5 мкм

Проба № 2, що також була отримана саморозповсюджуваним високотемпературним синтезом і являв собою одну фазу Ti(CN) з співвідношенням C:N = 1:2. Максимальний розмір частинок даної проби складала 14-16 мкм, а мінімальний – 0,5 мкм. Кількість частинок розміром до 2 мкм складало 17%, а кількість частинок розміром від 2 до 4 мкм – 34,7%. В даній пробі спостерігалась висока кількість частинок розміром від 4 до 6 мкм становило 17,5 %, які зображені на рис. 2.2.

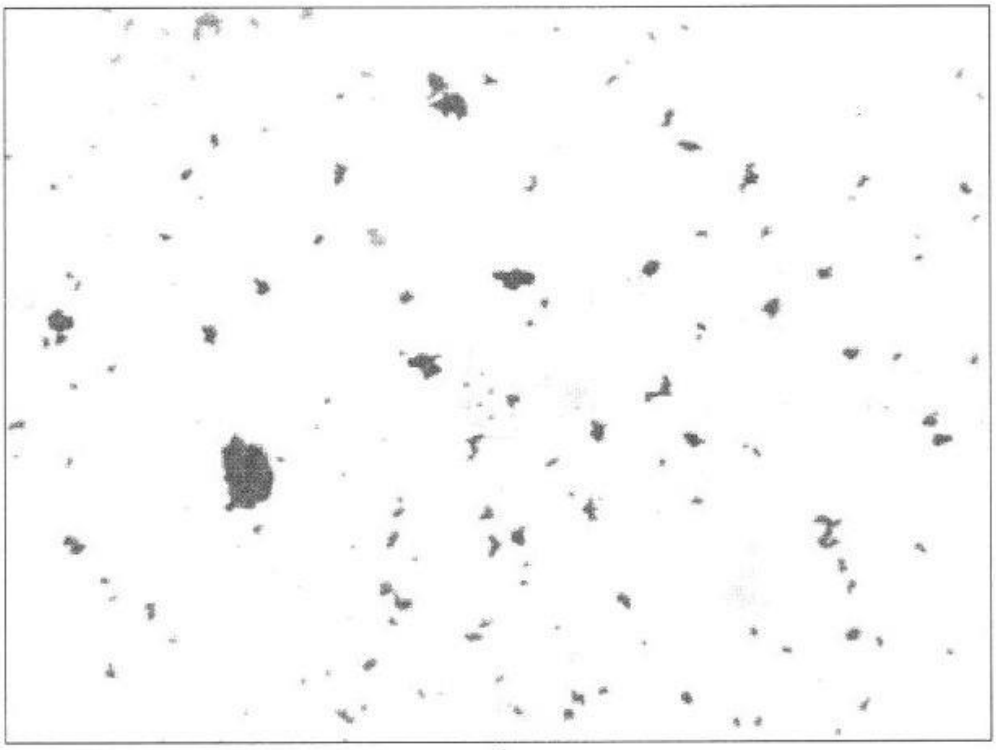

Рисунок 2.2 – Проба № 2 Ti(CN) з співвідношенням C:N = 1:2. Максимальний розмір частинок даної проби складала 14-16 мкм, а мінімальний – 0,5 мкм

Проба № 3 була одержана плазмохімічним методом, яка являла собою тонкодисперсні частинки карбонітриду титану, який складався з однієї фази Ti(CN) з співвідношення C:N = 1:1, зображення наведено на рис. 2.3.

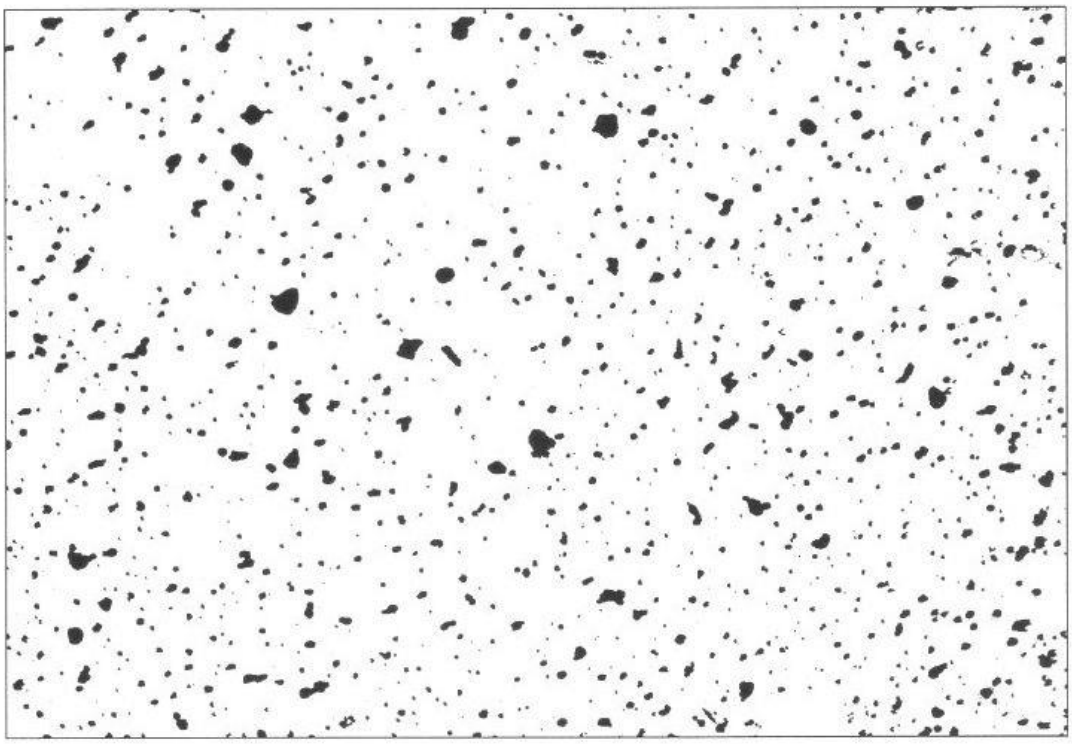

Рисунок 2.3 − Проба №3 Ti(CN) з співвідношення C:N = 1:1

Всі три проби мали гранецитровану кубічну ізоструктурну решітку. Такі попередні досліди були доцільними при дослідженні, тому що дисперстність і морфологія проби може суттєво впливати на повноту виділення Нітрогену з проби.

Морфологія тонкодисперсних частинок досліджували за допомогою мікроскопа.

Зображення проекцій дисперсних частинок виконували у програмі «ВідеоТест».

2.2 Методика визначення Нітрогену в карбонітридах титану

Було розроблено експресний метод виділення Нітрогену у вигляді аміаку, в результаті сплавлення з лужними основами в струмі інертного газу аргону.

Методика аналізу була наступною. Наважку поміщали в порцеляновий човник, на дні якого знаходився плавень, масою 2 г NaOH + CaO (1:1, 2:1). Човник з пробою і плавнем встановлюють в помірно нагріту зону порцелянової трубки Т = 900 ℃. В процесі сплавлення матеріалу з плавнем виділяється амоніак який потрапляв у поглинальний сосуд, що заповнений розчином індикатора Таширо. Для передачі Нітрогену в поглинальний сосуд використовували інертний газ – аргон. Даний метод дає змогу проводити швидке (3-5 хв.), повне, а тому і точне, як ми вважаємо визначення нітрогену. Розчин титрували 0,1 н розчином H_2SO_4.

Отримані результати розраховували за кількістю 0,1 н H_2SO_4 яка пішла на титрування. Розраховують вміст Нітрогену в пробі, що аналізується за формулою:

$$N=\frac{V\times T}{m\times 100} \qquad (2.1)$$

де V – кількість 0,1 н H_2SO_4 яка пішла на титрування проби, $см^3$; Т – титр розчину 0,1 н H_2SO_4 в перерахунку на Нітроген, $г/см^3$; m – маса наважки, г

Так як визначення Нітрогену методом К’єльдаля після розчинення проби в кислотах не дає остаточно правильних результатів через неповне розчинення проби і гелеутворення розчину можливі втрати Нітрогену, то

нами для розробки промислової методики був визначений метод з використанням метода плавки проби в лужних плавнях і інертній атмосфері.

2.3 Застосування аргону для визначення Нітрогену в карбонітридах титану

В якості газу-носія був обраний інертний газ – аргон, високої чистоти [39]:

Рівняння для розрахунку кількості інертного газу, необхідно для вимивання з реакційної камери екстрагуючого газу виводиться, при допущенні, що кожна нескінченно мала порція інертного газу вводиться в камеру повністю перемішується з усім, що знаходиться в ній газом, перш ніж така не значна кількість суміші N_2 з газом носієм реакційну камеру [40]:

$$r = 100 \times \exp(-\frac{\chi}{V}) \text{ або} \quad (2.2)$$

$$\lg r = 2 - \frac{\chi}{2.303 \times V} \quad (2.3)$$

де, V – об’єм, в якому виділяється екстрагований газ (V $\leq$ об’єму реакційної камери); r – відсоток екстрагованого газу, що залишився в камері після вимивання (передбачається, що до моменту початку вимивання в реакційній камері були всі 100% екстрагованого газу).

Визначення Нітрогену проводять на обладнанні, схема якого зображена на рис. 2.4.

Рисунок 2.4 – Схема установки для визначення нітрогену
в струмі інертного газу аргону

Інертний газ аргон із балону 1 (рис. 2.4) потрапляє в редуктор 2, де тиск аргону знижується до 4 кг/см^2. У редукторі 3 тиск аргону знижується до 0,3 кг/см^2. Потім аргон проходить через поглинач 4 і через фільтр 5 потрапляє в регулятор-обмежувач 6, що забезпечує підтримку тиску аргону в печі спалювання 8 в межах 500 + 20 мм. Витрата аргону контролюється по ротаметру 7. Завантаження фарфорового човника з наважкою карбонітриду титану в піч спалювання здійснюється через спеціальний затвор 9. Гази, що виходять з фарфорової трубки печі, через спеціальне ущільнення 10 і потрапляє в поглинальний сосуд 11, заповнений індикатором. Титрування проводять сульфатною кислотою [41-43].

2.4 Статистична обробка

Отримані дані дослідів обробляли з використанням статистичних показників: середнього значення результату, відтворюваності, правильності, довірчого результату середнього значення [44].

Середнє значення розраховували за формулою (2.4):

$$X_{\text{сер}} = \frac{x_1 + x_2 + x_n}{n}, \quad (2.4)$$

Стандартне відхилення середнього значення (2.5):

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - x_{\text{сер}})^2}{n-1}}, \quad (2.5)$$

Довірчий інтервал середнього значення (2.6):

$$\delta = \pm \frac{t \times S}{\sqrt{n}} \quad (2.6)$$

3 ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1 Обговорення результатів

В процесі розробки методу визначення Нітрогену в карбонітридах титану встановлено, що особливу увагу приділено дослідженню дисперсності матеріалу, вибору надійних методів визначення Нітрогену, термодинамічних параметрів та статистичній обробці результатів: відтворюваності та правильності аналізу.

На першому етапі провели порівнювальну характеристику відомих та стандартизованих методів дослідження Нітрогену: метод відновного плавлення.

Температура процесу відновлення ≈ 3000 °С, відновник – вуглець, атмосфера – інертний газ – аргон (3.1).

$$2TiN + 2C = TiC + N_2, \quad (3.1)$$

Матеріал взаємодіє з вуглецем та активними газами утворює сполуки, термодинамічні умови існування яких визначається рівнянням 3.2 :

$$\Delta G^{o}MeN = R \times T \times \ln \times MeN \sqrt{pN_2}, \quad (3.2)$$

Другий метод при попередньому визначенні Нітрогену був метод Дюма, принцип методу наступний:

Весь Нітроген речовини виділяється у молекулярній формі, який визначають за теплопровідністю. В методі для забезпечення повноти виділення Нітрогену використовують температуру 1050 °С, та високотоксичні плавні (3.3).

$$2MeN + 2CuO = N_2 + 2MeO + 2Cu \quad (3.3)$$

Третій метод яким ми провели апробацію методу дослідження Нітрогену, був метод К’єльдаля.

Пробу переводили в розчин за допомогою кислотного розчинення зразків с послідовною обробкою NaOH з перетворення солей в амонійні солі та відгонкою амоніаку в поглинальний сосуд, заповнений з індикатором Таширо, поглинальний амоніак визначали з ацидиметричним титруванням децинормальною сульфатною кислотою (VI) (3.4).

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2NH_3 + 2H_2O \qquad (3.4)$$

В ході експериментальних досліджень отримані результати, які представлені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Результати дослідження Нітрогену стандартизованими методами (n = 10, P = 0,95)

Матеріал	Число визначень	Знайдено Нітроген за К’єльдалем, мас%	Знайдено Нітроген методом відновного плавлення, мас%	Знайдено Нітроген методом окиснювального плавлення, мас%
1 проба	10	5,55±0,05	7,45±0,04	9,85±0,02
2 проба	10	6,45±0,05	8,71±0,04	9,90±0,02
3 проба	10	5,96±0,05	1,65±0,02	9,43±0,02

Як видно з табл. 3.1 методи, які стандартизовані для сталей та сплавів мають не відтворюванні результати досліджень, тому що не забезпечуються термодинамічними умовами.

По методу відновного плавлення не відбувається відтворюваність досліджених результатів в карбонітридах титану. Цей метод більш точні результати показує в чистих металах та сплавах.

При дослідженні методу К'єльдаля ми спостерігали не розчинені осади, що теж може впливати на не визначеність результату.

Метод Дюма на нашу думку більш доцільний при використанні рослинних матеріалів

Вибір умов визначення Нітрогену в карбонітридах титану наступні:

1) необхідно було визначитись з температурою плавлення для екстракції Нітрогену;

2) що найменш важливою процедурою було вибір лужних основ для забезпечення рідкотекучого розплаву, який забезпечував повноту виділення Нітрогену;

3) спосіб виносу аміаку, вибран за допомогою газа-носія – Аргону;

4) вибір доцільної наважки.

3.1.1 Вибір лужного плавня

Застосування плавня дозволяє вести плавлення при оптимальній температурі, впливає на кінетику процесу, дає можливість переводити в рідкий стан тугоплавкі матеріали, завдяки утворенню евтектики.

Вважаючи що ми не мали літературних даних по в'язкості розплавів при різних співвідношеннях NaOH та CaO, ми робили це експериментально та наочно. Розплавляючи ці компоненти лугів у муфільній печі, спостерігаючи наочно за в'язкістю та текучістю цих розплавів найкращі

результати по виділенню Нітрогену при співвідношення 1:1, 2:1 в таких умовах спостерігали повну екстракцію Нітрогену в формі амоніаку.

На наступному етапі дослідження було проаналізовано вплив плавню на повноту виділення вмісту Нітрогену. Отримані результати дослідження NaOH та CaO при співвідношеннях 1:1 та 2:1 наведені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Результати дослідів впливу співвідношення плавнів NaOH та CaO при співідношеннях 1:1 та 2:1 на виділення Нітрогену

Назва плавню	Вміст Нітрогену, % мас	Середні значення вмісту Нітрогену, % мас
1	2	3
NaOH та CaO 1:1	7,65	7,69
	7,76	
	7,48	
	7,91	
	7,69	
NaOH та CaO 2:1	8,98	9,05
	9,07	
	9,21	
	8,99	
	9,01	

На основі отриманих даних в табл. 3.2 спостерігали, що різниця виділення Нітрогену при використанні NaOH та CaO в співвідношенні 1:1 та 2:1 складає 15 %, що наглядно ілюструє на рис. 3.1.

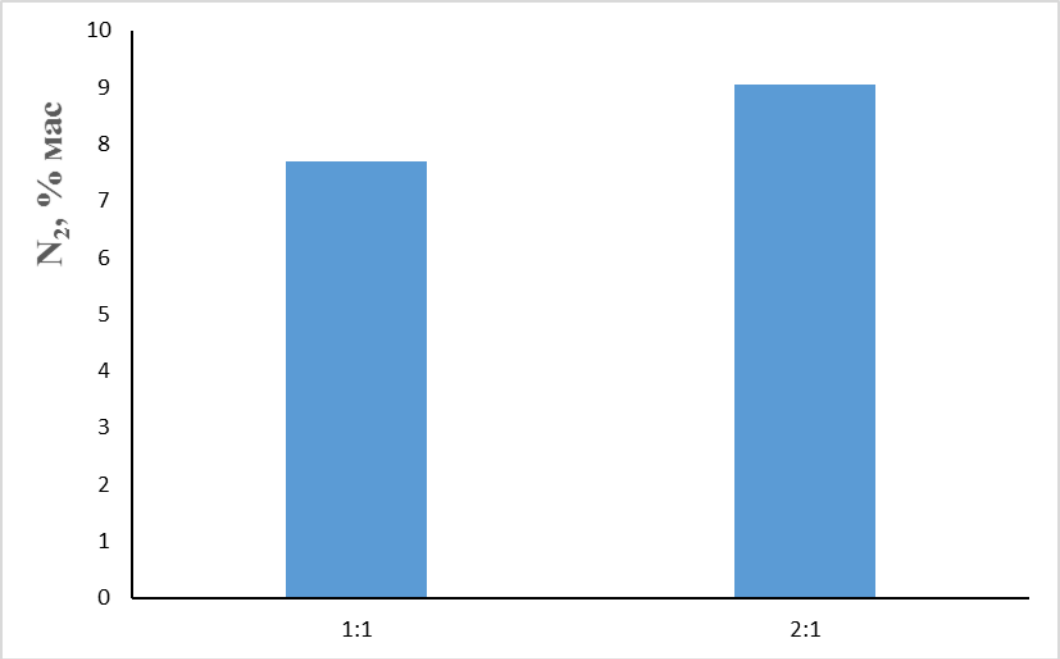

Рисунок 3.1 – Виділення Нітрогену з лужними плавнями NaOH та CaO при співвідношеннях 1:1, 2:1

Найкраща текучість розплаву була саме NaOH та CaO при співвідношенні 2:1, що забезпечила повноту виділення Нітрогену у формі амоніаку.

3.1.2 Визначення доцільної наважки

На другому етапі роботи було підібрано наважку для трьох зразків карбонітридів титану. Наважка коливалась в діапазоні від 0,125 г до 1,0 г.

Результати досліджень, які проведені за методикою для проби № 1 наведені в табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Результати визначення вмісту Нітрогену в пробі № 1, при температурі плавлення $T_{пл}$ = 900 °С

Назва проби	Вміст Нітрогену, % мас			
	Наважка проби, г m=0,125	Наважка проби, г m=0,25	Наважка проби, г m=0,50	Наважка проби, г m=1,0
Проба № 1	8,98	9,03	8,93	7,55
	9,15	8,81	8,87	7,03
	9,03	8,96	9,05	6,98
	8,97	9,08	9,18	7,08
	9,23	8,92	8,97	7,12
	9,25	9,07	8,86	7,26
	8,99	8,85	9,02	6,99
	9,01	9,09	9,17	6,93
	9,00	8,99	9,02	7,18
	9,11	9,16	9,14	7,31

Згідно результатів досліджень в пробі №1 в табл. 3.3, відтворюваність результатів для наважок в діапазоні 0,125 – 0,5 г, яка показує відтворюваність результату, використання наважки 1,0 г вказує на невизначеність результатів як по абсолютній величині, так і по відтворюваності.

Результати, що наочно можна визначити за допомогою діаграми представленою на рис. 3.2.

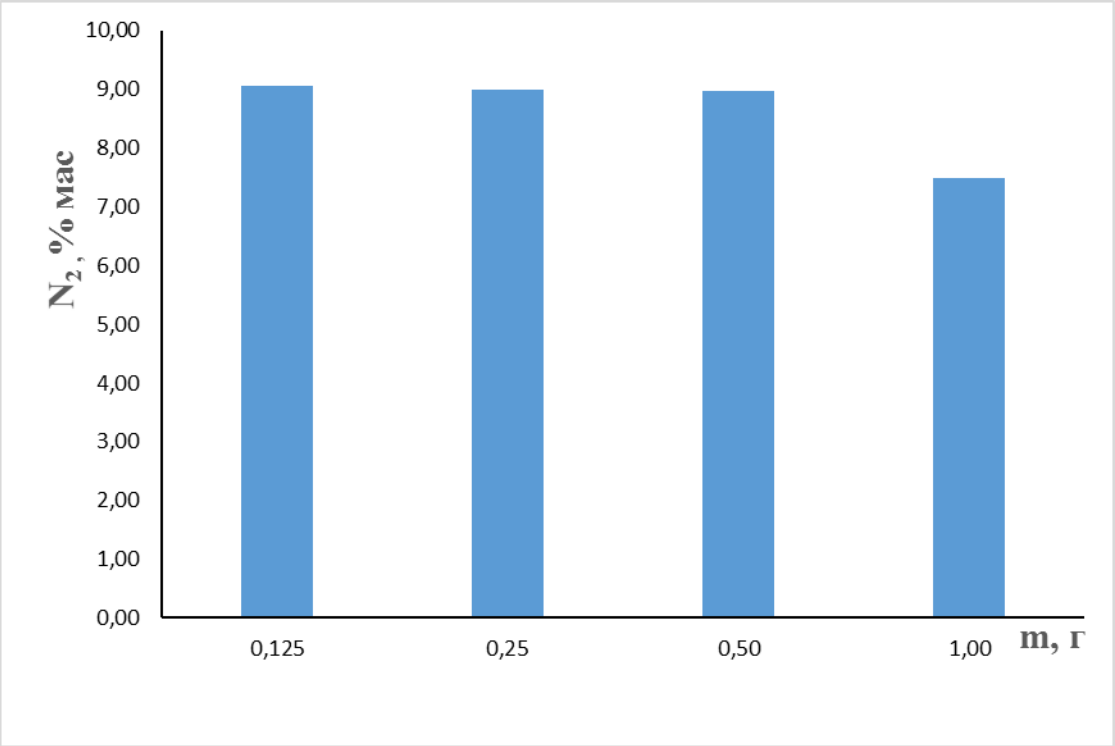

Рисунок 3.2 – Визначення вмісту Нітрогену в пробі № 1, при температурі плавлення $T_{пл}$ = 900 °С

Встановлено, що визначення вмісту Нітрогену в пробі № 1, при наважках від 0,125 до 0,5 г відтворюваність результатів дослідження близька до вмісту в пробі 9,01 % мас, а в пробі масою 1,0 г відтворюваність відсутня по співвідношенню наважок меншої маси, як видно на рис. 3.2.

За попередньою методикою виконуємо експеримент для визначення вмісту Нітрогену в пробі № 2.

У ході досліджень встановлені дані вмісту Нітрогену, які наведені в табл. 3.4.

Проаналізовано, що визначення вмісту Нітрогену в пробі № 2, при наважках від 0,125 до 0,5 г відтворюваність результатів дослідження близька до вмісту в пробі 9,00 % мас, а в пробі масою 1,0 г відтворюваність відсутня по співвідношенню наважок меншої маси, що зображена на рис. 3.3.

Таблиця 3.4 – Результати визначення вмісту Нітрогену в пробі № 2, при температурі плавлення $T_{пл}$ = 900 °С

Назва проби	Вміст Нітрогену, % мас			
	Наважка проби, г m=0,125	Наважка проби, г m=0,25	Наважка проби, г m=0,50	Наважка проби, г m=1,0
Проба № 2	8,96	9,03	8,93	7,29
	9,02	8,91	8,87	7,00
	9,12	8,96	9,01	6,91
	8,93	9,08	9,09	7,15
	9,04	8,98	8,97	7,21
	9,09	9,07	8,86	6,92
	8,99	8,92	8,9	6,98
	9,01	9,11	9,00	7,13
	9,15	9,08	9,02	7,07
	9,11	9,03	9,02	7,23

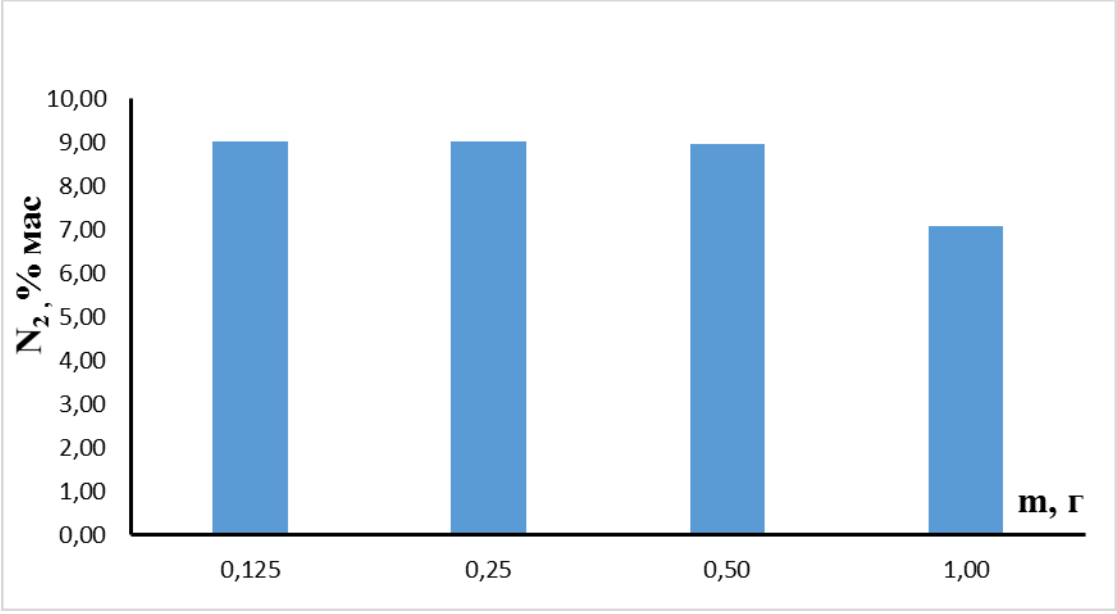

Рисунок 3.3 – Визначення вмісту Нітрогену в пробі № 2, при температурі плавлення $T_{пл}$ = 900 °С

Згідно з даними отриманими в ході експерименту для проби № 3 наведені в табл. 3.5.

Таблиця 3.5 – Результати визначення вмісту Нітрогену в пробі № 3, при температурі плавлення $T_{пл}$ = 900 °С

Назва проби	Вміст Нітрогену, % мас			
	Наважка проби, г m=0,125	Наважка проби, г m=0,25	Наважка проби, г m=0,50	Наважка проби, г m=1,0
Проба № 3	8,93	8,88	9,00	7,23
	8,99	8,97	8,85	7,40
	9,07	9,01	8,89	6,99
	9,01	9,08	8,81	7,11
	9,12	8,97	9,02	7,27
	8,91	8,90	8,86	6,92
	8,99	8,92	8,97	7,05
	8,90	9,10	9,06	7,19
	9,08	8,95	8,87	7,07
	9,03	9,06	9,09	7,38

Встановлено, що визначення вмісту Нітрогену в пробі № 3, при наважках від 0,125 до 0,5 г відтворюваність результатів дослідження близька до вмісту в пробі 9, ,а в пробі масою 1,0 г відтворюваність відсутня по співвідношенню наважок меншої маси, як видно на рис. 3.4.

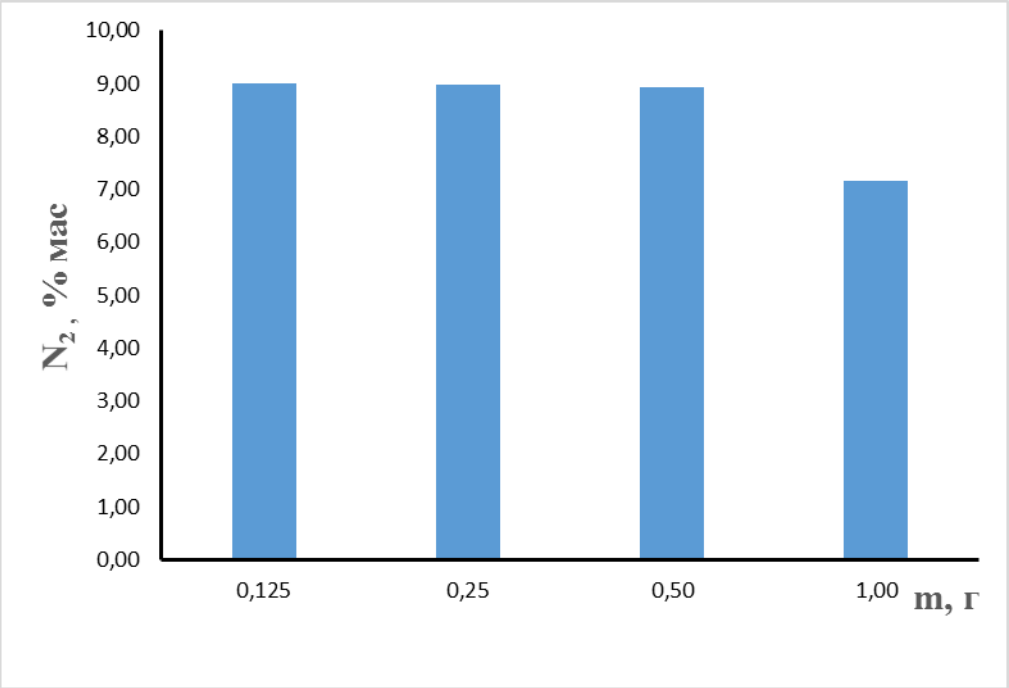

Рисунок 3.4 – Результати визначення вмісту Нітрогену в пробі № 3, при температурі плавлення $T_{пл}$ = 900 °С

Оскільки стандартні зразки карбонітридів відсутні, правильність визначень Нітрогену довели методом дробних наважок. Результати наведені в табл. 3.6.

Результати правильності визначення Нітрогену методом окиснювального плавлення в атмосфері інертного газу – аргон в карбонітридах титану визначали методом дробних наважок, що наведені в табл. 3.6.

Таблиця 3.6 – Результати правильності визначення Нітрогену в карбонітридах титану методом дробних наважок (n = 10, P = 0,95)

Метеріал	Число вимірювань	Наважка, г 0,125	Наважка, г 0,25	Наважка, г 0,50	Наважка, г 1,0
Проба № 1	10	9,07±0,07	8,99±0,08	8,98±0,07	7,14±0,13
Проба № 2	10	9,04±0,05	9,01±0,05	8,96±0,06	7,08±0,10

Проба № 3	10	9,01±0,05	8,98±0,06	8,94±0,07	7,16±0,11

Встановлено що дисперсність даних проб не впливала на повноту виділення Нітрогену, більша залежність вмісту нітрогену відбувалась при зміні наважок. Як видно з рис. 3.1, рис. 3.2 та рис. 3.3 результати наважок в діапазоні 0,125 – 0,5 г, показували відтворюваність результатів, наважка – 1,0 г показала нижчі результати. Тому нами рекомендована наважка в діапазоні від 0,125 до 0,5 г.

4. ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Тема кваліфікаційної роботи «Розробка методу визначення нітрогену в дисперсних сполуках титану з нітрогеном». Предметом дослідження в даній роботі є розробка експрес-методики визначення нітрогену в карбонітридах титану. Дослідження проводилось в хіміко-аналітичній лабораторії. Основними небезпечними і шкідливими факторами при виконанні дослідження були робота з концентрованими кислотами та лугами, електричними та електронагрівальними приладами.

Перед початком роботи зі мною були проведені вхідний та первинний інструктажі з охорони праці, а також інструкції при роботі в хіміко-аналітичній лабораторії №10-13-1, при роботі на установках з визначення Нітрогену №10-13-8 та пожежної безпеки №10-13-16.

Вимоги безпеки під час роботи в хіміко-аналітичній лабораторії

Згідно з правилами техніки безпеки, студент не повинен працювати в хімічній лабораторії самостійно, тому виконання моєї дипломної роботи проходило під наглядом наукового керівника.

В умовах праці в лабораторії можливими забруднювачами повітря можуть бути концентровані кислоти і луги.

Для забезпечення складу повітря робочої зони згідно з 12.1.016-79 ССБТ «Повітря робочої зони» проектом передбачено: 1) проведення робіт з даними речовинами у витяжній шафі (згідно з ГОСТ 22360-86 «Шафи демонстраційні, витяжні»; 2) використання природної вентиляції (СНіП 2.04.05-91).

Виробничий шум. Єдиним джерелом шуму в лабораторії є витяжна шафа, її шум не перевищує допустимі норми і не заважає при роботі.

Виробничі вібрації. Джерелом вібрації в умовах, що розглядаються в роботі, є робота витяжної шафи. Вібрації, які вона викликає, не перевищують допустимі норми і не заважають при роботі [45, 46].

З правилами техніки безпеки, перед початком роботи необхідно увімкнути вентиляцію, перевірити наявність засобів для надання першої допомоги при ураженні шкіри і очей хімічними речовинами (3% і 10% розчин соди, 4-3% розчин борної кислоти). Перевірити наявність засобів для пожежогасіння (вогнегасник, пісок, азбестове полотно), наявність заземлення приладів.

Зовнішнім оглядом переконатися в справності електроприладів, розеток, апаратури. Підготувати спецодяг – халат, при необхідності окуляри, гумові рукавички, а також реактиви для роботи.

Кожен працівник лабораторії повинен мати закріплене за ним робоче місце.

Перед початком роботи слід одягти спецодяг, який зберігається в індивідуальних шафах, окремо від верхнього одягу. Тип захисного костюма та частота його зміни визначаються в залежності від характеру роботи.

Під час роботи потрібно стежити за справністю електроприладів, не допускати потрапляння кислот і лугів на електропроводи.

Всі роботи, пов'язані з виділенням шкідливих газів, пари, пилу і дробленням твердих речовин, проводити в окулярах і гумових рукавичках у витяжних шафах з увімкненою вентиляцією.

Стежити за справністю і цілісністю скляних і поліетиленових ємностей, в яких зберігаються кислоти та луги.

Переносити ємність з гарячою рідиною необхідно двома руками, підклавши під дно рушник, при цьому однією рукою тримати за шийку.

Переносити конічні і мірні колби на дерев'яних підносах з бортами.

Забороняється викидати в сміттєву корзину титановий порошок і магнієву стружку; зберігати стружку магнію спільно з окислювачами.

Поміщати гарячу ємкість (бюкс, тигель, чашку) в ексикатор так, щоб вона не торкалась його стінок, не закривати ексикатор відразу щільно кришкою [47].

Основними небезпечними і шкідливими чинниками при виконанні роботи були використання концентрованих фторидної, хлоридної, сульфатної кислоти і калію гідроксиду.

Фторидна кислота (HF) – водний розчин фтористого водню (40-70%). Інтенсивно реагує з більшістю елементів і їх оксидами, руйнує скло, фарфор, слабо діє на свинець, мідь, не діє на ебоніт, гуму, деякі пластмаси, парафін. Щільність - 1,116 - 1,128 г/см^3. ГДК(по HF) - 0,5 мг/м^3.

Токсична дія – володіє резоптивною дією, тобто вступає у вільно радикальні реакції з тканинами організму. Сильно подразнює верхні дихальні шляхи. При високих концентраціях викликає подразнення очей і слизової оболонки носа, сльозотечу, блефароспазм, слинотечу, слизових оболонок носа, порожнини рота, гортані і бронхів, гнійний бронхіт, що повільно загоюється, а також носові кровотечі. При гострих отруєннях вражає серце, центральну нервову систему, печінку, нирки. При дуже високих концентраціях викликає спазми гортані і бронхів. Хронічне отруєння може викликатися навіть невеликими концентраціями за рахунок наявності іонів фтору, що володіють високою токсичністю.

При потраплянні на шкіру, навіть якщо відсутній біль, необхідно не менше 10 хвилин промивати водою уражене місце. Обробити обпалену поверхню 10 % розчином аміаку і знову промивати водою. На уражене місце накласти компрес розчину сульфату магнію або 70%-ого етилового спирту. Ефективніше занурення уражених місць в охолоджений розчин 70%-ого етилового спирту або сульфату магнію.

Відноситься до другого класу небезпеки по ГОСТ 12.1.007-76.

При роботі з кислотами необхідно дотримуватись таких правил.

Всю роботу з концентрованими кислотами та лугами проводять у витяжній шафі, користуючись при цьому окулярами, гумовими рукавичками та фартухом.

Розбавляти кислоту можна тільки в термостійкому посуді. Підливати кислоту до води, а не навпаки, оскільки відбувається значне виділення теплоти і розбризкування.

Концентрована сульфатна кислоти є сильним окиснювачем, яка здатна викликати займання з горючими речовинами: спиртами, маслами, металевими порошками, папером.

Пролиту кислоту необхідно нейтралізувати содою, продукти реакції зібрати скребком у совок, а потім змити достатньою кількістю води. Залишки кислот, лугів виливають тільки в кислотну каналізацію або виконують їх попередню нейтралізацію.

Отруєння лугами. Причини: потрапляння лужних сполук натрію і калію, які є у регенеративній речовині, у дихальні шляхи.

Ознаки: неприємний лужний смак у роті, кашель, різка печія слизових оболонок очей і гортані, біль за грудиною, розширення зіниць, різка слабість, загальні судоми.

Допомога. Забезпечити потерпілому приплив свіжого повітря, вивільнити його від одягу, який утруднює дихання, дати понюхати нашатирний спирт. У разі припинення дихання необхідно проводити штучне дихання [48].

Установка складається з наступних елементів: лінія інертного газу, блок газопідготовки, пристрій спалювання, вимірювальний блок.

Також при визначенні Нітрогену використовувався метод окиснювального плавлення в струмі інертного газу аргону. Установка складалася з таких елементів: лінія інертного газу, пристрій для спалювання зразка, установка для титрування нітрогену.

При роботі на установці необхідно користуватися індивідуальними засобами захисту: суконними рукавицями, захисними окулярами (щитками), підставками для трубок, щипцями, гачком, пінцетом. Спецодяг – х/б халат.

Для роботи на даних приладах необхідно дотримуватись таких правил безпеки.

Електроустаткування і електроприлади повинні бути заземлені. Про всі несправності заземлюючих пристроїв та інші пошкодження електроустаткування негайно повідомляти чергового електрика.

Не допускається потрапляння масла та інших горючих речовин на елементи газової лінії аналізаторів.

Відбір аргону із загальної лінії слід проводити тільки через редуктор, призначений для аргону. Робочий тиск аргону складає 0,5 кгс/см^2.

Усі манометри повинні бути перевірені службою КІП, перевірку манометрів слід проводити щорічно і після кожного ремонту.

Обов'язкове ввімкнення витяжної вентиляції при роботі установок.

Перед початком роботи необхідно перевірити заземлення пристроїв, подати напругу на установку і почати роботу в спецодязі.

Перевірити витік газів в газових лініях, кранах і сполучних частинах газової системи шляхом обробки їх мильним розчином. Результати перевірки записати в журнал.

Дотримуватися чистоти і порядку, безпечних прийомів і методів проведення роботи:

– стежити за тиском аргону в газовій системі;

– заміну фарфорових трубок проводити при вимкненій електропечі і обов'язково за допомогою спеціальної підставки;

– поміщати човники і тиглі із зразками у фарфорову трубку і витягувати їх з неї необхідно за допомогою металевого гачка в захисних окулярах або щитках;

– працювати тільки із справними приладами.

Після закінчення роботи необхідно перекрити подачу аргону і води.

Вимкнути електроприлади, вентиляцію, освітлення і загальний рубильник [49, 50].

Пожежна безпека

Під час проведення наукового дослідження з визначення Нітрогену в карбонітридах титану основними факторами пожежної небезпеки була робота з концентрованими кислотами та лугами та з електроустановками.

При виникненні пожежі в хіміко-аналітичній лабораторії необхідно відразу повідомити про подію начальника лабораторії сектору для виклику пожежної команди по телефону 101 (при необхідності). До прибуття пожежної команди прийняти всі заходи для ліквідації пожежі наявними засобами пожежогасіння, відключивши при цьому вентиляцію, і по можливості прибрати всі займисті і вибухонебезпечні речовини.

Для гасіння пожежі в хіміко-аналітичній лабораторії використовують вуглекислотні і порошкові вогнегасники.

Вогнегасники ручні вуглекислотні (вогнегасник вуглекислотний переносний – ВВК – 3 ТУ У 29.2 – 13485476 - 012 – 2003) призначені для гасіння горючих і тліючих матеріалів усіх видів, а також електроустановок, що знаходяться під напругою до 1000 В, з відстані 1,5 метра згідно ГОСТ 27331 – 87.

Для приведення в дію вуглекислотного вогнегасника необхідно висмикнути чеку і направити насадку на джерело вогню під кутом 45^{o}. Натиснути на важіль.

Вогнегасники ручні порошкові ОП-5(з) призначені для гасіння невеликого загоряння легкозаймистих горючих рідин, а також електроустановок, що знаходяться під напругою до 1000 В з відстані не менше 1 метра. Щоб привести в дію ручний порошковий вогнегасник, необхідно: зірвати пломбу, висмикнути чеку і направити сопло на джерело вогню, натиснути важіль.

При загорянні проводів і електроприладів необхідно негайно вимкнути струм і гасити вуглекислотними і порошковими вогнегасниками, азбестовими ковдрами.

Водою не можна гасити електроприлади і електроустановки, які знаходяться під напругою і речовини, що реагують з водою вибухом (перекиси

натрію і калію) або виділенням водню (порошки титану, магнію, цирконію), лужні метали.

Для попередження виникнення пожежі необхідно не допускати зберігання в робочому приміщенні лабораторії вогненебезпечних речовин в кількості, що перевищує 1 кг кожного найменування, і не більше 4 кг в загальній кількості. Розливання вогненебезпечних розчинників, органічних розчинників та екстрагування ними вести далеко від відкритого вогню. Забороняється зливати розчини органічних речовин в загальну каналізацію. Необхідно уникати зіткнення перекису натрію з водою і органічними розчинниками. При перегонці і нагріванні вогненебезпечних речовин застосовувати електричні нагрівачі тільки із закритою спіраллю. Забороняється встановлювати електронагрівальні прилади на дерев'яні столи, не покриті термоізоляційним матеріалом [49].

Техніка безпеки при роботі на комп’ютері

Для обробки результатів дослідження був використаний обчислювальний прилад, тому доцільно розглянути техніку безпеки при роботі на комп’ютері.

Основні небезпечні і шкідливі чинники при роботі на комп’ютері діляться на наступні групи:

- ураження електричним струмом;
- механічні пошкодження;
- електромагнітне випромінювання;
- інфрачервоне випромінювання;
- небезпека пожежі;
- підвищений рівень шуму і вібрації.

Для зниження або запобігання впливу небезпечних і шкідливих чинників необхідно дотримуватись Санітарних правил і норм, гігієнічних вимог до відео дисплейних терміналів, персональних електронно-обчислювальних машин і організації роботи (СанПіН 2.2.2.542-96).

Перед початком роботи слід переконатися в справності електропроводки, вимикачів, штепсельних розеток, за допомогою яких устаткування вмикається в мережу, наявності заземлення комп'ютера, його працездатності.

Для виключення ураження електричним струмом забороняється: часто вмикати і вимикати комп'ютер без необхідності, торкатися до екрану і до тильної сторони блоків комп'ютера, працювати на засобах обчислювальної техніки і периферійному устаткуванні мокрими руками, працювати на засобах обчислювальної техніки і периферійному устаткуванні, що мають порушення цілісності корпусу, порушення ізоляції проводів, несправну індикацію включення живлення, з ознаками електричної напруги на корпусі, класти на засоби обчислювальної техніки і периферійному устаткуванні сторонні предмети.

Неприпустимо під напругою проводити ремонт засобів обчислювальної техніки і периферійному устаткування. Ремонт електроапаратури проводиться тільки фахівцями з дотриманням необхідних технічних вимог.

Щоб уникнути ураження електричним струмом, при користуванні електроприладами не можна торкатися одночасно яких-небудь трубопроводів, батарей опалювання, металевих конструкцій, сполучених із землею [50].

Перша допомога при нещасних випадках.

При опіках їдкими речовинами уражене місце обмити великою кількістю проточної води. Обпалене місце протерти нейтралізуючим розчином: 5-10% розчином питної соди у разі опіку кислотою або 3-4% розчином оцтової кислоти або борної кислоти у разі опіку лугом.

При теплових опіках промити обпалене місце 70% розчином етилового спирту.

При потраплянні їдких речовин в очі, рот промити уражені місця великою кількістю води і звернутися в поліклініку.

При ураженні електрострумом потерпілого звільняють від контакту з електрострумом. Вимикають джерело електроживлення, а якщо це неможливо, то скидають обірваний провід дерев'яним сухим ціпком. При зупинці дихання проводять штучне дихання, уводять серцеві і серцево-судинні засоби (0,1% розчин адреналіну – 1 моль, кордіамін – 2 моль, 10% розчин кофеїну – 1 моль підшкірно), засоби, що стимулюють дихання (1% розчин лобеліну – 1 моль внутрішньовенно чи повільно внутрішньом'язово).

При опіках I і II ст. слід негайно покласти на вражене місце примочку зі спиртом , горілкою , одеколоном або слабким розчином марганцевокислого калію. Спирт та його похідні стримують подальше руйнування клітини і водночас знезаражують місце ушкодження. При III-IV ст. на вражені місця накладають стерильні пов'язки. При великих опіках використовують чисті, випрасувані простирадла. Потерпілого слід напоїти чаєм або мінеральною водою і терміново доставити до лікарні.

Правовою основою законодавства з охорони праці є Конституція України, Закон України «Про охорону праці», «Про пожежну безпеку», «Про використання ядерної енергії та радіаційного захисту», «Про забезпечення санітарного та епідеміологічного благополуччя населення», «Про загальноосвітнє державне соціальне страхування від нещасного випадку на виробництві та професійного захворювання, які призвели до втрати працездатності», а також Кодекс законів про працю України (КЗоТ).

Виконання правил техніки безпеки є обов'язковим для всіх. Вивчення курсів «Безпека життєдіяльності», «Охорона праці» та «Охорона праці в галузі» допомогли уникнути нещасних випадків при виконанні дипломної роботи [51].

ВИСНОВКИ

1. При обробці наукової інформації визначено найбільш поширені методи визначення вмісту Нітрогену в карбонітридах титану, такі як: метод К'єльдаля, метод відновного плавлення та метод окислювального плавлення.

Метод К'єльдаля – тривалий, кислотне розчинення проби не дозволяє повністю перевести пробу в розчин, спостерігаються не розчинені осади, що може слугувати основною причиною не визначеності результату.

Метод відновного плавлення в графітовому тиглі в інертній атмосфері має надійні результати тільки в області малих значень (до 1% мас), відсутні стандарти на параметри точності. Відсутні методики які би гарантували надійність результатів, де Нітроген міститься в значних кількостях.

Метод Дюма в літературі рекомендований для визначення Нітрогену в рослинних матеріалах, що стосується неорганічних матеріалів рекомендації по його використанню відсутні.

2. На базі досліджень виділення Нітрогену в результаті плавлення, нами було обрано спосіб руйнування проби при високих температурах з лужними плавнями, а в якості носія, що переносить амоніак в зону титрування, так як кількісне визначення амоніаку, ми визначали ацидиметричним титруванням індикатором Таширо.

3. В ході досліджень встановлено що найбільш відтворюваною методикою визначення вмісту Нітрогену в карбонітридах титану є експресний метод окислювального плавлення в атмосфері інертного газу – аргон.

4. Правильність розробки методики доведена методом дробних наважок.

ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

Експресна методика плавлення в атмосфері інертного газу для визначення Нітрогену, як в карбонітридах титану, рекомендується так і в жаротривких сталях.

Після оцінки норм точності та апробації методики визначення Нітрогену методом плавлення в атмосфері інертного газу – аргону рекомендується як проект стандарту підприємства.

Треба провести моніторинг по Нітрогену в такій схемі: модифікатор карбонітрид титану – сталі та жароміцні сплави.

Результати експериментальних досліджень кваліфікаційної роботи магістра можуть бути використані у змісті навчальних дисциплін:

– магістрів: «Сучасні проблеми хімічної науки», «Метрологія і стандартизація».