

Цена 8 руб.

ИЧ-25-5-2

00594

В. Е. ГРУМ-ГРЖИМАЙЛО

ПРОИЗВОДСТВО СТАЛИ



1933

ГОСПЛАНМЕТОДАТ

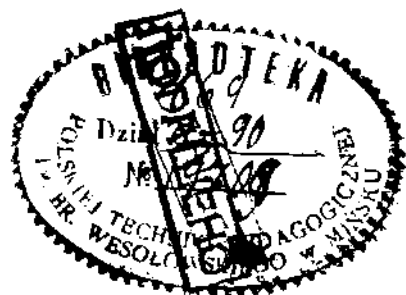
Депозитарий

В. Е. ГРУМ-ГРЖИМАЙЛО

ПРОИЗВЕДЕНИЕ

ПРОИЗВОДСТВО СТАЛИ

ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ СТЕРЕОТИПНОЕ
(второе посмертное)



РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
ИЗДАТЕЛЬСКАЯ

ОНТИ. НКТП. СССР.
ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ПО МАШИНОСТРОЕНИЮ, МЕТАЛЛООБРАБОТКЕ
И ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

МОСКВА

1933

ЛЕНИНГРАД

1/305498

Отпечатано в 1-й Жури. типографии ОНТИ
Наркомтяжпрома СССР. Москва, Денисовский
пер., д. 30, в количестве 15 300 эк-
земпл. Слано в наб. 28.VIII—32 г.
Подписано в печать 27.I—33 г.
Уполн. Главл. № В—44945
МК25—5—2. № 585
Заказ № 1393
25½ п. л.



Редактор И. Лейкин
Технический редактор Г. Гинзбург



О Г Л А В И Е

Стр.

Предисловие ко второму изданию	7
Предисловие к первому изданию	13

Часть первая

БЕСЕМЕРОВАНИЕ

Глава I. Физико-химические условия продувки чугуна в конвертере Бессемера	15

Работа бутля конвертора	—
Тепловой эффект реакций бесемерования	16
Порядок горения примесей	23
Закон подвижного химического равновесия Вант-Гоффа и Ле-Шателье	37
Применение закона подвижного химического равновесия к бесемерованию	41
В заключение	50

Глава II. Общая характеристика процесса бесемерования в заводах	52

Прямое бесемерование	—
Непрямое бесемерование	53
Смешанный способ работы	54
Подготовка реторты	—
Загрузка реторты	56
Пуск дутья и первый период продувки	58
Второй период продувки. Горение углерода и окись углерода	62
Третий период продувки	70
Шлаки бесемеровского процесса	73
Реакции обуглероживания и раскисления	77

Глава III. Различные видоизменения процесса продувки через дно	90

Английское бесемерование	—
Бесемерование Катав-явановского завода	94
Американское бесемерование	96
Шведское бесемерование	99
Русское бесемерование	100
Немецкое бесемерование	103

Глава IV. Малое бесемерование	105

Глава V. Основной процесс (томасирование)	115

Общие сведения	—
Условия перехода фосфора в шлак	118
Температурные условия томасирования	121
Порядок горения примесей чугуна при томасировании	122
Тепловой эффект реакций томасирования	125
Вторичные реакции томасирования	128

	Стр.
Первый период операции	129
Второй период операции	130
Третий период операции—передувка	135
Роль марганца в томасировании	140
Томасирование при недостатке извести	143
Окончание процесса томасирования	144
Раскисление и обуглероживание металла при томасировании	146
О предварительном подогреве дутья	148
Заключение	149

Часть вторая

МАРТЕНОВАНИЕ

Глава I. Введение	150
Краткий очерк возникновения производства	—
Эволюция во взглядах на сущность мартеновской плавки	154
Основные задачи мартеновского процесса	158
Механизм окисления валов печными газами	159
Реакция окисления примесей чугуна кислородом пламени	166
Реакции окисления примесей чугуна рудой в кислой печи	166
Реакции окисления примесей чугуна в основной печи	169
Термичность реакций окисления примесей чугуна окисью железа	—
Термичность реакций окисления примесей чугуна магнитной окисью железа	171
Глава II. Физико-химические условия окисления примесей в мартеновской печи	174
Расплавление твердой завадки и окисление примесей при этом	—
Окисление кислородом пламени примесей чугуна под слоем шлага; влияние окислов железа, введенных в шлак	181
Окисление металла под слоем шлага; получение окисленной нездоровой стали	182
Цикл восстановительных реакций между шлаком и металлом	187
Раскисление стали добавкой раскислителей	200
Очищение металла от фосфора	207
Очищение металла от серы	212
Очищение металла от хрома	223
Глава III. Различные видоизменения мартеновского процесса	226
Кислый скрап-процесс	—
Кислый скрап-рудинный процесс	232
Исторический очерк основного процесса	233
Скрап-процесс в основных печах	235
Основной рудный процесс на жидком доменном чугуне	237
Способ бр. Горьяиновых	242
Процесс Тиль-Бертранда и завода Ноевсч	243
Непрерывный процесс Тальбота	249
Способ непрерывного мартенования Суржикского в неподвижных печах	250
Работа в качающихся печах Вейсмана	251

Часть третья

СВОЙСТВА ЛИТОЙ СТАЛИ

Глава I. Различия стали	253
Два типа стали: бесуглеродистая и углеродистая сталь	—
Различия бесуглеродистой стали. Выворачивание стали в наклонных	258

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Состав газов, выделяющихся из стали	287
Общие меры для уменьшения ликвации	282
Строение литых стальных слитков	285
О сифонной отливке	291
Способы устранения усадочной раковины	292
Плены и заливки на поверхности слитков	301
Трещины в слитках	305
Надожи	313
Глава II. Стальные отливки	320
Качества металла	—
Температура металла	321
Пороки усадки при отверждении. Усадочные раковины	323
Пороки усадки при остывании: трещины, внутренние напряжения, изменение формы отливок	328
Общие меры обеспечения отливок от трещин	333
Вентиляция формовки	338
Формовочные материалы	339
Отливка в сырой песок	340
Отливка в сухой песок	341
Отливка в кирпичную форму	344
Глава III. Болезни стали	345
Ликвация в рельсах	—
Смещенная усадочная раковина в рельсе	346
Приемка и употребление сортового железа	347
Лопаты	349
Режущие инструменты	—
Инструментальная сталь	350
Булатные клинки	—
Броневые пули	351
Колесчатые валы	—
Оси орудий	352
Крюки	353
Стволы орудий	—
Волосовины в снарядах	355
Ликвация в снарядах	—
Ликвация в бандажах	356
Ликвация, выступающая при травлении жести	357
Ложная ликвация	358
О трещинах в изделиях литого металла	—
Трещины при закалке	359
Крупная кристаллизация	360
Внутренние напряжения в прокатных изделиях	361
Заключение	363

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение I. Таблицы термодинамических данных	365
А. Таблица тепловых эффектов реакций	—
Б. Формулы для теплоемкостей некоторых твердых тел	367
В. Таблица теплоемкостей некоторых твердых тел	368
Г. Таблица количеств тепла, необходимого для нагревания грамм-молекулярного объема газа при постоянном давлении от 0° до t°	369
Д. Таблица количеств тепла, необходимого для нагревания одного кг материала от 0° до t°	370

	Стр.
Приложение II. Тепловой баланс бессемеровского конвертора . . .	371
Задание	—
Материальный баланс	—
Тепловой баланс	376
Приложение III. Расчет шихты мартеновской плавки	389
Задание	—
Расчет шихты	381
Приложение IV. Расчет шихты мартеновской плавки, ведомой по способу завода «Hoersch» в Дортмунде	386
Задание	387
Расчет шихты 2-го периода	388
Расчет шихты 1-го периода	392
Приложение V. Расчет шихты миксера	396
Задание	—
Расчет шихты	397
редкотный указатель	400
Именной указатель	408

ОБОЗНАЧЕНИЯ

Грамм-молекулярный (молярный) объем — мол	
Килограмм-молекулярный объем . . . — кг-мол	
Большая калория — кал	
Средняя теплоемкость — C^t	
Теплоемкость при t — C_t	
Концентрация, напр. CO — C_{CO}	

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Выпускаемое второе издание книги проф. В. Е. Грум-Гржимайло является дословным (за исключением немногих несущественных поправок) воспроизведением первого издания, вышедшего еще при жизни автора.

После выхода в свет первого издания некоторыми лицами был проявлен интерес к вопросу о допустимости принятого проф. В. Е. Грум-Гржимайло толкования принципа Ле-Шателье¹. Поэтому считаю необходимым попытаться выявить насколько подробнее особенности этого толкования принципа Ле-Шателье и доказать отсутствие во взглядах автора, проф. В. Е. Грум-Гржимайло, расхождений с классической термодинамикой, в чем его иногда пытались упрекать.

В теоретической химии принцип Ле-Шателье понимается как вывод из известного уравнения Вант-Гоффа, которое в простейшей форме имеет следующий вид:

$$\lg K = -\frac{Q}{RT} + \text{const},$$

где K — константа равновесия реакции,

Q — теплота реакции,

R — константа уравнения Клапейрона,

T — абсолютная температура.

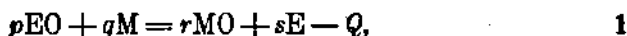
Это уравнение, написанное для обратимых химических реакций, происходящих в однородной изолированной системе, указывает, что реакция (не сопровождающаяся изменением общего числа реагирующих молекул) будет регулироваться характером изменения температуры, т. е. пойдет в сторону поглощения тепла — при повышении температуры, в сторону выделения тепла — при понижении температуры, параллельно изменению с температурой константы равновесия K . Если однако система неизолирована, и в ней, кроме возможности произвольно менять температуру, можно изменять и количества компонентов, то, как показывает нижеследующее рассуждение, температура не всегда будет в состоянии управлять направлением реакции.

Действительно, рассмотрим схематическую диаграмму, изобра-

¹ А именно, как ниже сформулировано «всякое приближение состояния равновесия к условиям выделения твердой фазы равносильно ее охлаждению. Всякое удаление ее от этих условий равносильно ее нагреванию».

зависимость между константой равновесия K и температурой.

Предположим, что K написано для реакции

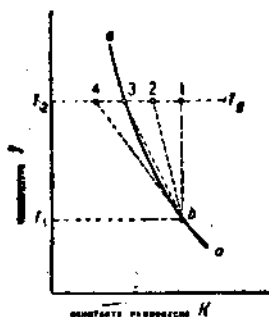


где E , O и M — компоненты, а Q — теплота реакции. Напишем уравнение

$$k = \frac{(EO)^p \cdot (M)^q}{(MO)^r \cdot (E)^s}, \quad 2$$

где EO , M , MO и E — концентрации соответствующих химических соединений; p , q , r и s — коэффициенты химической реакции.

Если система находится в равновесии, то k будет равняться K , т. е. константе равновесия. При всяком другом значении k система не будет равновесной и в ней разовьются реакции, которые будут изменять значение k в направлении K . Реакциям этим будет препятствовать химическое трение, которое не позволит мгновенно изменить значение k . Обратимся к диаграмме. Линия aa изображает закон изменения константы K с температурой T . Предположим, что наша система находится в равновесном состоянии, изображаемом точкой b . Коль скоро состояние равновесное — точка b будет лежать на кривой aa .



Фиг. 1. Диаграмма зависимости константы равновесия и температуры

Повысим быстро температуру и введем некоторое количество компонента MO . Затем при новой температуре T предоставим систему самой себе. Предположим, что химическое трение было так велико в течение процесса повышения температуры, что реакции не успели произойти на сколько-нибудь заметную величину. Определим положение точки, соответствующей состоянию нашей системы. Ордината этой точки определится температурой T_1 , абсциссу k вычислим по формуле 2.

При этом возможны следующие интересные нас случаи.

1) Мы совершенно не ввели компонента MO : тогда k будет равно значению K , соответствующему системе в состоянии b , и точка, изображающая состояние системы, будет 1.

2) Мы ввели немного компонента MO : тогда k будет уже меньше, чем K для точки b , и соответствующая состоянию системы точка подвинется по линии $T_1 T_2$ в точку 2.

В обоих этих случаях, когда система будет предоставлена сама себе, в ней пойдут реакции в сторону уменьшения k , т. е. с поглощением тепла, пока эти реакции не приведут систему в состояние, соответствующее точке 3.

3) Теперь положим, что введено столько компонента MO , что при повышении температуры система пришла в точку 3, лежа-

щую на линии aa . Эта линия соответствует равновесным состояниям и никаких реакций происходить не будет.

4) Наконец, введено такое большое количество компонента МО, что система придет в точку 4, лежащую слева от линии aa . Тогда, чтобы прийти в состояние равновесия, т. е. в точку 3, необходимо, чтобы k увеличилось, т. е. необходимо, чтобы реакция пошла с положительным эффектом.

Итак в зависимости от того, какое количество компонента МО будет нами вводится в систему, при повышении температуры мы сможем иметь развитие реакции или в сторону выделения тепла или в сторону поглощения тепла.

Предположим, теперь, что отрезки $b-1$, $1-3$, $b-2$, $2-3$, $b-3$, $b-4$, $4-3$ являются бесконечно малыми путями, проходимыми системой. Чтобы рассмотреть какое-нибудь конечное изменение системы, придется прибегнуть к интегрированию. При этом при достаточной быстрой реакции система в течение всего конечного процесса будет находиться в состоянии равновесия.

Мы видим, что при равновесном течении процесса в системе, в которой могут изменяться и температура и количество компонентов, протекают реакции, направление которых регулируется не только их термичностью и характером изменения температуры. Следовательно, как это и происходит в стальной ванне, реакции могут протекать в направлении, обратном тому, которое должно иметь место в изолированной однофазной системе, единственным средством воздействия на которую является изменение температуры.

Направление реакций определится в результате суммарного воздействия всех факторов, обуславливающих процесс. Температура, скорость ее изменений, окислительное действие пламени, состав ванны, шлака и наконец скорость растворения подброшенной в ванну сл. леваром руды, флюса и т. д.—вот те факторы, которые определяют направление реакций. Термодинамика дает возможность теоретически заранее установить направление реакций, но только в сравнительно простейших случаях, на основании хорошего опытного материала. Малейшая неточность, неучет какого-либо кажущегося маловажным фактора может совершенно исказить результат.

В нашем изучении процессов стальной ванны всякие измерения настолько затруднены, что получение сколько-нибудь точных данных совершенно невозможно. Поэтому, чтобы изучить процессы сталеварения, чтобы научиться их регулировать, их предвидеть,—нужно искать другие пути, пока искусство не достигнет необходимого совершенства.

Заслуга проф. В. Е. Грум-Гржимайло и заключается в том, что он нашел такой путь, приложив знакомый нам закон Ле-Шателье, дав ему новую формулировку.

Всеобъемлющий закон природы требует различных формулировок в зависимости от того, какое явление нами рас-

смагтривается. Эти формулировки не искажают основного принципа. Чтобы уяснить значение такой интерпретации законов, проф. В. Е. Грум-Гржимайло во время одного научного спора по данному вопросу писал следующее:

...Представьте, что я играю с мальчиком в мяч. Мы так хорошо усвоили себе законы инерции и свободного падения тел Ньютона, что безошибочно бросаем мяч друг другу в руки. Затем мы пересели в вагон курьерского поезда и во время хода поезда продолжаем так же ловко бросать мячик друг другу в руки.

Но вот мальчик вышел из вагона, встал у полотна железной дороги и предложил мне бросить ему в руки мячик на полном ходу поезда. Скандал. Я делаю ошибку и мяч пролетает в нескольких аршинах от мальчика. Что случилось? Неужели я забыл законы Ньютона? Нет, я их твердо помню, но я забыл о скорости движения мячика и моих рук, бросивших мяч, и не ввел корректив в эти законы для этого случая.

Теперь перейдем к закону Ле-Шателье. Когда его излагает А. А. Байков, оппонент его понимает. Когда этот закон излагаю я, тоже понимает, даже одобряет его изложение, находя его верным. Когда же я применяю его к стальной ванне мартеновской печи или реторты, с ним не может примириться. По его мнению я искажаю смысл этого закона, от которого после моей перефразировки не осталось живого места. Зачем какая-то перефразировка? Применять закон так, как он написан, говорит оппонент. Зачем вводить какие-то коррективы в закон инерции и свободного падения Ньютона, когда ты бросаешь мяч из окна мальчику у переезда? Бросай его так, как ты бросал, когда играл дома, или на ходу поезда в вагоне.

Но, конечно, дорогие читатели, мы совету оппонента не последуем. Законы Ньютона мы не забудем, они останутся неизменными, а корректив на скорость движения поезда мы в этом случае введем и попадем мячом в руки мальчика. То же и с применением закона Ле-Шателье к стальной ванне, которая в термическом отношении представляет случай совершенно аналогичный мчащемуся поезду.

Химический состав этой ванны, находящейся в состоянии подвижного равновесия, ежесекундно и непрерывно меняется от чугуна до химически чистого железа. Меняется и температура отвердевания ванны, от 1150° до 1500° . Ванна поэтому, для поддержания ее в жидком виде, должна непрерывно нагреваться. Это нагревание однако заметно только для наблюдателя, находящегося вне ванны. Но нагревание это совершенно незаметно для молекулы железа, находящейся внутри ее, так же, как пассажиру поезда, в нем сидящему, незаметна скорость поезда. И тогда, когда молекула была окружена молекулами примесей при 1150° , и тогда когда примеси исчезли, и она находится среди своих собратьев при температуре 1500° , эта молекула находилась и находится накануне отвердевания. Несмотря на колоссальную

разницу температур — физическое состояние молекулы не меняется. Она находится в таком же термическом покое, как пассажир курьерского поезда в вагоне, несмотря на его бешеную скорость. Из этого термического покоя молекула выводится только тогда, когда сверх установленной изменением состава ванны нормы приращения тепла, она получает дополнительное приращение тепла, положительное или отрицательное. Совершенно то же делается с пассажиром в вагоне. Его покой нарушается, если он будет передвинут по вагону вперед, т. е. скорее поезда, или назад, т. е. тише поезда, но не тогда, когда он неподвижен в вагоне.

Итак если молекула железа сверх обязательного приращения тепла, обусловленного изменением химического состава ванны, получает избыточное количество тепла, то мы получим ванну перегретую; если молекула получает меньше обязательного количества тепла, то мы получим стынущую ванну. В первом случае ванна не нуждается в тепле, во втором — она нуждается в тепле, чтобы не замерзнуть.

Таким образом процесс непрерывного нагревания ванны от температуры плавления чугуна до температуры плавления железа может идти по трем путям:

- а) ванна получает столько тепла, сколько ей надо;
- б) ванна получает больше того, что ей надо;
- с) ванна не получает того, что ей надо.

Первая ванна — нормальная, вторая — перегретая, третья — стынущая.

По Ле-Шателье первая ванна есть система, сохраняющая свою температуру, вторая — система нагреваемая и третья — система охлаждаемая.

Вот та поправка на скорость движения поезда, которую надо ввести, чтобы бросить мяч в руки мальчику, та поправка к изложенному закону Ле-Шателье, чтобы дать сталевару правильную идею о состоянии ванны.

Вводя эту поправку в редакцию закона Ле-Шателье, я не извращаю его сущности, не искажаю его смысла, а развиваю мысль Ле-Шателье дальше, прилагая ее к равновесной системе, находящейся в динамическом состоянии переменного химического состава и повышения температуры отвердевания ванны. Все, что я излагаю здесь, есть элементарное приложение Ньютоновского принципа относительности к пониманию физического состояния реакций производства стали.

В этом отличие моего курса от других и, смею думать, моя заслуга как металлурга.

Только усвоив понятие «ванны перегретой», «ванны стылой», усвоив закон Ле-Шателье, что в перегретой ванне идут реакции с поглощением тепла, а в стылой — с выделением тепла, сталевар получает почву под ногами и понимает, что делается у него в печи. Этими определениями ванны, этой перефразировкой закона Ле-Шателье я

1) не извратил закона,

2) поставил сталевара на твердую почву в его деле...

Проф. В. Е. Грум-Гржимайло сформулировал закон Лешателье так: всякое приближение состояния стальной ванны к условиям, при которых образуется твердая металлическая фаза, равносильно ее охлаждению, и наоборот — удаление ее состояния от этих условий — равносильно нагреванию.

Н. В. Грум-Гржимайло

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Во время моей многолетней практической деятельности я не мог не соглашаться со сталеварами-практиками, что все книжки, трактующие о производстве стали, хороши только на полках библиотек. В этих книжках мы никогда не находили объяснения того, почему в данных условиях мы получали брак. Они были бессильны научить нас, дать добрый совет, как наладить дело. Приходилось искать ощупью и базироваться на многолетний тяжелый и дорогой опыт.

Еще во время моей службы в Алапаевских заводах, совершенно случайно, по рекомендации моего друга и сослуживца, ныне профессора И. А. Соколова, мне пришлось познакомиться с учением о равновесии Вант-Гоффа. С первых страниц его книги мне стало ясно, что ключ к решению всех задач производства стали надо искать в физической химии. Я вскоре оставил практическую деятельность, занял кафедру производства стали в Ленинградском политехническом институте и посвятил все свое время на изучение вопроса о применении законов физической химии к производству стали. Это была очень увлекательная работа. Туман, окружавший меня 22 года моей работы в заводах, стал рассеиваться, и выяснилось, что производство жидкой стали есть великолепная иллюстрация принципа Ле-Шателье (H. Le-Chatelier), которого по справедливости зовут отцом современной металлургии.

Моим учителем в совершенно новой для меня области — физической химии — был мой друг и товарищ проф. А. А. Байков. В трудные минуты сомнений я шел к нему; я рассказывал ему случаи практики, свои догадки и гипотезы, и мы вместе находили нужные объяснения.

Не без волнения приступил я к чтению своего курса в 1908 г. Для меня было ясно, что я стою на твердой почве, но могли быть частичные ошибки. Это заставляло меня ограничивать издание литографированных записок моих лекций и откладывать их печатание. Я ждал суда моих учеников. Многие из них давно уже вышли на практику и сделались специалистами сталеварами. Я ждал, что они скажут о моем изложении производства стали:

Теперь, когда мои ученики удостоверили, что они не знают ни одного случая, когда бы налагаемая теория оказалась ложной и ввела бы их в заблуждение, я печатаю свой курс.

Изложение его загромождено массой арифметических выкладок, что делает тяжелым его чтение. Я нарочно не выкидывал их, чтобы мои читатели поупражнялись в пользовании термохимическими данными, в решении задач, встречаемых на практике, в ходе рассуждений при решении тех или других вопросов. Я оставил неприкосновенной всю свою кухню, чтобы мои ученики могли воспользоваться ее приемами в практической работе на заводах.

Уметь считать, уметь подкрепить цифрой свои заключения, уметь рассуждать, — это драгоценное качество молодого инженера. Эта привычка удерживает его от скороспелых решений и дает ему уверенность и смелость в постановке опытов. Блестящая карьера моих учеников сталеваров убеждает меня в правильности этого педагогического приема.

С особой признательностью я отношусь к проф. М. А. Павлову. Благодаря его громадной работе русские металлурги имеют в своем распоряжении прекрасные таблицы термохимических данных и теплоемкостей, являющиеся основой расчетов, представляющих сущность этого труда.

Преподавателю Ленинградского политехнического института Б. В. Старк, ныне профессору, принадлежит метод расчета шихты. Многие задачи этого курса решались студентами во время дипломного проектирования. Бывшим студентам, ныне инженерам, В. К. Половко и Е. Г. Деречю я обязан обработкой первых изданий лекций. Редакторами этого труда являются студенты К. Ф. Оленев и мой сын С. В. Грум-Гржимайло, положившие очень много труда по проверке всех приводимых расчетов. Всем указанным лицам я приношу свою искреннюю признательность.

В. Е. Грум-Гржимайло

/ Г. Екатеринбург
1923 г.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ПРОДУВКИ ЧУГУНА
В КОНВЕРТОРЕ БЕССЕМЕРА

Работа дутья конвертора

Подсчеты материальных балансов бессемеровской реторты показывают, что на 1000 кг чугуна нужно около 400 кг или около 300 м³ воздуха. Если в среднем считать, что продувка продолжается 12 мин. или 720 сек., то на 1 т чугуна в 1 сек. в реторту поступит:

$$300 : 720 = 0,417 \text{ м}^3 \text{ воздуха.}$$

Воздух этот, во-первых, нагреется до температуры ванны, во-вторых, претерпит изменение в объеме вследствие реакции содержащегося в нем кислорода с Fe, C, Mn и Si. Fe, Mn и Si, поглощая кислород, уменьшают объем газов; C, образуя CO, его увеличивает. Поэтому учесть точно объем газов и время соприкосновения их с металлом в реторте трудно, приближенный же подсчет можно сделать, приняв объем газов равным объему воздуха. Приняв температуру газов равной 1200°, получим объем газов на 100 кг в сек.

$$0,417 \cdot \left(1 + \frac{1200}{273}\right) = 2,25 \text{ м}^3$$

Примем, что объем газов увеличивает объем ванны вдвое, тогда объем газов, находящихся в соприкосновении с металлом, будет равен объему 1 т металла, т. е. 0,14 м³, откуда следует, что газы будут соприкасаться с металлом: $0,14 : 2,25 = 0,06$ сек.

Вес кислорода воздуха, соприкасающегося с тонной металла, будет равен весу кислорода 0,14-м³ воздуха при 1200° (если пренебречь давлением)

$$\frac{0,14 \text{ м}^3}{\left(1 + \frac{1200}{273}\right)} \cdot 1,29 \text{ кг} \cdot 0,23 = 0,0079 \text{ кг,}$$

или в процентах веса металла: 0,00379%.

Из этого арифметического подсчета мы можем сделать два вывода:

1. Время воздействия кислорода воздуха на составные части ванны очень незначительно — несколько сотых секунды.

2. Количество реагирующего кислорода сравнительно с металлом ничтожно, и окисление составных частей ванны идет при относительном недостатке кислорода.

Выводы из этих двух положений существенны для понимания бессемерования. Из первого положения следует, что при кратковременности воздействия кислорода на металл ванны могут иметь место только те реакции, скорость коих достаточно велика. Реакции, протекающие вяло, пойдут только частично, или совсем не начнутся. Факторы, увеличивающие скорость реакций, например подъем температуры, имеют огромное значение на процесс продувки. Напротив того незначительное понижение температуры может совершенно исказить нормальный ход процесса.

Второе положение не менее важно. Оно дает категорическое указание, что раз реакции горения в конвертере начались, то они идут при условии преобладания примесей чугуна над кислородом дутья, и несоставные части ванны горят в кислороде, а кислород горит в составных частях ванны, и поэтому весь процесс бессемерования нужно рассматривать с точки зрения борьбы примесей чугуна за кислород воздуха. Важность этого вывода станет ясной, как только мы перейдем к рассмотрению термичности реакций, совершающихся во время продувки; теперь же заметим, что по роду горения бессемерование приближается к горению в генераторе и доменной печи; бессемеровские газы по своему составу гораздо ближе к генераторному или доменному газу, чем к продуктам горения при избытке воздуха; таким образом в полости реторты так же, как и в генераторе и доменной печи царствует атмосфера восстановительных газов. Первым следствием этого положения является горение углерода в окись углерода, а не в угольную кислоту. Угольная кислота может появиться в газах реторты только в некоторых исключительных условиях.

Тепловой эффект реакций бессемерования

В кислом конвертере имеют место следующие реакции окисления составных частей ванны¹ (см. табл. I на стр. 17).

Для того чтобы выяснить себе истинную термичность этих реакций и роль этой термичности в процессе бессемерования, мы должны считаться со следующими обстоятельствами: теплота реакций должна прежде всего нагреть продукты горения горящих в холодном воздухе элементов до температуры ванны.

¹ Цифры взяты у М. А. Павлова, Ж. Р. М. О., 1911 г. 428 (см. Приложение).

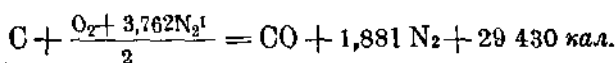
ТАБЛИЦА I

Реакции	На 1 кг окиляюще- го веще- ства	На 1 кг употреблен- ного кисло- рода
$Fe + O = FeO + 66\,713 \text{ кал}$	1 191,3 кал	4 169,5 кал
$Mn + O = MnO + 90\,780 \text{ "}$	1 650,0 "	5 672,5 "
$Si + O_2 = SiO_2 + 196\,420 \text{ "}$	7 015,0 "	6 138,0 "
$C + O_2 = CO_2 + 97\,650 \text{ "}$	8 137,4 "	3 051,6 "
$C + O = CO + 29\,430 \text{ "}$	2 452,4 "	1 394,4 "

Если после этого для нагревания ванны останется избыток тепла, то он пойдет на подъем температуры ванны или на покрытие таких расходов, как лученспус ание, нагревание стенок конвертора, расплавление заброшенных в реторту рельсовых концов и пр.

Если тепла реакций нехватает для сообщения продуктам горения температуры ванны, то недостающее тепло будет заимствовано из ванны. Фактически ванна будет такой реакцией остуживаться, хотя сама по себе реакция идет с выделением тепла.

Для иллюстрации сказанного берем реакцию горения углерода в окись углерода:



Допустим, что эта реакция идет в ванне с температурой 1 200°.

Очевидно, что продукты горения, состоящие из 1 мол. объема окиси углерода и 1,881 мол. объема азота, должны быть нагреты до 1200°.

На нагрев 2,881 кг-мол CO и N₂ при 1 200° по табл. Д (см. Приложение) будет затрачено

$$8\,670 \text{ кал} \cdot 2,881 = 24\,978 \text{ кал.}$$

На покрытие этого расхода пойдет часть теплоты реакции окисления углерода + физическая теплота самого углерода.

Углерод ванны при 1 200° содержит тепла:

$$0,378 \cdot 12 \cdot 1\,200 = 5\,414 \text{ кал}^2$$

реакция дает:

$$29\,430 \text{ кал;}$$

на нагрев ванны остается:

$$(29\,430 + 5\,414) - 24\,978 = 9\,866 \text{ кал.}$$

¹ Объемный состав воздуха: (O₂ + 3,762 N₂)

² М. А. Павлов, Теплосемкости твердых, жидких и газообразных тел см. Приложение I А).

³ Грум-Гржимайло. Производство стали.

1305498

0027891011

или на единицу реагирующего кислорода:

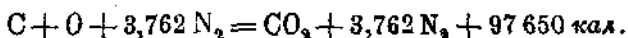
$$+ 9866 : 16 = + 616,6 \text{ кал.}$$

Сравнивая количество тепла, которое горение в окись углерода дает ванне, с полной теплотворной способностью углерода на единицу употребляемого кислорода (табл. I), находим громадную разницу: вместо 1839,4 кал всего 616,6 кал при температуре ванны в 1200°.

Если сделать подсчет для горения углерода в окись углерода при различных температурах, то получим табл. II.

Из этой таблицы следует, что горение углерода в окись углерода дает ванне тем меньше тепла, чем выше температура ванны; при температуре около 1770° реакция эта идет в нуль, при температурах высших она студит ванну.

Если мы сделаем тот же расчет для реакции горения в углекислоту, то получим следующее:



При температуре 1200° на нагрев 1 ки-мол CO_2 согласно табл. Д будет израсходовано тепла:

$$13950 \text{ кал}$$

и на 3,762 ки-мол азота

$$8670 \cdot 3,762 = 32617 \text{ кал,}$$

а всего:

$$13950 + 32617 = 46567 \text{ кал.}$$

Углерод содержит при 1200°:

$$0,376 \cdot 12 \cdot 1200 = 5414 \text{ кал,}$$

реакция дает:

$$97650 \text{ кал;}$$

на нагрев ванны, следовательно, бастается:

$$(97650 + 5414) - 46567 = 56497 \text{ кал.}$$

или на 1 ки O_2 :

$$56497 : 32 = + 1766 \text{ кал.}$$

Вычисляя количество тепла, которое дает реакция горения C в CO_2 на нагрев ванны при различных температурах, получим табл. III.

При получении стали температура ванны повышается в пределах 1100—1600°. Как видно из сопоставления этих таблиц, углерод, горящий в окись углерода, является очень плохим топливом для реторты, чего нельзя сказать об углероде, горящем в угольную кислоту.

При бессемеровании мы имеем обыкновенно случаи, когда углерод горит в смесь окиси углерода и углекислоты.

ТАБЛИЦА II

Горение углерода в окисл углерода

Температура ванны	Расход на нагрев продук- тов горения кал	Реакция даст кал	Углерод содержит кал	Приход тепла кал	Избыток тепла на нагрев ванны кал	
					На 16 л O ₂	На 1 л O ₂
1100°	22 760		4 884	34 314	+ 11 554	+ 722
1200°	24 978		5 414	34 844	+ 9 866	+ 616,6
1300°	27 225		5 959	35 389	+ 8 164	+ 510
1400°	29 501		6 518	35 948	+ 6 447	+ 403
1500°	31 806	29 430	7 092	36 522	+ 4 716	+ 295
1600°	34 140		7 680	37 110	+ 2 970	+ 186
1700°	36 502		8 281	37 712	+ 1 210	+ 76
1800°	38 865		8 899	38 323	— 586	— 36,5
1900°	41 265		9 530	38 960	— 2 325	— 145

ТАБЛИЦА III
Горение углерода в углекислоте

Температура ванны	Расход на нагрев продук- тов горения кал	Реакция даст кал	Углерод содержит кал	Приход тепла кал	Избыток тепла на нагрев ванны кал	
					На 32 кг O ₂	На 1 кг O ₂
1100°	42 350		4 884	102 534	+ 60 184	+ 1 881
1200°	46 566		5 414	103 064	+ 56 498	+ 1 766
1300°	50 831		5 959	103 609	+ 52 778	+ 1 649
1400°	55 123		6 518	104 168	+ 49 045	+ 1 532
1500°	59 472	97 650	7 092	104 742	+ 45 270	+ 1 415
1600°	63 850		7 680	105 330	+ 41 480	+ 1 296
2000°	81 840		10 176	107 826	+ 25 986	+ 812
2500°	105 122		13 620	111 270	+ 6 146	+ 192
3000°	129 188		17 424	115 074	- 14 114	- 441

Первый пример: в конце операции зав. Långshyttan, когда температуру ванны можно принять около 1500° , кислород сжигающий углерод, распределяется между окисью углерода и углекислотой так:

$$\text{O}_{\text{CO}} - 75\%, \text{ и } \text{O}_{\text{CO}_2} - 25\%.$$

Спрашивается, в какой мере такое горение углерода греет ванну?

На основании табл. II и III имеем, что в этом случае 1 кг кислорода дает ванне:

$$(+295) \cdot 0,75 + 1415 \cdot 0,25 = +221 + 354 = +575 \text{ кал},$$

т. е. горение углерода будет все-таки нагревать ванну или по крайней мере вознаградит потери на лучеиспускание.

Второй пример: при конце операции зав. Vestanfors кислород воздуха распределяется так:

$$\text{O}_{\text{CO}} - 5\%; \text{ O}_{\text{CO}_2} - 95\%.$$

Температуру примем тоже 1500° .

На основании табл. II и III найдем, что:

$$(+295) \cdot 0,95 + 1415 \cdot 0,05 = +280 + 71 = +351 \text{ кал},$$

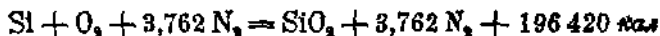
т. е. при таком распределении кислорода горение углерода мало греет ванну.

Итак, термичность горения углерода в бессемеровском конвертере есть величина переменная; в начале операции, когда температура ванны около 1200° и весь углерод горит в углекислоту, реакция горения углерода энергично нагревает ванну, причем на единицу веса кислорода на нагрев ванны выделяется $+1766$ кал; в конце операции, когда температура ванны поднимается до 1600° , а углерод горит почти в чистую окись углерода, горение углерода почти не греет ванны и на 1 кг кислорода выделяется $+186$ кал тепла.

Анализ газов бессемеровской реторты дает возможность для каждого момента вычислить термичность реакции горения углерода и на основании термичности горения сделать чрезвычайно интересные выводы.

Вычисление теплового эффекта горения других элементов ванны и значения их как нагревателей ванны затрудняется недостаточными сведениями нашими в вопросе теплоемкостей продуктов окисления Fe, Si и Mn. Однако так как тепловой эффект этих реакций очень велик и роль окисления этих элементов как очень энергичных нагревателей ванны неизменна, то мы можем обойтись и без недостающих нам теплоемкостей, употребляя приближенный метод расчета.

Возьмем реакцию горения



в ванне, нагретой до 1200° . Здесь в первой части уравнения Si нагрет до 1200° , воздух при 0° ; во второй части уравнения SiO_2 нагрет до 1200° , азот до 1200° . Если сделать допущение, что теплота, заключающаяся в SiO_2 при 1200° , равна теплоте кремния Si + теплота кислорода при 1200° , то количество тепла, израсходованное на нагревание продуктов реакции, будет равно теплоте воздуха, нагретого до температуры ванны, т. е. 1200° .

Исходя из такого допущения, легко вычислить количество тепла, которое уступается при этой реакции ванне.

Чтобы нагреть 4,762 кг-мол воздуха до 1200° нужно тепла (см. табл. Д Приложения):

$$8720 \cdot 4762 = 41525 \text{ кал.}$$

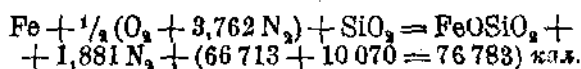
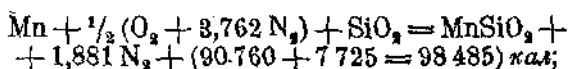
Остается тепла для передачи ванне:

$$196420 - 41525 = 154895 \text{ кал.}$$

или на 1 кг кислорода:

$$154895 : 32 = 4840 \text{ кал.}$$

При расчете таким же способом теплоты, которая будет сообщена ванне при окислении Mn Fe, к этой теплоте надо будет прибавить теплоту образования бисиликата этих окислов; таким образом реакции эти¹ могут быть написаны так:



Теплоту образования бисиликата можно прибавлять и к теплоте окисления Si и к теплоте окисления Fe и Mn. Последнее я считаю для кислого процесса правильным на том основании, что образовавшаяся FeO и MnO всегда найдет в реторте кремнезем футеровки для образования бисиликата. И действительно, боссемеровский шлак никогда не бывает основнее бисиликата. Напротив того, он чрезвычайно часто, при горячих операциях, бывает кислее даже трисиликата, что свидетельствует о том, что получающийся от окисления кремния кремнезем не связывается с металлическими окислами, а просто растворяется в шлаке.

Таким образом на 1 кг окисляющего Fe и Mn кислорода получим, при 1200° на нагрев ванны, для Mn:

$$8720 \cdot \frac{1}{2} 4762 = 20762 \text{ кал.}$$

$$98485 - 20762 = 77723 \text{ кал.}$$

$$77723 : 16 = 4858 \text{ кал.}$$

¹ См. Приложение I.A.

для Fe:

$$76\,788 - 20\,762 = 56\,021 \text{ кал.}$$

$$56\,021 : 16 = 3\,501 \text{ кал.}$$

Вычисляя таким образом количество тепла, получаемого вана-
дой от окисления примесей чугуна при различных температу-
рах, получим на 1 % кислорода следующие количества тепла.

Таблица IV.

Реакции	1200°	1300°	1400°	1500°	1600°
Si + O ₂ + 3,762 N ₂	4 840	4 723	4 605	4 486	4 364
Mn + (O + 1,881 N ₂) + SiO ₂	4 858	4 740	4 623	4 504	4 381
Fe + (O + 1,881 N ₂) + SiO ₂	3 501	3 384	3 266	3 147	3 025
Fe + O + 1,881 N ₂	2 872	2 754	2 637	2 518	2 396
C + O ₂ + 3,762 N ₂	1 766	1 649	1 533	1 415	1 296
C + O + 1,881 N ₂	617	510	403	295	186

Эта таблица удобна для выяснения порядка реакций окисле-
ния чугуна. Для того же, чтобы составить себе представление
о характере примесей чугуна как топлива реторты, пере-
числим ее на единицу окисляющегося вещества, а для того по-
множим числа реакции Si на $\frac{23}{28}$, Mn—на $\frac{16}{55}$ и т. д. Тогда
на 1 % примесей (Si, Mn, Fe, C) получим калорий:

Таблица V.

Реакции	1200°	1300°	1400°	1500°	1600°
Si + O ₂ + 3,762 N ₂	5 531	5 398	5 263	5 127	4 987
Mn + O + 1,881 N ₂ + SiO ₂	1 413	1 379	1 345	1 310	1 275
Fe + O + 1,881 N ₂ + SiO ₂	1 000	967	933	899	864
Fe + O + 1,881 N ₂	821	787	753	719	684
C + O ₂ + 3,762 N ₂	4 708	4 398	4 087	3 773	3 457
C + O + 1,881 N ₂	822	680	537	393	248

Отсюда мы видим, что в кислом процессе главным топливом
остается кремний, углерод же, горящий в CO, является элемен-
том, мало греющим ванну.

Зная количество тепла, которое дает ванне окисление состав-
ных частей чугуна, можно себе составить приблизительное по-
нятие о нагревании ванны горением одного процента примесей
чугуна; для этого можно воспользоваться выражением:

$$Q = Pct + (p_1 + p_2) C_n t$$

или

$$t = \frac{Q}{Pc + (p_1 + p_2) C_k},$$

где

 Q — количество выделенного тепла, P — вес металла, c — теплоемкость металла, t — число градусов, на которое поднимается температура ванны, p_1 и p_2 — веса активного слоя футеровки реторты и вес шлака, C_k — теплоемкость их при температуре ванны t° .

Для приближительного расчета примем:

$$P = 100 \text{ кг}, \text{ т. е. } 100\%,$$

$$p_1 = 10 \text{ кг},$$

$$p_2 = 8 \text{ кг},$$

теплоемкость жидкого чугуна можно принять равной 0,25; теплоемкость футеровки и кислого шлака при температуре t° равна:

$$C_k = 0,175 + 2 \cdot 0,00007 t,$$

что даст:

$$C_{1100} = 0,330; C_{1200} = 0,340;$$

$$C_{1300} = 0,355; C_{1400} = 0,370;$$

$$C_{1500} = 0,385; C_{1600} = 0,400.$$

Вставив эти величины, найдем нижеследующие выражения для подъема температуры:

$$t_{1100} = \frac{Q}{0,25 \cdot 100 + 18 \cdot 0,33} = \frac{Q}{30,94};$$

$$t_{1200} = \frac{Q}{1,12}; \quad t_{1300} = \frac{Q}{31,39};$$

$$t_{1400} = \frac{Q}{31,66}; \quad t_{1500} = \frac{Q}{31,92};$$

$$t_{1600} = \frac{Q}{32,20}.$$

Подставляя вместо Q количество тепла, пошедшего на подъем температуры ванны, из табл. V, получим приближительный подъем температуры ванны при сжигании 1% примесей.

1 P в действительности должно быть уменьшено на величину угара.

2 По средним данным из практики.

3 В среднем из формул VII и X (см. Приложение IV).

ТАВЛИЦА VI.

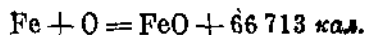
Реакция	Подъем t° ванны при				
	1200°	1300°	1400°	1500°	1600°
$\text{Si} + \text{O}_2 + 3,762 \text{ N}_2$	178	172	166	161	155
$\text{Mn} + \text{O} + 1,881 \text{ N}_2 + \text{SiO}_2$	45	44	42	41	40
$\text{P}_2 + \text{O} + 1,881 \text{ N}_2 + \text{SiO}_2$	32	31	29	28	27
$\text{Fe} + \text{O} + 1,881 \text{ N}_2$	26	25	24	23	21
$\text{C} + \text{O}_2 + 3,762 \text{ N}_2$	151	140	129	118	108
$\text{C} + \text{O} + 1,881 \text{ N}_2$	25	21,5	17	12,5	7,5

Порядок горения примесей

Горение железа как первичная реакция. Чугун, подвергающийся бесемерованию, состоит в среднем из следующих составных частей, в процентах по весу:

железа	92 - 95
углерода	3,5 - 4,5
кремния	1 - 2,5
марганца	0,5 - 2,5

Подавляющая составная часть чугуна есть железо, а потому ясно, что по закону масс продуваемый через слой чугуна воздух прежде всего соединится с железом по реакции:



Тепла, выделяемого этой реакцией, с избытком хватит для нагревания продуктов реакции и останется на нагревание ванны, в зависимости от температуры ванны, от 2872 до 2396 кал на весовую единицу кислорода (табл. IV). Получившаяся по реакции закись железа растворима в железе, что обуславливает возможность передачи ею своего кислорода другим составным частям чугуна. Если бы закись железа не растворялась в железе, то, очевидно, бесемерование было бы невозможно, потому что реакции горения примесей должны идти в конвертере с такой быстротой, которая возможна только при взаимодействии жидких растворов.

Таким образом для осуществления бесемерования необходима прежде всего наличие энергичного горения железа в закись его. А эта реакция ($\text{Fe} + \text{O} = \text{FeO}$) известна нам только в направлении окисления железа. Обратная реакция разложения закиси железа на железо и кислород нам неизвестна. Отсюда следует, что реакция окисления железа должна идти охотно при всех температурах до самых высоких включительно.

Что железо при всех температурах легко окисляется, убеждает нас и повседневный опыт. При низких температурах оно

ржавеет, образуя водную окись, при температурах более высоких оно покрывается слоем окалина¹. Расплавленное железо и чугун окисляются очень быстро однако не всегда с той быстротой, которая требуется при продувке.

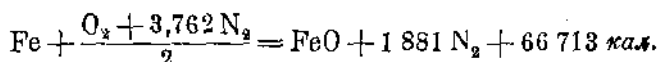
Мы видели, что приблизительный подсчет дает для времени реакции кислорода на ванну сотые доли секунды. Это такое малое время, и неудивительно, что не всегда весь кислород воздуха успевает поглотиться ванной, и нередко случаи, когда мы находим свободный кислород в газах конвертора.

Из сказанного ясно, почему для начала бесемерования требуется такая начальная температура чугуна, при которой скорость реакции окисления железа была бы достаточно велика. При малой скорости реакции через ванну будет проходить неutilизированный воздух, который, нагреваясь за счет тепла ванны, может в такой мере уменьшить теплоту, получаемую от горения железа, что ванна будет охлаждаться. Железо будет гореть, температура же ванны конвертора не поднимется, и чугун в конце концов застынет, не зажегшись.

При первых опытах бесемерования такие случаи наблюдались нередко².

Подсчитаем, при какой степени утилизации воздуха железо будет окисляться без подъема температуры ванны.

По реакции:



56 кг железа соединяются с 16 кг кислорода воздуха и выделяют 66 713 кал.

Это тепло должно нагреть до температуры ванны, допустим только до 1100°, продукты реакции и избыток воздуха.

Попрежнему делаем допущение, что теплота, переданная продуктам реакции, равняется той доле, которую надо затратить на подогрев воздуха до температуры ванны, употребленного для реакции. Таким образом вся теплота реакции, по условиям заданной, пойдет на нагрев, во-первых,

$$\frac{1 + 3,762}{2} = 2,381 \text{ кг-мол}$$

воздуха, употребленного для окисления, и, во-вторых, избыточного воздуха. На нагрев 1 кг-мол воздуха до 1100° затрачивается 7 940 кал (Прилож. I, Д), а потому всего теплотой реакции может быть нагрето до 1100°

$$66713 : 7940 = 8,402 \text{ кг-мол}$$

воздуха.

¹ Даже слабое нагревание полированных железных предметов вызывает на поверхности пеллежалости Fe₃O₄.

² Отчет по опытам над выделкой стали и железа по способу Бессемера, произведенным на Воткинском заводе в 1866—1867 г. Г. И. Иосса, «Горн. Журн.» 1870, III, стр. 409.

Полезно утилизировано воздуха:

2,381 кг-мол,

Избыточного воздуха будет:

8,402 — 2,381 = 6,021 кг-мол

или:

$(6,021 : 8,402) \times 100 = 72\%$

всего дутья.

Итак если $\frac{3}{4}$ дутья проходит ванну, не утилизируясь, то операция зажечься не может. Железо будет гореть, а ванна, вследствие лучеиспускания, — остынуть, и операция не зажжется.

Такие случаи в Воткинском заводе описывает горн. инж. Иосса в своей работе.

Обыкновенно в заводах избегают вливать в реторту стылый чугун, однако тем не менее свободный кислород в анализах первых проб бессемеровских газов наблюдается довольно часто.

В 1879 году А. Тамм исследовал бессемеровский процесс четырех шведских заводов¹. В первой пробе завода Långshyttan мы имеем 8,68% O_2 , завода Nykrorra — 16,1%, Bångbro — 9,43%, и только в заводе Vestanfors — 0,65% (см. табл. VII).

Вычислим, какое количество кислорода вднутого воздуха не утилизировалось в данном случае.

В первой пробе завода Långshyttan:

O_2 — 8,65%	по весу.
CO_2 — 3,86%	
N_2 — 87,96%	

С 87,96% азота в реторту введено кислорода²:

$87,96 \cdot 0,3009 = 26,47\%$.

Осталось неутилизированным кислорода воздуха:

$(8,68 : 26,47) \cdot 100 = 32,79\%$.

Произведя такой же подсчет для первой пробы газов заводов Nykrorra, Bångbro и Vestanfors, найдем неутилизированного кислорода соответственно 66,12%, 36,19%, и 2,46%.

Присутствие свободного кислорода в первой пробе газов отнюдь не есть характерная черта только шведского бессемерования. Оно может быть вызвано искусственно в любом заводе, при каких угодно чугунах и каком угодно устройстве реторты.

Подсчитаем количество тепла, уносимое неутилизируемым воздухом в случае продувки химически горячих чугунов. Сделаем расчет для плавки зав. Nykrorra, имеющей 66,12% свободного кислорода по весу (табл. VII).

¹ Rhenwerth. 1885, Das Eisenhüttenwesen Schwedens, 104.

² Весовой состав сухого воздуха: кислорода 23,13% и азота 76,87% т. е. отношение весов кислорода к азоту 0,3009.

Название завода	Операция	Время продувки	№ пробы	Начало и конец взятия пробы	Весовой анализ				
					O ₂	CO ₂	CO	H ₂	N ₂
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Långshyttan	FA	5 м	1	1'—2'	8,68	3,6	н/опр.	н/опр.	87,96
	FE		1	1'45"—2'45"	0,66	12,62	4,97	0,04	81,71
	EA		2	2'15"—3'15"	0,66	12,35	23,95	0,04	68,66
	FA		1	2'30"—3'30"	6,68	10,15	24,58	0,03	65,24
	FE		2	3'15"—4'	0,66	6,91	26,01	0,04	67,04
	FA		2	3'40"—4'30"	0,68	5,84	26,10	0,02	67,36
	FE		3	4'15"—4'45"	0,22	6,46	25,07	0,04	68,21
	FA		3	4'40"—4'55"	0,22	7,20	25,26	0,04	67,28
Nykarleppa	A	7 м 25 с	1	1'—2'	16,10	3,18	н/опр.	н/опр.	80,92
	B		1	2'30"—3'30"	16,10	6,62	27,65	0,06	65,47
	A		2	3'15"—4'15"	16,10	7,93	16,31	0,02	75,74
	A		3	4'30"—5'30"	16,10	7,07	25,52	0,05	67,36
	B		2	4'30"—6'	16,10	4,51	27,92	0,07	67,50
	A		4	6'—7'	16,10	6,15	24,46	0,03	69,36
Bangbro		6 м 25 с	1	3'—1'35"	9,43	3,96	н/опр.	н/опр.	86,61
			2	2'50"—3'5"	1,43	10,09	22,40	0,05	88,48
			3	3'35"—4'25"	1,43	10,47	22,40	0,05	67,08
			4	4'50"—5'40"	1,43	7,51	26,63	0,04	65,82
			5	6'—6'20"	1,43	7,51	23,04	0,05	69,40
Vestnåfors		12 м 45 с	1	1'30"—2'30"	0,65	11,63	н/опр.	н/опр.	87,67
			2	3'15"—4'15"	0,65	7,37	13,78	0,06	78,79
			3	5'—6'	0,22	6,80	19,76	0,03	73,14
			4	6'30"—7'30"	0,22	4,9	25,20	0,07	69,54
			5	8'45"—9'45"	0,22	0,16	26,03	0,06	73,75
			6	10'11"—11'15"	0,22	1,10	25,48	0,08	73,74
			7	11'30"—12'30"	0,22	3,31	22,6	0,13	73,70

ТАБЛИЦА VIII

Условия работы бессемерования шведских заводов.

Название завода	Диаметр конвертера		С о п л а			Давление воздуха		Время операции	Садка		Получено стали ‰	Угар ‰
	У диз	В рас- паре	Чис- ло	Диам. мм	Пло- щадь мм ²	Макс.	Мин.		Чугу- на ‰	FeMn ‰		
Långshyttan	1 440		148	12	660	570	510	5'15"	2 552	17	2 232	13,1
Nyckroppa	1 114	1 485	91	15	580	840	450	6'30"	3 020	13	2 639	13,0
Bångbro	1 010	1 485	84	15	680	900	540	5'45"	2 554	21	2 037	10,6
Vestanförs	966		49	15	320	600	450	9'20"	2 679	—	2 316	13,6

ТАБЛИЦА IX

Состав ванны во время продувки.

Название завода	Время ван- ные пробы	М е т а л л			Ш л а к						К и с л о р о д		
		C	Si	Mn	FeO	MnO	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Långshyttan	Доменн. чуг. и шлак	3,94	1,14	0,64	0,90	0,58	6,75	32,07	12,90	46,50	12,19	6,07	24,80
	2'45"	4,20	0,04	0,12	34,72	13,95	0,24	2,60	0,78	48,76	11,70	0,36	26,00
	4'30"	1,10	0,03	0,12	21,08	15,48	0,30	3,25	0,98	59,82	9,22	0,46	31,90
	5'30"	0,05	0,01	0,06	35,82	12,29	0,21	2,35	0,72	48,48	11,48	0,34	25,80
Nyckroppa	Доменн. чуг. и шлак	4,35	0,88	1,15	0,7	2,14	22,18	21,79	5,83	47,16	15,75	2,72	25,15
	2'30"	4,10	0,10	0,15	13,5	29,76	0,23	0,42	2,58	53,26	9,92	1,06	28,40
	5'30"	1,00	0,05	0,15	9,5	23,70	0,28	0,60	3,90	62,34	7,74	1,82	33,25
	6'30"	0,08	0,04	0,08	30,60	21,39	0,21	0,38	2,14	44,52	11,81	1,00	23,74
Bångbro	Доменн. чуг. и шлак	4,00	1,02	1,83	1,80	5,44	10,88	27,29	3,86	50,20	13,76	1,80	26,77
	3'...	4,30	0,03	0,22	14,02	26,31	0,23	0,62	2,86	55,26	9,36	1,33	29,46
	4'45"	0,90	0,03	0,12	18,52	31,01	0,14	0,38	2,70	47,20	11,98	1,26	25,17
	5'45"	0,10	0,10	0,09	31,19	25,43	0,11	0,32	2,24	40,50	12,79	1,04	21,60
Vestanförs	Доменн. чуг. и шлак	4,22	1,06	5,12	0,70	11,16	18,37	19,10	4,36	46,72	15,47	2,03	24,92
	4'15"	4,20	0,43	3,26	4,20	46,38	0,54	1,26	3,08	45,87	11,96	1,44	24,46
	6'35"	1,30	0,12	0,85	6,20	52,26	0,29	0,70	2,49	39,07	13,49	1,16	20,84
	9'20"	0,55	0,07	0,43	9,45	48,92	0,46	1,00	2,94	37,63	13,58	1,37	20,07

Предположим, что кислород окисляет кремний и марганец. Каждый использованный m O_2 дает, как это видно из табл. IV:

$$(4858 + 4840) : 2 = 4849 \text{ кал.}$$

С 1 кг использованного O_2 проходит неиспользованным:

$$\frac{1 \cdot 66,12}{(100 - 66,12)} = 1,962$$

кислорода, что соответствует:

$$\frac{1,952 \cdot 100}{23,13} = 8,439 \text{ м}$$

воздуха, который, нагреваясь до 1200° , уносит тепла ¹:

$$\frac{7,267 \cdot 1200 \cdot 8,439}{28,96} = 2541 \text{ кал.}$$

что составляет:

$$\frac{2541 \cdot 100}{4849} = 52,4\%$$

всего получаемого ванной тепла; это тепло теряется ванной совершенно бесполезно.

Ясно, что операция может не важиться даже и при химически горячем чугуне, и указания на такие случаи встречаются в литературе.

Чтобы подтвердить это положение, мною в Нижней Салде было сделано три операции: для первой был взят жидкий доменный чугун прямо из домен; остальные две были сделаны из такого же чугуна, но перегретого в печах Сименса до температуры около 1350° .

Состав газов их² виден из табл. X. При бессемеровании чугуна прямо из домны (оп. № 2523), при температуре его около 1250° , в первой пробе определенно неутилизированного кислорода — 8,8%, во второй пробе — 2%, и в третьей — 0,8%. Через пять минут от начала задувки свободный кислород в газах исчезает.

В операции из подогретого до $1350 - 1400^\circ$ чугуна в первой пробе встречаются только следы свободного кислорода, исчезающие в первую же минуту бессемерования.

Из этих анализов очевидно, что если в реторту поступает недостаточно горячий чугун, то для полного поглощения кислорода ванной времени воздействия кислорода воздуха на металлы ванны оказывается мало, часть кислорода проходит через ванну, не вступив с ней в реакцию.

¹ Теплоемкость $22,4 \text{ м}^3$ или $28,96 \text{ м}^3$ воздуха $C_p^{1200} = 7,267$. (См. Приложение II, формула для воздуха).

² «Горн. Журн.» 1895, Март.

Анализ изов бессемирования

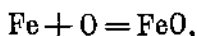
№ пробы	Время	Объемный анализ				Распределение 100 частей кислорода				
		O ₂	CO ₂	CO	N ₂ +H ₂	O ₂	CO ₂	CO	В ванну	Из ванны
4	6	8	7	8	9 10	11	12	13	14	15
Операция № 2523. Прямая из нагретого чугуна										
Начало в 9 час. 11 мин.										
1	9°12' — 9°13 1/2'	8,8	3,2	—	88,0	37,6	13,7	—	48,7	—
2	9°14 1/2' — 9°16 1/2'	2,0	9,0	3,6	85,4	8,8	39,8	7,9	43,7	—
3	9°18 1/2' — 9°17 1/2'	0,8	5,2	13,4	80,2	3,75	24,4	32,35	39,5	—
4	9°18 1/2' — 9°21'	—	2,2	22,0	75,8	—	10,91	51,5	34,59	—
5	9°21 1/2' — 9°24'	—	1,0	25,8	73,2	—	5,14	66,26	28,6	—
6	9°24 1/2' — 9°25 1/2'	0,4	1,8	26,0	69,8	—	9,70	75,4	14,9	—
7	9°26 1/2' — 9°28'	0,8	1,8	27,4	70,0	—	9,7	73,6	16,7	—
8	9°28 1/2' — 9°31 1/2'	0,2	2,0	25,6	72,2	—	10,42	66,63	22,93	—
Конец 9 час. 32 1/4 мин.; всего 21 1/4 мин.										
Операция № 2362 из перегретого чугуна										
Начало в 9 час. 50 мин.										
1	9°51' — 9°52'	0,2	4,8	—	95,0	—	19,0	—	81,0	—
2	9°52 1/2' — 9°53 1/2'	0,2	2,0	12,0	85,8	—	8,8	26,8	64,9	—
3	9°54' — 9°55'	—	1,2	18,8	80,0	—	5,6	44,2	50,2	—
4	9°55 1/2' — 9°56 1/2'	—	1,2	24,0	74,8	—	6,0	60,3	33,7	—
5	9°57 1/2' — 9°58 1/2'	—	1,0	25,0	74,0	—	5,1	63,5	31,4	—
6	9°59' — 10°	0,2	1,2	35,8	72,8	—	6,2	68,6	27,2	—
7	10°1 1/2' — 10°1 1/2'	—	1,2	19,0	79,8	—	5,7	44,8	49,5	—
8	10°2' — 10°3 1/2'	—	2,6	13,4	84,0	—	11,6	30,0	58,4	—
9	10°4' — 10°5 1/2'	0,2	1,4	17,8	80,8	—	6,6	41,0	52,5	—
Конец 10 час. 6 мин.; всего 16 мин.										
Операция № 2591 из перегретого чугуна										
Начало 3 час. 25 1/2 мин.										
1	3°27' — 3°28'	0,6	6,2	9,8	84	2,7	28	22,1	47,2	—
2	3°28 1/2' — 3°29 1/2'	—	4,2	17,8	78,0	—	20,3	42,9	36,8	—
3	3°30' — 3°31'	—	3,2	20,0	76,8	—	18,7	49	35,3	—
4	3°31 1/2' — 3°32 1/2'	—	1,8	22,8	75,6	—	8,0	56	35,0	—
5	3°33' — 3°33 1/2'	0,2	2,0	23,8	74,0	—	10,1	60,6	29,4	—
6	3°34' — 3°35'	—	1,0	26,0	73,0	—	5,0	67,0	28,0	—
7	3°35 1/2' — 3°36'	—	1,0	24,8	74,2	—	5,1	62,8	32,1	—
8	3°37' — 3°38 1/2'	—	1,0	22,0	77,0	—	4,9	63,7	41,4	—
9	3°39' — 3°43'	—	0,6	12,6	86,8	—	2,6	27,3	70,1	—
Конец 3 час. 43 1/2 мин.; всего 18 мин.										

Лист X

в Нижне-салдинском заводе.

Предполагаемая температура ванны	Горение углерода дает тепла в ккал на 1 кг O ₂	Процентное отношение O ₂ :CO ₂	Примечания
16	17	18	
1200 1200 1200 1300 1400 1400 1500 1500	1766 1574 1111 704 484 532 426 446	100% CO ₂ 18,7:83,3 57,0:43,0 83,0:17,0 92,8:7,2 88,8:11,9 88,3:11,7 86,5:13,5	Балло чугуна из домен № 1 4 т состава: Si—1,2% Mn—2,3% C—3,73% Прибавлено концов в реторту не было. Операция достаточно горячая. В первой пробе неиспользовано кислорода—37,6%.
1300 1300 1400 1400 1400 1400 1500 1500 1500	1649 705 527 505 485 490 422 607 448	100% CO ₂ 75:25 89:11 91:94 92,7:7,3 91,5:8,5 88,7:11,3 72,1:27,9 86,3:13,7	Чугун перегрет в печи Сименса. Шихта: дом. чугуна—2 650 кг штыкового — 500 кг рельс. конц. — 1 000 кг 4 150 кг Прибавлено в реторту рельсовых концов 450 кг Состав чугуна: Si—1,14%; Mn—2,4%; C—3,46%. Операция очень горячая.
1300 1300 1400 1400 1400 1400 1500 1500 1500	1136 874 678 561 566 482 385 385 396	45:55 68:32 75,7:24,3 86:14 85,6:14,4 93:7 92:8 92:8 91:9	Чугун перегрет в печи Сименса. Шихта: чугуна домен. № 1—2500 кг белого штык. — 1 150 кг скрапа — 500 кг 4 150 кг В реторту брошено рельсовых концов 470 кг. Состав чугуна: Si—1,17%; Mn—1,9%; C—3,7%. Операция очень горячая.

Повышение температуры влитого в реторту чугуна увеличивает скорость реакции.



а потому, в этом случае в газах оказываются только следы не поглощенного кислорода.

Ниже мы увидим, что затяжка первого периода бессемерования, вследствие низкой температуры вливаемого в реторту чугуна, есть явление чрезвычайно распространенное. Это — болезнь процесса, в которой сталевары разбираются очень мало, но на которую должно быть обращено самое серьезное внимание.

Мы всегда должны помнить два основных закона физической химии:

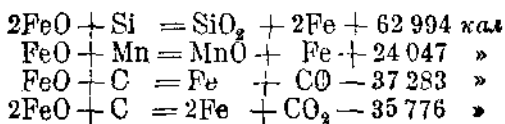
- 1) по закону масс в реторте прежде всего горит железо;
- 2) скорость горения железа, как и всякой реакции, есть функция температуры.

Время воздействия кислорода воздуха на чугун ничтожно, а потому в бессемеровском конвертере все реакции должны идти быстро, если же горение железа идет вяло, то кислород воздуха остается частью неиспользованным и избыток продуваемого воздуха может застудить ванну.

Вторичные реакции: горение кремния, марганца и углерода. Если температура влитого в реторту чугуна достаточна для более или менее полного усвоения кислорода дутья железом ванны, то результатом этой реакции является закись железа, растворяющаяся в чугуне.

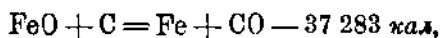
Из своих многочисленных исследований над растворимостью закиси железа в железе Ледебур¹ пришел к заключению, что в жидком железе может быть растворено до 1,1% FeO (что соответствует $\approx 0,25\%$ O₂). Однако такое количество закиси в железе может быть найдено только при отсутствии в железе элементов, могущих восстановить FeO, а именно: углерода, кремния, марганца и других восстановителей. В железе, в котором имеются примеси восстановителей, закись железа разлагается и может быть определена в заметных количествах только в том случае, если железо застыло ранее, чем подействовали восстановители. Поэтому из того факта, что обыкновенно в чугуне мы не находим закиси железа, или находим только следы ее, не следует, что закись железа не растворима в чугуне.

Реакции, разлагающие непрерывно образующуюся в ванне под воздействием на ванну дутья закись железа, суть следующие:



¹ Металлургия чугуна, железа и стали, ч. I, стр. 233.

В начале продувки температура ванны обыкновенно не очень высока, и эти реакции идут довольно вяло, благодаря чему в ванне устанавливается заметная концентрация растворенной закиси железа. Внешним образом это проявляется появлением бурых паров Fe_2O_3 в пламени реторты и, кроме того тотчас как только ванна начнет разогреваться, в реторте начинаются обильные всплески, которые мы имеем все основания считать за результат воздействия углерода на пересыщенный раствор закиси железа в железе, т. е. следствием реакции



которая, благодаря изменившимся температурным условиям, приобретает взрывной характер¹.

Итак при несколько холодном начале продувки мы получаем ванну, обогащенную закисью железа.

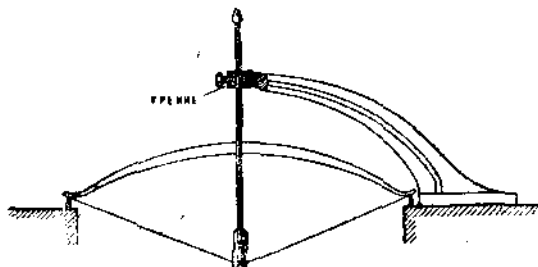
Напротив того, при горячем начале продувки, когда высокая температура ванны уменьшает химическое трение² вторичных реакций и тем увеличивает их скорость, ванна получается обедненная закисью железа.

В окончательном результате и в том и в другом случае скорость вторичных реакций должна идти в тем же первичной реакции горения железа в его закись. Разница в горячем и холодном ходе продува будет только в степени насыщенности ванны закисью железа. Выше мы видели, что вторичных реакций три. За счет закиси железа могут гореть кремний, марганец, углерод. Теперь является вопрос, которая из этих трех реакций получит развитие в данный момент? Очевидно, что из трех, возможных реакций пойдет та, которая дает надлежащую скорость разложения непрерывно образующейся закиси железа и создает наименьшую концентрацию закиси железа в ванне.

Отсюда следует, что в реторте само собой всегда устанавливается наименьшая концентрация раствора закиси железа в железе. Горит же во всякий данный момент та примесь чугуна,

¹ Всплески могут быть также следствием реакции закиси и окиси железа шлака или этих окислов, разболтанных в чугуна, и углерода последнего.

² Гау (Н. М. Нова) дает нижеследующее представление задерживающей роли химического трения. Система, в которой развитие реакций задерживается низкой температурой, подобна дуге с натянутой тетивой, спуск которой замедляется трением зажима, удерживающего стрелу. Подъем температуры уменьшает трение и делает возможным спуск тетивы, т. е. осуществление возможных реакций. Гау, Сплавы, стр. 262.



Фиг. 2. Дуга и тетива, иллюстрирующие во Нова химическое трение в реакциях.

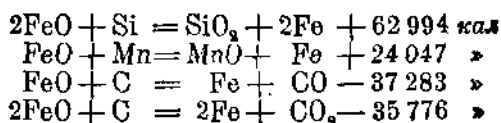
для окисления которой условия в этот момент наиболее благоприятны. Как только физические условия ванны меняются и делаются более благоприятными для горения другой примеси, эта последняя устанавливает более низкую концентрацию заиси железа и тем останавливает горение первой примеси. Возможен и другой случай, когда физические условия для горения первой примеси делаются неблагоприятными и горение ее замедляется. Происходит увеличение концентрации заиси железа в ванне, и тогда возможны два случая:

- 1) загорится та примесь, которая ранее гореть не могла;
- 2) будет продолжаться горение той же примеси, но при повышенной концентрации заиси железа в ванне.

Таким образом в конце концов всегда результатом продувки будет ванна с некоторой концентрацией заиси железа. Если условия для развития вторичных реакций были благоприятны, мы имеем ванну с очень слабой концентрацией заиси железа и получаем здоровую сталь. Если условия для развития вторичных реакций были неблагоприятны, мы получаем не раскисленную, горелую, нездоровую сталь.

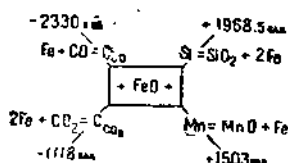
Итак вся суть металлургии стали заключается в познании условий благоприятного развития вторичных реакций, а цель всякого сталевара есть получение здоровой стали.

В кислом конвертере мы имеем четыре вторичных реакции, термичность коих, отнесенная к 0° , будет:



Когда эти реакции идут в ванне при $1200-1600^\circ$, то термичность их должна бы быть поправлена. Теплоемкости первых частей уравнений не равны теплоемкостям вторых частей уравнений, а потому в тепловой эффект их нужно бы ввести некоторую поправку. Однако сделать мы этого не можем, ибо не знаем теплоемкостей входящих в уравнения веществ при этих температурах, а ввиду малой величины этой поправкой можно пренебречь.

Сделав расчет на весовую единицу кислорода мы получим такое схематическое изображение этих реакций:



3. Схема вторичных реакций.

Схема эта указывает, что вторичные реакции распадаются на два типа.

1) Вторичные реакции с выделением тепла—экзотермичные. Это реакции правой стороны, горения кремния и марганца.

2) Вторичные реакции с поглощением тепла—эндотермичные. Это реакции левой стороны, горения углерода в окись углерода и в угольную кислоту.

Мы определили свою задачу в познании теории процесса бессемерования, как необходимость найти благоприятные условия для развития вторичных реакций. Теперь мы видим, что задача наша сводится к определению условий развития в конверторе реакций экзо- и эндотермических, т. е. к задаче чисто физико-химического характера, поэтому напомним, хотя бы в самом элементарном виде, закон «подвижного равновесия» Вант-Гоффа и Ле-Шателье.

Закон подвижного химического равновесия Вант-Гоффа и Ле-Шателье

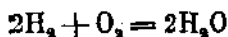
Будущие историки металлургии несомненно будут отмечать два момента в истории этой отрасли знания: конец восемнадцатого века, когда работы Лавуазье и его последователей создали химию, и конец девятнадцатого века, когда работами нескольких ученых с Вант-Гоффом и Ле-Шателье во главе была создана физическая химия.

После работ школы Лавуазье, хотя металлургия и получила объяснение некоторых реакций металлургических процессов, однако сущность процессов не поддавалась объяснению. Это настолько чувствовалось, что величайший металлург XIX века Грюнер (Grüner) в 1878 году начинает свою металлургию следующим афоризмом: «Металлургия есть искусство, имеющее своим предметом добывание и обработку металлов».

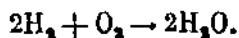
В настоящий момент мы уже не можем называть металлургию искусством. Приложение законов физической химии каждый день разъясняет нам причины явлений; область туманного и неизвестного с каждым днем делается все уже и уже, и близок час, когда в металлургии все будет просто и ясно, как во всех точных науках.

В изучении процессов добывания металлов закон подвижного химического равновесия играет исключительную роль.

По учению физической химии, все реакции обратимы. Например, возьмем самую простую реакцию;

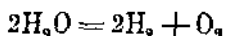


или



(1)

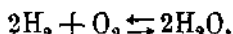
Вместе с тем известно, что при температуре 1000° начинается уже некоторая диссоциация воды, т. е.:



или



Соединяя эти два уравнения, мы получим такое выражение:

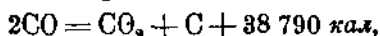


характеризующее незаконченность реакции горения водорода.

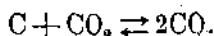
Прямые наблюдения над пламенем печей указывают нам на то, что, действительно, в пламени печи, работающей с теоретическим количеством воздуха, весьма нередко встретить одновременное присутствие в небольших количествах водорода, окиси углерода и кислорода. Дождь такое пламя представляет трудности; для этого надо заставить его пробыть в печи среди нагретых стенок сжигательной камеры продолжительное время, и все-таки последние следы окиси углерода и водорода исчезнут в ней только тогда, когда температура пламени будет ниже температуры начала диссоциации. Точно так же мы знаем, что в генераторах при высокой температуре идет реакция:



Но мы также хорошо знаем, что в верхней части доменной печи, под влиянием контакта с окислами железа, идет обратная реакция, так называемая реакция Белля:



причем на кусках руды выделяется сажистый углерод. В газопроводах генераторов, повидимому, под влиянием паров воды происходит иногда обильное выделение сажи по той же реакции. Таким образом эта реакция тоже может быть написана так:



При высоких температурах направление реакции соответствует верхней стрелке, при низкой температуре — нижней стрелке. Но этого мало: оказывается, что каждой температуре соответствует совершенно определенное соотношение между CO_2 и CO , когда эта система CO_2 и CO и C приходит в равновесие:

Будуар (Boudouard) ¹ дает такие цифры для равновесия чистой CO_2 и CO и C при обыкновенном давлении:

Температура	Объемные % CO	Объемные % CO ₂
400°	1	99
500°	5	95
600°	23	77
700°	58	42
800°	90	10
900°	97	3
1000°	99,3	0,7

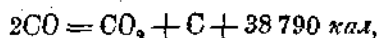
¹ Le-Chatelier. Introduction à l'étude de la métallurgie, стр. 82.

Итак, если мы имеем установившееся равновесие системы C , CO и CO_2 , например, при 700° , и начнем повышать температуру, скажем, до 800° , то само собой разумеется, мы вызовем реакцию образования окиси углерода:



т. е. реакцию с поглощением тепла, которая пойдет до тех пор, пока в смеси не окажется окиси углерода 90%, вместо бывших 58%.

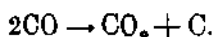
Напротив, если бы мы стали охлаждать равновесную систему (58% CO + 42% CO_2) с 700 до 600° , то вызвали бы реакцию с выделением тепла:



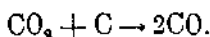
которая остановилась бы тогда, когда объем окиси углерода достиг бы 23% объема смеси.

Итак повышение температуры равновесной системы вызывает реакции с поглощением тепла (эндотермические); понижение температуры системы — реакции с выделением тепла (экзотермические).

В системе, находящейся в равновесии при определенных физических условиях, существует определенное соотношение составляющих ее компонентов. Возьмем тот же пример: при 600° и атмосферном давлении равновесная смесь CO_2 и CO будет состоять из 23% CO + 77% CO_2 . Увеличим в этой смеси содержание окиси углерода или ее концентрацию. Очевидно, мы вызовем реакцию разложения окиси углерода по реакции

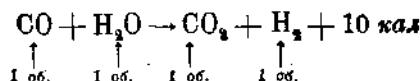


Увеличив концентрацию в равновесной системе CO_2 , мы вызовем реакцию обращения ее в окись углерода

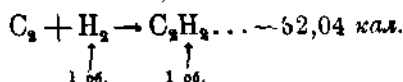


Итак изменение концентрации компонента системы, бывшей в равновесии, вызывает в системе реакции обратного знака, восстанавливающие нарушенное равновесие.

Некоторые реакции идут без изменения объема газовой фазы, например:

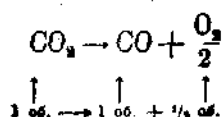


или реакция получения ацетилена



На равновесие таких систем изменение давления не влияет.

Другие реакции, например реакция разложения угольной кислоты



идет с изменением объема, откуда следует, что реакция диссоциации угольной кислоты должна зависеть от давления, и это видно из нижеследующей таблицы.

Таблица XI

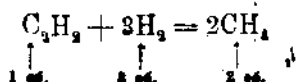
Температура	Давление в атмосферах			
	0,001	0,1	1	10
1 000°	0,007	0,0013	0,0006	0,0003
1 500°	0,070	0,017	0,008	0,004
2 000°	0,400	0,070	0,040	0,030
2 500°	0,940	0,600	0,190	0,090

При одной и той же температуре, но с увеличением давления, диссоциация угольной кислоты уменьшается. Интересный пример представляет диссоциация угольной кислоты при взрыве нитроглицерина.

Температура взрыва близка к 3 000°, давление несколько десятков тысяч атмосфер. При обыкновенном давлении и 3 000° диссоциация равна, примерно, 30%, но повышенное давление уменьшает ее до 1%, что соответствует диссоциации при 1 500° и обыкновенном давлении, и полезная роль диссоциации при взрыве ничтожна.

Столь же интересную иллюстрацию зависимости направления реакций от давления представляет взрыв пикриновой кислоты; при взрыве в обширном сосуде и получаемом невысоком давлении продуктов взрыва получается ацетилен; при взрыве в тесном пространстве и повышенном давлении получается метан.

Объяснение просто: ацетилен, соединяясь с водородом, дает метан.

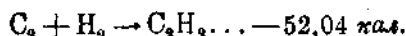


причем происходит уменьшение объема в два раза. Повышение давления взрыва пикриновой кислоты способствует этой реакции, так как она уменьшает давление, т. е. есть реакция обратного знака.

Итак, если в системе могут происходить реакции с измене-

нием объема, то изменение давления вызывает реакции обратного знака.

Некоторые соединения, взрывчатые при обыкновенной температуре, оказываются прочными при температуре вольтовой дуги и в ней даже образуются. Примером может служить образование ацетилена при температуре вольтовой дуги $3000^{\circ} - 4000^{\circ}$ по реакции:



Если полученный ацетилен охладить медленно, то он разложится на составляющие его углерод и водород и выделится $+52,04 \text{ кал.}$ Чтобы воспрепятствовать этому распаду ацетилена, надо быстро охладить его до обыкновенной температуры. Таким образом возбужденное химическое трение реакции распада сохраняет нам это тело в неустойчивом равновесии.

Прочность ацетилена при температуре вольтовой дуги объясняется, конечно, только тем обстоятельством, что реакция его образования очень эндотермична. Нагрев системы ($C_2 + H_2$) до температуры вольтовой дуги способствует этой реакции, поглощающей $52,04 \text{ кал.}$ и сопротивляется распаду получившегося ацетилена, который выделил бы эти $52,04 \text{ кал.}$

Закон подвижного равновесия Ле-Шателье — Вант-Гоффа формулируется так:

В химической равновесной системе, при изменении одного из факторов обуславливающих равновесие, возникают превращения с таким эффектом, что если бы они возникли самостоятельно, то вызвали бы изменение этого фактора в обратном направлении¹.

Применение закона подвижного химического равновесия к бессемерованию

Прежде чем применять к производству стали законы равновесия, надо доказать, что в бессемеровской и мартеновской ваннах, а также в электрической печи и тигле мы имеем случай равновесного состояния.

Стальная ванна состоит из двух слоев: металла и шлака. Металл представляет раствор в железе углерода, кремния, марганца, фосфора, серы и других менее обыкновенных примесей, с одной стороны, и закиси железа — с другой. В ванне могут идти различные реакции окисления за счет кислорода закиси железа; однако вседневный опыт указывает нам, что реакции эти не всегда имеют место. Например проба металла указывает на краснотоккость металла, вследствие присутствия неразложившейся закиси железа. Иногда простого остуживания ванны в этом случае достаточно, чтобы сделать металл не краснотокким, т. е. вызвать реакцию между имеющейся в ванне закисью железа и

¹ Leon Gaillot, Les méthodes d'études des alliages métalliques, 1928.

кремнием, марганцем и фосфором. Другим примером может служить прибавка раскислителей, которая имеет целью увеличить концентрацию примесей и дать термический толчок реакциям разложения закиси железа, находящейся в стали в равновесии с примесями.

Вседневной опыт учит нас, что качества стали как материала очень часто не характеризуются анализами стали. Сталь одного и того же химического состава может быть или великолепным материалом, или краснотомкой, годной только для перешлаковки («дирая» сталь).

Все вышесказанное, а также нижеследующие примеры убеждают нас, что закись железа и прочие примеси в стальной ванне находятся в состоянии подвижного равновесия и к ней применимы его законы.

Нам очень трудно судить, в каком состоянии находятся составные части шлака. С одной стороны, в застывших шлаках мы находим совершенно определенные минералы, которые нетрудно выкристаллизовать. Явления, происходящие в шлаке томасовской реторты, полученном при недостатке извести, указывают нам на то, что в основных шлаках растворены определенные минеральные виды. Так например получающийся с громадным выделением тепла $(\text{CaO})_2\text{P}_2\text{O}_5$, образованием которого обусловливается магическое действие на пенистый шлак прибавляемой холодной извести. С другой стороны, явления твердения доменных шлаков, выпущенных в воду (гранулированных), и явления твердения пуцолан убеждают нас в том, что молекулярное строение жидких и выкристаллизовавшихся шлаков существенно различно, а потому мы не можем утверждать, что при изменении температурных условий нет перегруппировки окислов и оснований в другие возможные комбинации. За исключением $(\text{CaO})_2\text{P}_2\text{O}_5$, все слои, входящие в состав шлаков, образуются с небольшим тепловым эффектом, и потому явления перегруппировок оснований и окислов в шлаках если и существуют, то без значительного влияния на ванну.

Зато существенна реакция кислорода воздуха печных газов на соли закиси железа и марганца шлака. Кислород воздуха разлагает эти соли закиси Fe и Mn в магнитные окиси, растворяющиеся в шлаке и действующие на примеси ванны. Между количествами окислов, растворенных в шлаке, и количеством примесей в ванне устанавливается в зависимости от температуры равновесие, которое, благодаря выделению газообразной окиси углерода, иногда бывает чрезвычайно легко наблюдать.

Приведу несколько примеров.

1) Имеем мартеновскую ванну, которая кипит в данный момент с определенной энергией, выделяя на 1 квадратный метр своей поверхности определенное количество пузырьков CO в секунду. Опустим в ванну холодную крышку. Так как крышка покрыта окалиной, то естественно, что ванна закипит, но прожигая, она уничтожит всю FeO и успокоится. Теперь уже при-

существование кришки среди металлической ванны не вызывает энергичного кипения. Начнем двигать кришкой, т. е. начнем мешать металл. Ванна ответит на это энергичным кипением. Почему? Потому что мы, смешивая металл, нарушим целый ряд местных равновесий: равновесие поверхности металла и соприкасающейся поверхности шлака, поверхностей металла выше и глубже лежащих слоев. Вынем кришку, и через некоторое время кипение примет прежний характер.

2) Допустим, что перед выпуском, из мартеновской ванны мы введением успокоителей добились прекращения кипения ванны. Выпустим ванну в ковш. В ковше ванна вновь начнет энергично кипеть. Причина ясна: мы установили ряд местных равновесий между шлаком и поверхностью металла. Выпустив металл и шлак в ковш, мы получили смесь глубинного металла и поверхностного, которая оказалась не в равновесии со смесью шлака.

3) В горло бессемеровской реторты во время первого периода продувки я бросал куски руды; на каждый брошенный кусок руды реторта отвечала всплеском, т. е. обильным выделением CO вследствие реакции обогащенного окислами железа шлака на углерод металла.

4) Кончив операцию, реторту кладут на спину. Кипение металла и шлака скоро успокаивается. В горло реторты вливают зеркальный чугуи или бросают штыки чугуна. Из горла реторты вылетает сталь, выбрасываемая обильно выделяющейся окисью углерода. Обуглероженный металл оказывается не в равновесии со шлаком.

5) Когда кипение в реторте прекратится, металл и шлак выливают в ковш. В ковше кипение вновь возникает. Металл, бывший в горле реторты, более углеродистый смешивается с металлом полости реторты и оказывается не в равновесии со шлаком полости реторты.

6) При раскислении металла в ковше бывают взрывы вследствие резкого нарушения температурных условий и состава ванны.

7) При рудном процессе в мартеновскую печь подкидывают руду. Каждая лопатка руды сопровождается усилением кипения. Этих примеров достаточно, чтобы убедиться, что ванна и шлак находятся все время в полном равновесии. Равновесие это нами все время нарушается вследствие изменения состава ванны, изменения ее температурных условий, введения различных реактивов (кислород воздуха, руда, флюс, скрап, чугуи), и постоянно само собой восстанавливается, следуя принципу Ле-Шателье. Таким образом ванна все время живет, и для того, чтобы понимать принципы этой жизни, надо видеть эту жизнь, чтобы учитывать факторы, благоприятствующие получению здорового металла, и факторы, способствующие насыщению металла окислами железа, препятствующие переходу вредных примесей в шлак.

Только рассматривая металлическую ванну как равновесную

систему, сталевар может управлять реакциями, в ней совершающимися, и может добиться нужных результатов. Понимание законов подвижного равновесия дает такому сталевару умение поставить ванну в такие условия, что законы равновесия будут работать ему на пользу.

Изучая бессемирование с точки зрения физической химии, мы прежде всего установили факт непрерывного изменения состава ванны.

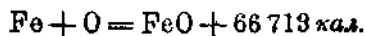
Введенный в реторту чугун с содержанием углерода около 4%, постепенно переходит под влиянием дутья в мягкое железо со следами углерода. Мягкое железо резко отличается от чугуна своей тугоплавкостью. Температура отвердевания чугуна по диаграмме сплавов $\text{Fe} + \text{C}$ — около 1130° , а чистого железа — 1530° .

Из сказанного очевидно, что фришевание, т. е. обезуглероживание, чугуна без повышения его температуры ведет к отвердеванию его и носит характер остуживания ванны.

Возьмем для ясности диаграмму сплавов $\text{Fe} + \text{C}$ (фиг. 4) и на ней точку x немного выше линии начала застывания раствора углерода в железе. При окислении ванны дутьем количество углерода в растворе начнет уменьшаться, и хотя температура ванны остается прежней, но точка x начнет двигаться влево и приближаться к линии начала затвердевания (к точке y) так же, как будто бы ванна нами остуживалась, а последнее должно вызвать в ванне реакции с выделением тепла.

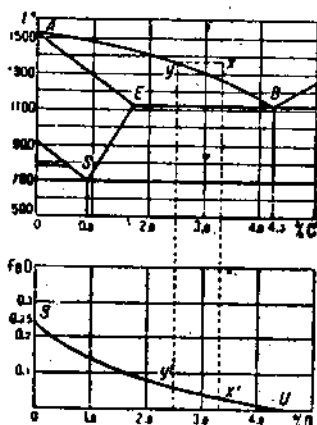
Нарисуем под диаграммой сплавов $\text{Fe} + \text{C}$ диаграмму равновесия FeO углерода в железо-углеродистых сплавах. По Дедебуру максимальное содержание FeO в мягком железе равно 0,25%. В чугуне сотни доли процента. В общем — кривая равновесия $\text{FeO} - \text{Fe}_\text{C}$ будет иметь характер кривой SU .

Наша ванна, отмеченная на диаграмме сплавов $\text{Fe} + \text{C}$ точкой x , займет на этой кривой точку x' . При передвижении точки x в точку y точка x' передвинется в y' , и прежнее количество закиси железа окажется недостаточным для поддержания равновесия в ванне. Следствием этого будет развитие реакций энергичного окисления железа.



Повышение содержания в ванне FeO вызывает вторичные реакции окисления кремния и марганца с выделением тепла, о которых речь впереди.

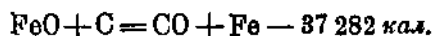
Таким образом в бессемировании изменение состава ванны



Фиг. 4. Диаграмма сплавов $\text{Fe} + \text{C}$ и растворимости FeO в Fe_C .

в смысле ее обезуглероживания, приближая ванну к замерзанию, действительно вызовет в ней реакции с выделением тепла. А так как в процессах бессемерования и мартенования процесс фришевания идет непрерывно, то мы можем установить совершенно прочно термин «застуженной» или «холодной» ванны и утверждать, что в такой ванне идут реакции с выделением тепла.

При раскислении и обуглероживании ванны мы имеем обратное положение: к ванне мягкого железа приливается ковш чугуна или зеркального чугуна. Ванна из состояния y переходит в состояние x , т. е. удаляется от линии АВ—начала замерзания и перегревается. Закись железа, в ней растворенная, согласно точке y , пересыщает ванну и дает реакцию с поглощением тепла.



Теперь перейдем к систематическому рассмотрению бессемеровской ванны. Мы уже видели, что во время операции дутье сжигает железо в закись; закись железа растворяется в ванне. Этот раствор закиси железа в железе, с одной стороны, разлагается кремнием, марганцем и углеродом, с другой стороны, все время подновляется дутьем. Если реакции между закисью железа и восстановителями идут энергично, то раствор беден закисью железа и концентрация его очень мала.

Если реакции передачи кислорода примесям железа идут туго, то концентрация закиси железа в железе возрастает до предела, когда скорость раскисления ванны будет равна скорости ее окисления.

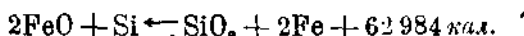
Отсюда очевидно, что если мы имеем три элемента, способных раскислить образующуюся закись железа, и они будут гореть за счет кислорода закиси с различной интенсивностью, то элемент, для горения которого условия данного момента особенно благоприятны, установит минимальную концентрацию закиси железа в железе, недостаточную для быстрого окисления других элементов. Таким образом создается известного рода последовательность в горении примесей чугуна, причем каждая из примесей горит тогда, когда условия момента для этого особенно благоприятны.

Мы уже видели, что реакции раскисления закиси железа делятся на две категории: окисление кремния и марганца кислородом закиси железа идет с выделением тепла (стр. 36) и окисление углерода в окись углерода и уголекислоту — с поглощением тепла. Отсюда следует, что условия для этих реакций существенно отличны. Реакции правой стороны должны охотно идти в остывающей или холодной ванне, реакции другой стороны, напротив того, охотно идут в нагревающейся или горячей ванне.

Так как определение количества FeO в железе ванны экспериментально крайне трудно, то едва ли мы сможем когда-ни-

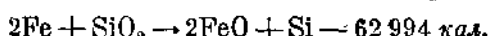
будь решать вопросы о порядке выгорания примесей на основании математических выкладок, а в настоящее время мы можем подходить к этому вопросу только косвенным путем.

Горение кремния. Обратимся к реакции:

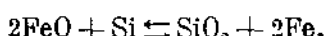


Я уже упоминал на стр. 35 о явлении всплесков, т. е. наступлении бурной реакции после разогрева холодной ванны.

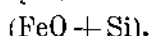
Это явление убеждает нас, что реакция окисления кремния при температуре слабо нагретого чугуна идет вяло, и благодаря этому создается значительная концентрация FeO в металле и FeO и Fe₂O₃ в шлаке. С другой стороны, наблюдения над мартеновской плавкой убеждают нас, что при высоких температурах в мартеновской печи можно добиться обратной реакции:



т. е. восстановления кремния, причем получается пузыристая, плохо раскисленная сталь с большим содержанием закиси железа¹. Температуру стали при этом можно определить около 1600°, а может быть 1700°. Отсюда следует, что реакция

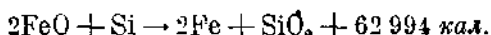


начинаясь в направлении верхней стрелки в чугуне при 1100—1200°, при 1600° и выше в мягком металле обращается в направлении нижней стрелки, т. е. кремний при высокой температуре теряет свою способность энергично раскислять ванну. Максимум раскислительной способности кремния в чугуне должен быть около 1300°, и этот максимум будет соответствовать минимуму концентрации



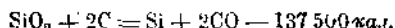
При более высокой температуре кремний горит только при повышенной концентрации закиси железа.

Итак выводы из рассмотрения условий вторичной реакции таковы:



Эта реакция в богатой углеродом ванне идет хорошо при температуре 1200°, при температуре око-

¹ Можно предположить, что кремний восстанавливается в мартеновской печи углеродом по реакции:



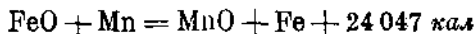
однако тот факт, что металл при значительном восстановлении Si (до 0,5%) делается плохо раскисленным, т. е. с большим содержанием FeO, и вновь пузыристым, убеждает нас в том, что такое мнение ошибочно. Такая же сильно кремнистая и плохо раскисленная сталь получается очень редко в конверторе Бессемера при слишком горячем ходе операции (см. ниже). Но особенно часто эта реакция имеет место в кислой электрической печи, где всегда грозит опасность слишком легкого перегрева ванны и получения нежароустойчивой стали, как его следствия.

до 1300° она достигает максимума своей энергии, которая затем падает, и в очень горячей углеродистой ванне эта реакция идет в обратном направлении.

Отсюда ясно, что в бессемеровании чугуна, где мы имеем сразу три окисляющихся элемента, борющихся за кислород, эта реакция может идти только при температурах не ниже 1200° и не выше, скажем, 1350°. При более высоких температурах эта реакция идет уже вяло и должна уступить свое место другим реакциям.

Короче говоря, перефразируя принцип Ле-Нателъе, реакция горения кремния за счет кислорода закиси железа, идущая с значительным выделением тепла, идет в ванне холодной. В ванне перегретой эта экзотермическая реакция замедляется и может пойти в обратном направлении.

Горение марганца. Реакция горения марганца за счет закиси железа



менее экзотермична, чем реакция горения кремния, дающего на единицу кислорода +1968,5 кал сравнительно с +1503 кал для марганца.

Поэтому эта реакция носит подчиненный характер во время 1-го периода, обеспечивая шлакование кремнезема. Во время 2-го периода, когда ванна перегрета, главенствующую роль получает реакция горения углерода (см. ниже). Таким образом обыкновенно некоторое количество марганца остается к 3-му периоду, когда заключительное горение марганца играет решающую роль в процессе (см. ниже).

Горение углерода. Обыкновенно принимается, что при продувке углерод горит в окись углерода. Однако анализы газов указывают с очевидностью, что не только в начале продувки, но и в конце продувки углерод частично горит в угольную кислоту.

Объяснить появление CO_2 в первых пробах газов реторты весьма просто. Можно думать, что углерод горит в CO , но затем в полости реторты встречается неутилизированный кислород воздуха и сгорает тогда в CO_2 .

Однако так невозможно объяснить появление CO_2 в газах конца операции. Предполагать, что струйка воздуха может пройти через ванну при 1500°, не окислив железа, мы не имеем никаких оснований. Напротив можно утверждать, что кислород воздуха при этой температуре, несомненно, полностью даст FeO . Но FeO окисляет углерод иногда в CO , иногда же в смесь CO и CO_2 . О характере этого горения можно составить себе понятие из анализов газов реторты А. Тамма, указывающих, что в CO_2 горит до 25%, всего поступающего в реторту в конце операции дутья.

Реакция горения углерода во время 3-го периода в углекислоту заставляет нас поглубже вдуматься в условия горения углерода.

Из табл. IV мы заключаем, что за покрытием расхода теплоты на нагревание продуктов горения, горение углерода сообщает ванне различное количество тепла, в зависимости от температуры ванны:

при горении в CO_2 от $+1766 \text{ кал}$ при 1200° до $+1296 \text{ кал}$ при 1600° ,
при горении в CO от $+616,5 \text{ кал}$ при 1200° до $+186 \text{ кал}$ при 1500°
на килограмм кислорода.

Там же мы видели, что при 1770° горение углерода в CO идет в нуль. Горение углерода в смесь ($\text{CO} + \text{CO}_2$) может греть ванну в той или иной степени, в зависимости от процентного отношения ($\text{O}_{\text{CO}_2} : \text{O}_{\text{CO}}$) и температуры ванны.

В приведенных в табл. VII анализах четырех шведских операций и трех операций Нижне-салдинского завода (табл. X) помещены результаты подсчетов температуры горения углерода в моменты взятия проб, и получаемая при этом картина горения углерода в общем довольно постоянна. В первый период углерод горит исключительно в углекислоту, и так как температура ванны 1206° ¹, то горение углерода дает $+1766 \text{ кал}$ на 1 кг O_2 . Затем, по мере возвышения температуры ванны, развивается горение углерода в окись углерода, и термичность реакций горения углерода резко падает. Однако, падение это различно для операций завода Långshyttan, Nyckorpa и Bångbro, с одной стороны, и Vestanfors и трех Нижне-салдинских операций — с другой стороны. В первых трех операциях углекислоты в продуктах горения так много, что конец плавки проходит при значительном эффекте горения углерода ($+593$; $+567$; $+623 \text{ кал}$). В плавках Vestanfors и Нижне-салдинских под конец плавки углерод горит с меньшим выделением тепла, так как газы очень богаты CO и бедны CO_2 .

Если мы обратим внимание на состав чугуна этих операций, то увидим, что первых три плавки идут при химически холодных чугунах, бедных Si и Mn . Чугун последних четырех плавок гораздо богаче примесями, а две последние плавки кроме того сделаны из перегретого чугуна. Это плавки заведомо горячие, тогда как первые заведомо холодные.

Если обратить внимание на состав металла во время продувки, то мы увидим, что в первых трех плавках кремний и марганец исчезают при содержании углерода около 4% , т. е. во время 2-го периода ведется бессемерование чистого углеродистого железа.

В четырех плавках второй категории горение Si и Mn растягивается на весь период продувки, и под конец продувки происходит энергичное догорание марганца (см. табл. VII и X).

¹ Кроме двух последних операций Нижне-салдинского завода, где температура около 1800° . В операции № 2591 первого периода не было, и прямо начался 2-й период.

Если обратить внимание на колонку таблиц, озаглавленную: «распределение 100 ч. кислорода в ванну», то мы увидим существенную разницу этих двух категорий операций. В первой группе идет под конец операции от 5 до 13%, всего кислорода в ванну; в ванне нет ничего, кроме Fe.

Во второй группе операции в ванну идет до 70% дутья, причем в наиболее холодной прямой плавке № 2523 Нижне-салдинского завода в ванну в последней пробе все же идет 22,9%, всего кислорода дутья. Под конец операции в ванне остается энергично выгорающий марганец.

Все это вместе взятое может быть резюмировано так: в тех плавках, когда в середине второго периода в ванне остается чистое углеродистое железо, углерод горит в смесь ($\text{CO} + \text{CO}_2$), настолько богатую угольной кислотой, что горение углерода греет ванну; в тех плавках, когда к концу продувки ванны остается Mn, горение идет преимущественно в окись углерода и сопровождается небольшим тепловым эффектом.

Как же себе объяснить такое странное поведение углерода? Закон подвижного равновесия дает нам для этого руководящее начало.

Во время второго периода из чугуна выгорает углерод. Это выгорание углерода превращает чугун плавящийся при 1100—1200°, в железо, плавящееся при 1505°. Поэтому во время второго периода нам нужно иметь разогретый металл, иначе обезуглероживание ванны без соответственного ее нагрева привело бы ванну к застыванию.

Начало второго периода есть момент, когда мы получаем столь сильно перегретую ванну, что горение, как реакция экзотермическая, останавливается и уступает место реакции менее экзотермической, т. е. горению углерода. Углерод начинает гореть в окись углерода, не нагревая почти ванны, и самым фактом своего горения приближает ванну к моменту ее застывания, т. е. по мере своего выгорания создает вновь условия, благоприятные для начала горения примесей, выделяющих тепло. Это и будет 3-й период продувки. Таких элементов три: железо, марганец и кремний. Если в ванне остались еще кремний и марганец, они начинают в 3-й период энергично гореть; поддерживают высокую температуру ванны, и горение углерода в окись идет прежним темпом. Но при химически холодных чугунах кремния и марганца нет; тогда в третий период горит железо; своим горением оно дает ванне нужное количество тепла, поднимает ее температуру, но вместе с тем увеличивает концентрацию FeO в ванне. А это увеличение концентрации FeO называется на горении углерода, и большее количество его горит тогда в CO_2 , а меньшее — CO. Таким путем и в этом случае в ванне сама собой развивается реакция, питающая ванну теплом, ибо при температуре в 1500°, горение углерода в углекислоту дает +1415 кал на единицу кислорода.

В ванне с остатками Si и Mn в конце плавки горят эти по-

следние; она не насыщается FeO и потому нет причин для увеличения горения углерода в CO_2 .

Итак, оказывается, что когда ванна идет к застыванию и нуждается в теплоте, углерод горит в уголекислоту. Когда ванна в теплоте не нуждается, горение идет в окись углерода. В первом случае углерод греет ванну, во втором случае он мало греет ванну, греет же ванну горение марганца и кремния.

Дальнейший вывод: в первом случае металл будет очень богат закисью железа, во втором случае он будет беден закисью железа. В первом случае его придется усиленно раскислять марганцем, во втором случае он будет хорош и без раскисления. И действительно, марганец, введенный в доменный чугун, обеспечивает прекрасные качества стали, которая получается здоровой прямо после продувки и никакого раскисления не требует.

Из сказанного можно опять, применительно к бессемерованию, перефразировать закон подвижного равновесия так: если ванна холодная и нуждается в тепле, углерод горит в смесь окиси углерода и уголекислоты, настолько богатую уголекислотой, что ванна нагревается. Если ванна перегрета и в теплоте не нуждается, углерод горит преимущественно в окись углерода.

Третий период продувки, т. е. повторное горение Si , Mn и Fe , есть логическое последствие повышения температуры плавления стали. Ванна нуждается в теплоте и потому горят элементы, дающие тепло.

Заключение

Основная первичная реакция бессемерования есть горение железа в закись. Затем следуют вторичные реакции закиси железа на примеси ванны различной термичности. Наибольшую положительную термичностью обладает реакция горения кремния, затем марганца. Что касается горения углерода, то термичность этой реакции зависит от температуры ванны и состава смеси $\text{CO} + \text{CO}_2$, в которую горит углерод. В зависимости от этих двух факторов углерод может или нагревать ванну или горение его может идти почти в нуль.

Из трех вторичных реакций получает наибольшее развитие та, для которой данный момент продувки особенно благоприятен. Когда в реторту вливается неперегретый чугун, то идет реакция горения кремния, как элемента, обладающего наибольшей термичностью. Несколько слабее идет окисление марганца и еще слабее — окисление углерода в уголекислоту по реакции, нагревающей ванну.

Если в реторту влить сильно перегретый чугун, как это делается в Н.-Салде, и следовательно ванна не нуждается в тепле, то с первого же момента задувки (оп. № 2591) углерод горит в смесь ($\text{CO}_2 + \text{CO}$), чем понижается термичность реакции го-

рения углерода, а реакции горения кремния и марганца идут менее интенсивно¹.

Горение Si, Mn и C в CO_2 нагревает ванну в первый период, но повышение температуры тормозит дальнейшее развитие этих экзотермических реакций, и реакции эти сменяются преимущественным горением углерода в CO во 2-м периоде бессемерования.

Горение углерода во 2-м периоде меняет природу ванны, которая делается более трудноплавкой, а потому, по мере обезуглероживания, вновь наступает момент, благоприятный для развития экзотермических реакций. Горят в 2-м периоде остатки Si и главное марганец. Если нет ни того, ни другого, то горит железо, обогащая ванну закисью железа. Такое обогащение железа ванны закисью в 3-м периоде сказывается на термичности и составе продуктов горения углерода. В продуктах горения углерода увеличивается содержание CO_2 . Углерод разогревает ванну, но бессемеровский металл получается богатым закисью железа. При избытке марганца в бессемеруемом чугуне обеспечивается его присутствие в конце 3-го периода; его горение дает ванне тепло в 3-м периоде и устраняет необходимость горения железа. Ванна получается с минимальным содержанием окиси железа; получается здоровый металл без прибавки раскислителей.

Вот в кратких словах вся теория бессемерования; вся она построена на перефразированном принципе Ле-Шателье—Вант Гоффа: ванна холодная нуждается в тепле—идут реакции, выделяющие тепло; ванна перегрета—идут реакции с наименьшим тепловым эффектом. Это положение представляет суть всей теории получения стали и будет повторяться нами бесчисленное число раз при рассмотрении всех реакций, совершающихся в стальной ванне.

¹ В плавке № 2561 (см. табл. X) в ванну идет в первый момент только 47,2% дутья; гораздо меньше, чем в № 2362 или завода Vestanfors (табл. VII).

ГЛАВА ВТОРАЯ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССА БЕССЕМЕРОВАНИЯ В ЗАВОДАХ

Прямое бессемерование

В идее патента Бессемера было «получение стали и железа без горючего», т. е. он предполагал бессемеровать жидкий доменный чугун.

Однако, несмотря на заманчивость этой идеи, осуществление ее всегда встречало трудности, а потому на практике мы встречаем много заводов, работающих не прямо из домен. Причина такой, казалось бы, неразумной траты денег лежит в рискованности работы прямо из домен и значительном количестве брака при такой работе, а потому нередко расходы по переплавке или подогреву чугуна с избытком окупаются уменьшением брака и равномерностью качества стали.

К рассмотрению трудностей прямого бессемерования мы и переходим.

Как известно, доменная печь относится к приборам, весьма трудно управляемым. Причина этому очень простая: подготовка руд к плавлению и восстановление окислов железа зависят от совершенства обмывания их потоками газов, идущих от горна к колошнику. Газы эти горячие. Добиться совершенно правильного распределения горячих газов по всей плоскости сечения доменной печи, при движении горячих газов вверх, затруднительно¹. Неправильное распределение газов по шахте доменной печи ведет к неправильному ходу печи, к получению неравномерных качеств чугуна как в физическом, так и химическом отношениях. Поэтому бессемеровскому заводу, работающему непосредственно из домен, приходится приспособиться к бессемерованию неравномерного чугуна: то стывого, то горячего, то спелистого (многокремнистого), то белого. Решение такой задачи для реторты является непосильным. Обыкновенный выход из такого положения таков: ведут доменные печи на очень спе-

¹ Для правильного распределения горячих газов по сечению доменной печи мы следовало бы придать нисходящее направление, что по существу устройства печи невозможно.

листый чугун так, чтобы в случае неполадок в домнах чугун все-таки можно было бы пробессемеровать.

Все дальнейшее изложение хода бессемерования будет иллюстрацией трудности и рискованности такой работы, ибо в конвертере процесс избыточно горячий столь же вреден, как и процесс слишком холодный, а хорошие результаты бессемерования может дать только при нормальном ходе операции. Первое условие нормальности хода бессемерования, это — достаточная для зажигания операций начальная температура чугуна и достаточное количество нагревающих реторту примесей.

Хорошо поставленное бессемерование требует чугуна всегда одной начальной температуры и одного химического состава.

Новейшие устройства миксеров, или смешивателей, в которых скапливается чугун от нескольких домен, хорошо обеспечивают равномерность химического состава чугуна, однако не решают вопроса о прямом бессемеровании.

В миксерах без отопления чугун стынет. Это остуживание благотворительно влияет на освобождение чугуна от серы¹, но оно очень вредно для начала бессемерования.

Застывающий чугун не способен зажечь операцию, воздух проходит утилизированным только отчасти, операция затягивается, железо горит, примеси расходуются, не нагревая ванны, и вся операция на стылом чугуне совершенно извращается.

Этим объясняется тот странный факт, что несмотря на очевидную пользу миксеров, они туго распространяются. Кроме того, миксеры неприменимы к заводам с небольшой производительностью, как например заводы, работающие на древесном угле.

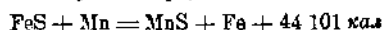
Из этого положения заводы выходят, заводы миксеры с отоплением², чем нарушается идея получения стали «без горючего». Миксеры с отоплением представляют переходный тип к непрямому бессемерованию.

Непрямое бессемерование

Непрямое бессемерование значительно облегчает задачу получения хорошей стали. В печи Сименса или в вагранке можно всегда составить шихту так, чтобы получить чугун нужного состава и нужной температуры.

Мало того, можно приспособить нагрев чугуна к его химическому составу: если чугун достаточно богат кремнием, его можно подать в реторту настолько горячим, насколько это нужно, чтобы только зажечь операцию. Если чугун химически холо-

¹ Реакция, совершающаяся в миксере,



экзотермична, а потому хорошо идет в стынувшей ванне.

² Я не имею прямых указаний, однако мне кажется несомненным, что, как прибор для обессеривания чугуна, миксеры с отоплением гораздо хуже миксеров без отопления (см. выше).

ден, его можно сильно перегреть и тем компенсировать в нем недостаток кремния и марганца.

Вот причина, почему в новейших работах по бессемерованию, особенно малых посадок с боковым дутьем, настойчиво рекомендуется не делать экономии на коксе в вагранках, служащих для расплавления бессемеруемого чугуна.

Приборов для расплавления чугуна, практически говоря, два: вагранка и печь Сименса.

Недостаток вагранки заключается в том, что переплавка в ней чугуна и скрапа сопровождается неизбежным обогащением металла серой; иметь кокс, содержащий менее 1% серы, трудно; при расходе же кокса иногда до 20% веса шихты¹ обогащение серой металла делается заметным. Вторым свойством вагранки является обуглероживание переплавляемого железного скрапа, чем вагранка существенно отличается от печи Сименса. Бессемерование шихты, в состав которой входит много железного скрапа, применяется ныне очень часто в сталелитейных мастерских.

Скрап, прибыли, литники и пр. представляют обременительный материал, который фабрике очень выгодно вернуть тем или иным способом в реторту.

Но железная ломь, проходя вагранку, насыщается углеродом кокса и дает многоуглеродистый чугун, невыгодный для бессемерования²; что же касается печи Сименса, то в ней получается малоуглеродистый раствор железа в чугуне. Последний бессемеруется очень быстро, и к тому же в печи Сименса чугун не обогащается серой, как чугун из вагранки.

Смешанный способ работы

На многих бессемеровских заводах, работающих из миксеров без отопления или прямо из домен, принято часть чугуна брать из горячо ведомых вагранок, в которых переплавляется так называемый «праздничный» чугун. Увеличивая или уменьшая количество этого чугуна, регулируют качество и температуру чугуна, вливаемого в реторту.

Введение такого корректива в прямое бессемерование обеспечивает его от неудачных операций.

Подготовка реторты

Перед началом операции продувки чугуна нужно прогреть реторту. Предварительный нагрев реторты производится на слабом дутье (от вентилятора или доменного воздухопровода). Обык-

¹ См. ниже. Обыкновенный расход кокса 6—8%.

² Например в петроградском арсенале работали на шихте из чугуна и скрапа с 2,76% С и незначительным содержанием Si и Mn.

новенно реторту ставят вертикально и в горло закидывают дрова или каменный уголь.

Гораздо совершеннее нагрев реторты при помощи нефти, причем в сопла днища вставляются трубочки, по которым в полость реторты вводится под давлением нефть. Реторту с продувкой через дно обыкновенно при этом кладут на спину. Реторту с боковым дутьем (Тропена са) ставят вертикально.

Иногда (Nagfors, Швеция) реторту греют газовой горелкой. Для этого опрокидывают ее горлом вниз, днищем кверху; в горло вставляют газовую горелку на дутье, а продукты горения выводятся вверх через сопла в днище реторты, для чего крышка с воздушной коробки снимается. При этой системе лучше всего прогревается днище реторты, т. е. та часть конвертора, которую и нужно хорошо прогреть. При прогревании же дровами, каменным углем и нефтью, когда через сопла подается дутье, днище прогревается очень слабо, а сильно нагревается верхняя часть конвертора и горло, т. е. те части конвертора, температура конх роли в процессе не играет¹.

Прогреванию реторты практики придают очень мало значения, однако это неправильно. Значение температуры конвертора делается для нас ясным из следующих слов проф. Гау (Howe) при описании американского бессемерования²:

«Чтобы работать на малокремнистом чугуна, нужно, чтобы плавка следовала за плавкой и чтобы реторта и ковши были бы горячи. При пяти операциях в час (американская работа) достаточно содержания кремния в чугуне от 0,61 до 0,76%. Напротив того, при продувке на одной реторте 1½ плавки в час (европейская работа) менее 1,25% Si иметь нельзя».

В этих словах Гау отводит чрезвычайно серьезную роль температуре набойки реторты.

Следующий арифметический подсчет делает очевидным значение подогрева реторты.

Если сделать подсчет внутренней поверхности конвертора и взять отношение к емкости его, то мы получим, что на 1 м емкости конвертора приходится около 2—3 м² поверхности реторты³. Если считать, что во время операций футеровка прогревается на 25 мм, то мы получим вес активного слоя футеровки равным:

$$0,025 \cdot 2 \cdot 1,8 = 0,09 \text{ м до } 0,135 \text{ м.}$$

Допустив, что температура этого слоя реторты была до операции 800° и поднялась до 1500°, — количество тепла, которое мы затратим на нагрев реторты, вычислим так:

¹ Если в горло реторты ввести нефтяную форсунку, а продукты горения удалить из реторты через сопла, то столь же хороший нагрев можно получить и на нефти.

² St. u. Eis. 1890, стр. 1024.

³ Для малых конверторов — больше, для больших — меньше.

Теплоемкость кирпича:

$$C_0^0 = 0,185 + 0,000075 t; C_0^{1500} = 0,185 + 0,000075 \cdot 1500 = 0,2975.$$

$$C_0^{800} = 0,185 + 0,000075 \cdot 800 = 0,245.$$

Количество тепла, затраченное на нагрев 0,09 т или 90 кг кирпича от 800° до 1500° равно

$$Q_{800}^{1500} = Q_0^{1500} - Q_0^{800} = 90 (0,2975 \cdot 1500 - 0,245 \cdot 800) = 22522 \text{ кал},$$

или на 100 кг садки — 2252 кал.

Определим, какое количество кремния может возместить нам этот расход теплоты на нагрев футеровки.

Горение кремния в реторте дает при 1300° — 5398 кал на 1 кг кремния (см. табл. V), а на нагревание футеровки, соответствующей 100 кг бессемеруемого чугуна, нужно 2252 кал, которые могут быть даны

$$2252 : 5398 = 0,42 \text{ кг кремния.}$$

При поверхности конвертора 3 м² на тонну расход кремния на нагрев ее будет 0,63 кг на 100 кг чугуна или в общем

$$\text{от } 0,42 \text{ до } 0,63\% \text{ Si.}$$

Если мы вернемся к заявлению Гау, то после сделанных расчетов дадим ему такое толкование:

При американском бессемеровании, когда в час делается 5—6 операций, бессемеруемый чугун вливается в конвертор, набойка коего нагрета до 1500°, и в этих условиях достаточно иметь в чугуне для бессемерования около 0,61—0,76% Si. В европейских условиях, когда делается в час 1,5 плавки, температура футеровки, согретой предыдущей плавкой, понижается примерно до 800°. Тогда, чтобы нагреть ее до температуры стали на конце плавки, надо затратить около 0,42—0,63% Si чугуна, а потому общее содержание кремния в чугуне не должно быть ниже (от 0,61 до 0,76%) + (от 0,42 до 0,6%) или всего до 1,25% Si.

Сделав этот простой арифметический подсчет, мы выяснили:

- 1) значение предварительного подогрева реторты;
- 2) сущность американского бессемерования;
- 3) разъяснили неверность толкования выгод американской системы быстрой продувки уменьшением расхода теплоты на лучеиспускание.

Как мы увидим ниже, расход на лучеиспускание реторты ничтожен, быстрота продувки не имеет никакого влияния на температуру процесса. Напротив того, расход теплоты на нагревание активного слоя футеровки имеет крайне серьезное значение.

Загрузка реторты

Для заполнения реторты чугуном ее кладут на спину, подводят желоба и переливают в нее расплавленный чугун. На

первых фабриках Бессемера для расплавления чугуна служили отражательные печи, или вагранки, расположенные в самой фабрике, и чугун пускался в реторту по длинным желобам. В желобах чугун остывал, оставляя скордовник, почему в последующих устройствах перешли к выпуску чугуна в ковш и переливке его коротким желобом в горло реторты. В Швеции, при работе непосредственно из домен, обходятся совсем без желоба. Там чугун из домы выпускается в ковш, ковш берут краном и через носик переливают его содержимое в реторту.

Таким образом избегают потери начальной температуры чугуна.

Конвертору должны быть даны такая емкость и форма, чтобы весь чугун поместился в положенную на спину реторту и не залился бы в сопла в днище реторты. Для увеличения емкости реторты она делалась Бессемером несимметричной; этим путем ему удалось полость реторты сделать только от семи до десяти раз больше объема чугуна (от 1,0 до 1,4 м³ на тонну чугуна). Однако эти реторты имеют то неудобство, что загружаются только с одной стороны.

При громадном числе операций на реторту на американских заводах были встречены большие затруднения в нагрузке реторты бессемеруемым чугуном и расплавленным зеркальным чугуном. Из этих затруднений удалось выйти, устроив симметричные, бочкообразные реторты, однако объем их вышел гораздо больше, чем объем реторты Бессемера (от 1,4 до 1,86 м³ на тонну).

Бочкообразная, симметричная реторта может загружаться чугуном и зеркальным чугуном с двух противоположных сторон. Это дало возможность иметь две колеи рельсов для ковшей, что ускорило и облегчило маневры с ковшами и повысило производительность фабрик.

Мы видели, какую важность для начала продувки имеет начальная температура чугуна. Ее конечно можно определить пирометром Ваннера или Фери, но так как они не всегда имеются под руками, то в заводах пользуются другими признаками для суждения о сравнительной температуре чугуна.

Стылый чугун оставляет корку застывшего чугуна в ковше; холодный оставляет корочки кое-где и наверху, у поверхности чугуна, «марает» ковш; чугун средней горячности оставляет мелкие корочки в желобах от заплескивающих на края струй, «марает желоба»; горячий чугун «сбегает чисто», не «марая» ни ковша, ни желобов; очень горячий чугун «обедает» (расплавляет по краям желобов и ковша) старые настыли.

Признаки эти имеют несколько субъективный характер для каждого завода, но дают возможность сравнивать между собой операции того же завода.

Суждение о температуре чугуна по цвету гораздо труднее, чем по указанным признакам.

В некоторых заводах до вливания чугуна сажают при доста-

точно спелом чугуна в реторту несколько процентов железных концов и скрапа.

Такое обыкновение надо считать чрезвычайно вредным для успешности бессемерования. Ниже мы увидим, что слишком горячий ход плавки вреден для качества стали, но тем не менее студить его посадкой скрапа до продувки не следует, ибо такой посадкой легко застудите чугун до начала продувки и затруднить зажигание операции.

Гораздо правильнее посадка концов и скрапа во время операции без остановки дутья, для чего в старых фабриках на уровне горла реторты делались площадки, стоя на которой, рабочий бросал в горло реторты концы рельсов.

Во многих новых фабриках посадка концов в реторту во время дутья невозможна. Это крупный недостаток устройства этих фабрик.

Определим падение температуры чугуна при посадке 1% концов.

Теплоемкость чугуна жидкого 0.25.

Теплоемкость железа $C_{1500}^{1000} = 0,167$ (см. Приложение I, С), откуда падение температуры ванны в x° , не считая скрытой теплоты растворения железа в чугуне, будет:

$$100 \cdot 0,25 \cdot x = 1 \cdot 0,167 \cdot 1200^\circ,$$

$$x = 8,0^\circ.$$

Если прибавить 5% по весу концов, то чугун остынет на 40° , что очень много, раз мы находимся на пределе температуры зажигания операции.

Пуск дутья и первый период продувки

Продувка ведется в конверторе, поставленном вертикально; но для того, чтобы чугун не залил бы формы, дутье пускается в конвертор в то время, когда он лежит еще на спине. При повороте дутье выбрасывает обильный сноп брызг чугуна, скользящих в искры. Затем из горла начинают выделяться газы 1-го периода с обильным потоком искр.

В состав газов 1-го периода входят азот, немного угольной кислоты и различное количество неутилизированного кислорода, в зависимости от начальной температуры чугуна. При правильно вводимой операции свободный кислород через 1—2 мин. исчезает. Кроме того выделение газов сопровождается более или менее обильным выделением дыма окиси железа.

Как видно из перечисления составных частей газов 1-го периода, в них почти нет составных частей, могущих дать пламя; действительно, в это время из горла реторты вылетает только сноп искр чугуна, в основании коего появляется короткий язык пламени.

Так как «искра» есть один из признаков качества металла

для сталевара и по «искрам» кончают плавку, то здесь уместно уделить им некоторое внимание.

Капелька чугуна, вылетающая из горла реторты, пронизывая воздух, окисляется с поверхности в Fe_2O_3 , которая вступает в реакцию с углеродом чугуна. Выделяющаяся CO или CO_2 разрывает каплю, и она гаснет, разбившись на несколько частей.

Вот это погасание с разрывом искры на несколько частей характерно для углеродистого металла.

Железная искра гаснет мягко, без взрыва, как падающая звезда. Стальная искра гаснет резко, иногда распадаясь на две-три части.

Для опытных сталеваров характер угасания искры — один из вернейших признаков степени мягкости стали.

Я уже упомянул, что кроме газов и искр из горла реторты выделяется дым, состоящий из Fe_2O_3 . Обильное выделение дыма окиси железа указывает на то, что вследствие низкой температуры ванны вторичные реакции между FeO , кремнием и марганцем идут недостаточно быстро, и часто FeO выносится азотом в виде пыли из ванны. Возможно, что при низкой температуре начала продувки FeO еще плохо растворимо в железе или чугуне. Избыток кислорода бессемеровских газов и воздух окисляет FeO до Fe_2O_3 , что дает дыму красно-бурый цвет.

Обильное выделение дыма Fe_2O_3 есть признак холодного начала и будущих всплесков в реторте.

Горячее и холодное начало продувки лучше всего определяется составом газов в первые минуты бессемерования. Если температура влитого чугуна выше температуры его зажигания, или вспышки, то в газах первых минут бессемерования нет свободного кислорода. Например операции завода Vestnåfors (табл. VII), операции № 2362 и № 2591 Нижне-салдинского завода (табл. X) суть операции, имевшие горячее начало. Напротив того, операции заводов Långshyttan, Bångbro и Нижне-салдинского прямая № 2523 (табл. VII и X) суть операции, имевшие довольно холодное начало, а операция завода Нюкгорра (табл. VII) имела очень холодное начало.

Ледебур¹ и его последователи склонны были объяснять плохую утилизацию воздуха в 1-й период бессемерования недостаточной толщиной слоя чугуна над фурмами. Так как эта величина есть основной размер, по которому определяются все остальные размеры реторты, то на этом вопросе нужно остановиться. Вне всякого сомнения, что чем толще слой чугуна над фурмами, тем большее время пузырьки воздуха находятся в соприкосновении с чугуном, тем лучше будет утилизироваться кислород воздуха; однако это улучшение утилизации кислорода ничтожно сравнительно с результатами повышения начальной температуры ванны, что свидетельствуется анализами Нижне-салдинских плавов на доменном чугуне № 2523, с одной сто-

¹ Ледебур, III, стр. 328.

роны, и на перегретом чугуна № 2362 и № 2591 — с другой, где свободный кислород исчез почти совершенно. Если же взять анализы газов конвертора поверхностного бокового дутья Стютона (Stoughton)¹, то мы увидим, что при достаточно высокой температуре чугуна, даже поверхностного дутья достаточно для полной утилизации воздуха.

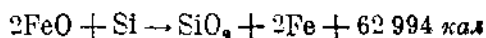
Поэтому добиваться полной утилизации воздуха увеличением слоя чугуна будет ошибочно.

И действительно, практика идет другим путем. В старых конверторах Бессемера слой чугуна над днищем был 22—23" (550—575 мм)² при емкости конвертора около 5,5 т. В позднейших американских конверторах при емкости 12—13 т слой чугуна 317—393", и к тому же американцы вдувают очень большое количество воздуха в минуту, сокращая продолжительность операции до 8 минут.

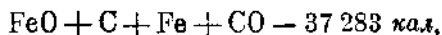
Поэтому при проектировании конверторов в вопросе о толщине слоя чугуна надо откинуть соображение о плохой утилизации воздуха. Для улучшения утилизации воздуха есть одно средство: повышение начальной температуры чугуна.

Горячее начало продувки имеет своим результатом быстрое повышение температуры ванны, вследствие горения кремния и марганца. И действительно, все диаграммы горения составных частей чугуна указывают на энергичное горение этих примесей в начале продувки (см. дальше диаграммы, фиг. 7—16).

Повидимому скорость реакции



достигает в чугуне своего максимума около 1300°, ибо выше этой температуры она постепенно начинает замещаться реакцией эндотермической



знаменующей собой начало 2-го периода.

Чем горячее был чугун в начале продувки, тем энергичнее горение Si с момента задувки, тем скорее поднимается температура ванны, скорее загорится углерод и тем короче будет 1-й период.

Итак горячее начало продувки сокращает продолжительность 1-го периода.

Напротив того, холодное начало продувки сопровождается: 1) плохой утилизацией воздуха, 2) горением железа, улетающего в дым или готовящего в будущем всплески, и 3) бесполезной тратой тепла на нагрев неутилизованного воздуха, следовательно затяжкой периода нагрева ванны до температуры вос-

¹ См. ниже.

² Мешерин. «Горн. журн.», 1865, II, стр. 271.

³ Howe. St. u. Eis, 1890, стр. 102.

пламенения углерода. Все эти три причины удлиняют 1-й период.

Итак, холодное начало продувки затягивает и удлиняет 1-й период.

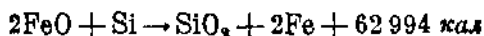
При совершенно стылom чугуна возможны случаи, что операция, потеряв до 35% веса на угар, совсем не зажжется; такие случаи были в Воткинском заводе в 60-х годах.

Напротив того, если влить в конвертор чугун при температуре около 1400°, то можно совершенно уничтожить 1-й период и начать продувку прямо с горения углерода, или 2-го периода. Такие случаи были нередки на Нижнесалдинском заводе при работе на малокремнистом, но очень сильно перегретом чугуна, как мы увидим ниже.

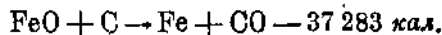
С другой стороны, установившийся 2-й период продувки, когда большая часть кислорода воздуха идет на образование окиси углерода, нетрудно остановить и вернуть к 1-му периоду, если забросить в реторту избыток холодных рельсовых концов или штыкового чугуна и тем понизить температуру ванны. «Тогда металл в реторте заохолится, пламя сядет и получатся характерные признаки первого периода, хотя бы перед заброской пламя было очень длинное»¹.

Итак, несомненно, что продолжительность 1-го периода продувки есть функция температуры. Как только температура ванны достаточно поднимается, начинается 2-й период.

В дальнейшем изложении мы увидим, что момент наступления второго периода, или периода горения углерода, совершенно не зависит от содержания в чугуна кремния. Кремния может оставаться в чугуна еще очень много, а 2-й период все-таки наступит, когда температура ванны сделается настолько высокой, что экзотермическая реакция



уступает свое место эндотермической реакции



Достаточно однако понизить температуру ванны холодной заброской, или по американской системе введением пара в дутье, как снова берет верх реакция горения кремния, реакция же горения углерода приостанавливается, и пламя падает, как описывает Н. Р. Тонков.

Поэтому, когда мы читаем или слышим, что в одном заводе 1-й период продолжается 8 минут, а в другом 1—2 минуты, то из сказанного ясно, что в первом заводе первоначальная температура чугуна ниже, реторта нагрета меньше, чем во втором заводе. Безмерная же затяжка 1-й периода свидетельствует о стылости чугуна.

¹ Н. Тонков, Бессемерование в Катаг-ивановском заводе. «Горн. журн.», 1898.

Выгодно ли иметь длинный 1-й период? Конечно, невыгодно. Это период, которым мы не владеем, ибо этот период, когда реакции могут начаться и могут не начаться. Ванна может начать нагреваться, а может начать стынуть.

Я знаю случай, когда затяжной 1-й период был коренным недостатком бессемерования. Когда недостаток этот был указан и приняты меры для того, чтобы повысить начальную температуру чугуна, бессемерование прошло гораздо лучше.

Спектр газов 1-го периода. Во время 1-го периода из горла реторты выделяется только азот с небольшой примесью угольной кислоты и при сравнительно невысокой температуре ($1200-1300^{\circ}$); вот почему газового спектра в это время не наблюдается. Капельки расплавленного чугуна дают очень слабый сплошной спектр раскаленного тела, на котором в конце 1-го периода выделяется желтая линия натрия.

Второй период продувки. Горение углерода в окись углерода

Углерод может гореть в углекислоту и в окись углерода. Первая реакция при температуре ванны 1300° дает ванне $+1649 \text{ кал}$ (табл. VI), вторая $+510 \text{ кал}$ на единицу кислорода; поэтому горение углерода в окись углерода свидетельствует о том, что к моменту начала, 2-го периода ванна находится в состоянии перегрева. Горение Si, Mn, Fe и C в углекислоту во время 1-го периода быстро подняло температуру ванны, и она реагирует на это поднятие развитием реакции горения углерода в окись углерода, идущей с очень малым тепловым эффектом. Появление окиси углерода в пламени реторты тотчас же изменяет его вид. У горла реторты появляется белый язык пламени, делающийся по мере увеличения содержания окиси углерода все длиннее и длиннее и в конце концов достигающий нескольких метров длины.

Таким образом момент начала 2-го периода есть термический перелом в течение продувки. Быстрое нагревание ванны в 1-й период сменяется замедленным нагреванием ее во время 2-го периода.

Реакции экзотермические, имевшие исключительное развитие во время 1-го периода, уступают первенство реакции горения углерода в окись углерода, идущей с малым тепловым эффектом.

В момент начала 2-го периода ванна может быть по составу трех типов:

а) В ней остается еще значительное количество Si и Mn. Операция горячая.

б) В ней остается незначительное количество Si и Mn, но концентрация FeO в железе ванны очень мала, ибо температура достаточна для весьма энергичного горения C в CO. Операция нормальная.

с) В ней нет Si и Mn и содержится значительное количество FeO в железе, ибо температура недостаточно высока для энергичного горения C и CO. Операция холодная.

Во всех этих трех случаях продувка идет различно.

В первом случае очень горячей операцией с момента начала 2-го периода горения Si и Mn замедляется или останавливается совсем до начала 3-го периода. Если Si и Mn было очень много, то избыток их может остаться даже в окончательном продукте (так называемое «немецкое бессемерование»).

Результатом такой слишком горячей операции является весьма чистая по составу, но так называемая «дурная сталь». Сталь эта действительно дурная качеством, ибо содержит большое количество закиси железа, так как углерод неспособен был раскислить эту сталь до конца.

Примерами могут служить: сталь¹

C—0,53; Si—0,64; Mn—0,55;

«дурная сталь» Д. Чернова²

1) C—0,38; Si—0,38; 2) C—0,7; Si—0,61; 3) C—1,04; Si—0,81.

Такая же «дурная» сталь получена однажды в Н.-Салде мною³

C—0,09; Si—0,50; Mn—0,18.

Такая же сталь получалась в Катав-ивановском заводе Н. Р. Тонковым⁴.

Подробное исследование процесса получения такой стали было сделано Мюллером, который твердо установил, что кремнисто-марганцовистая сталь есть следствие очень горячего хода продувки⁵. В отличие от предыдущих авторов он не называет ее «дурной» сталью, ибо в германских заводах научились ее раскислять, о чем см. ниже.

Итак раз температура ванны во время первого периода поднялась настолько, что в ванне возникла реакция малого теплового эффекта горения углерода в окись углерода, то горение Si и Mn замедляется настолько, что в исключительных случаях может быть получено, как результат продувки, мягкое литое железо со значительным содержанием кремния и марганца.

Перейдем к рассмотрению второго случая, т. е. нормального хода операций.

После окончания первого периода ванна оказалась настолько перегретой, что в ней началось горение углерода в окись углерода. Другие примеси в это время уступают очередь гореть

¹ Snell, Iron and Steel Institute, 1870.

² «Горн. журн.», 1876, III, стр. 251.

³ «Горн. журн.», 1889.

⁴ «Горн. журн.», 1898.

⁵ «Горн. журн.», 1878, III, стр. 162. Сталь, полученная им, имела состав: 1) C—0,085%; Si—0,51; Mn—0,91, 2) C—0,2; Si—0,34; Mn—0,62 (см. ниже).

углероду и горят только частично; поэтому от горения Si и Mn во время 2-го периода ванна получает очень немного тепла. Горение углерода является довольно слабым источником тепла, поэтому даже частичное горение Si и Mn во время 2-го периода имеет относительно существенное значение; снабжая реторту теплом, оно способствует сгоранию углерода в окись углерода, а не в угольную кислоту, и обедняет ванну закисью железа. В тех случаях, когда к началу 2-го периода ни Si, ни Mn не осталось, и ванна получает только немного тепла от горения углерода, температура 2-го периода относительно ниже, и потому реакции сгорания углерода идут при повышенной концентрации закиси железа в ванне. Тогда горение идет в значительной степени в CO_2 , что, снабжая ванну теплом, вызывает беспокойный ход реакции окисления углерода. Реакция идет толчками, вызывающими всплески.

Из анализов 3 плавов Нижне-салдинского завода и анализов завода Vestanfors A. Тамм следует (табл. VII и X, столбец 17), что горение углерода в первые моменты 2-го периода сопровождается еще получением большого количества CO_2 и греет ванну; во время последующих проб тепловой эффект горения углерода приближается к нулю, между тем обезуглероживание ванны повышает температуру плавления металла, откуда следует, что ванна таким образом приближается к температуре своего застывания. Это совершенно новое обстоятельство вызывает начало вторичного горения, в конце плавки, кремния, марганца и железа, или начало 3-го периода продувки. В нормальных плавках наследие от 1-го периода, в виде остатков Si и Mn (главное последнее), должно быть достаточно, для того чтобы дать ванне столько тепла, сколько ей нужно и не допустить горения железа.

Если горения железа допущено не будет, то мы получим хорошо раскисленную спокойную сталь, даже без прибавки ферромарганца.

Если же к концу 2-го периода и началу 3-го периода марганца для повышения температуры ванны нехватит, то вместо него начнет гореть железо, — это будет третий рассматриваемый нами случай, т. е. случай холодного хода операции.

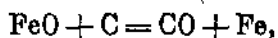
Под давлением весьма суровых приемочных испытаний, установленных для рельсов в СССР, все русские заводы бессемеруют марганцовые чугуны; но большинство ведет продувку до мягкого железа, обуглероживая и раскисляя металл расплавленным зеркальным чугуном в конце операции. Они теряют таким образом в значительной степени выгоды получения непосредственно натуральной здоровой стали. Два уральских завода — Нижне-салдинский и Катав-ивановский — получали натуральную здоровую сталь, останавливая дутье на рельсовом металле при содержании углерода 0,4—0,55%¹, причем в стали оставалось всего

¹ Тонков, «Горн. журн.», 1898. В. Грум-Гржимайло, «Горн. журн.», 1898.

0,15—0,25%, Mn, и этого количества в такой мере оказывалось достаточным для предохранения металла от красноломкости, что присадка ферромарганца по окончании продувки не оказывала заметного улучшения качеств рельсов. Последнее было достигнуто алюминием, обеспечившим безпузыристость стали. В заводах, избегающих продувки марганцовистых чугунов¹, такого незначительного содержания марганца в рельсах недостаточно. Для раскисления своей сильно окисленной стали они должны вводить до 1%, Mn.

Наконец рассмотрим холодный ход операции. Если в чугуне было так мало Si и Mn, что они выгорели во время 1-го периода, не успев довести ванну до состояния достаточно сильного перегрева для сгорания углерода преимущественно в окись углерода, при очень малой концентрации FeO в чугуне, то 2-й период начинается при пониженной температуре и повышенной концентрации FeO, как компенсации за низкую температуру 1-го периода. Количество получающегося в газах CO, в этих случаях более значительно (см. плавки у зав. Bångbro, табл. VII), и реакция горения углерода идет не ровно, а толчками, порождающими всплески.

Иногда холодный ход операции может начаться с момента начала продувки. Если чугун влить холодный, наступает плохая утилизация воздуха, вялое раскисление закиси железа, и ванна будет насыщена закисью железа. Когда такая ванна вступает в период энергичного горения углерода, то рядом с нормальным течением реакции



где реагирует закись железа в момент рождения, пойдет та же реакция за счет закиси железа, полученной еще в 1-й период продувки; закись железа может быть или в растворе, или просто распылена в ванне, или же быть соединенной с кремнеземом в силикат закиси железа.

Эта дополнительная реакция, идущая толчками, взрывами, вызывает появление всплесков, настоящего бича бессемерования.

Что происхождение всплесков именно таково, убедиться трудно. Если забросить во время горячей операции в реторту несколько пудов руды, то немедленно начнутся всплески. Белль (Lonthian Bell)² влил в реторту расплавленную руду и получил такой всплеск, что все содержимое реторты было выкинуто. Такой же опыт и с тем же результатом был сделан в Катав-Ивановском заводе В. Н. Ивановым.

Всплеск нетрудно получить просто в ковше. Если перед выпуском стали из основной мартеновской печи влить в ковш значительное количество чугуна, способное сильно обуглеродить

¹ См. «Американское бессемерование».

² Principe de la fabrication du fer. 1838, стр. 420.

³ Грэн-Грэннакс. Производство стали.

ванну, то металл будет покоен до момента появления в ковше шлака. Как только в ковше появится шлак, начнется выделение CO взрывного характера, и металл из ковша выкинет.

Нетрудно подсчитать, что для переполнения реторты окисью углерода, т. е. образования всплеска, достаточно незначительного количества закиси железа, если только реакция ее разложения произойдет моментально.

Объем тонны чугуна равен $0,14 \text{ м}^3$. Объем реторты по Ледебуру — 1 м^3 на тонну садки. Объем окиси углерода, вспенившей ванну при всплеске до уровня горла реторты при 1300° , равен $1,0 - 0,14 = 0,86 \text{ м}^3$ на 1 тонну садки.

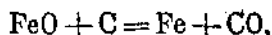
Объем этой окиси углерода при 0°

$$\frac{0,86}{5,76} = 0,1493 \text{ м}^3,$$

что равно $0,1493 \cdot 44,64^1 = 6,66 \text{ мол CO}$, или $(32 \cdot 6,66) : 2 = 106 \cdot$ кислорода на 1000 кг чугуна или $0,0106\%$ O_2 .

Итак, моментального воздействия $0,01\%$ O_2 на углерод ванны достаточно, чтобы образовать всплеск, выполняющий всю работу реторты.

Раз причина всплесков есть реакция



то ясно, что единственным² средством борьбы со всплесками является увеличение объема реторты.

Практика идет именно этим путем, и американцы увеличили объем своих реторт до $1,85 \text{ м}^3$ на тонну³. А при тесных ретортах количество выбросов бывает так велико, что с результатами их приходится очень считаться при оценке металла.

Кроме всплесков холодного хода бывают также очень слабые всплески горячего хода как результат нарушения равновесия при повышении температуры между закисью железа в шлаке и углеродом ванны.

Итак, при холодных плавках в начале 2-го периода начинается период всплесков, давший этому периоду прозвище «эруптивного».

Если реторта плещет во время 2-го периода, то единственное, что может сделать мастер, — это убавить дутья и затянуть плавку. Литературные⁴ указания, что всплески можно уничтожить увеличением скорости продувки, безусловно неверны. Везде в этих случаях убавляют дутье. Также неверно утверждение, что всплески происходят от загустения металла.

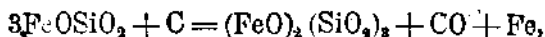
¹ $1 \text{ м}^3 = 44,64 \text{ мол}$ (здесь грамм-молекулярный объем).

² Шведы, с целью уменьшить количество выбросов, делают очень узкое и очень эксцентрично расположенное горло, но это затрудняет уход за душком и смену стержней фурм.

³ Howe, St. u. Eis. 1890, стр. 1036.

⁴ Ледебур. Русский перевод, III ч., стр. 309 и 310.

Говорить о загустевшем чугуна во время 2-го периода нет никаких оснований, ибо всплески бывают столь же часто при холодном, как и при горячем ходе 2-го периода. Отличие только в том, что во время горячего хода 2-го периода всплеск есть результат реакции:



т. е. восстановления части железа из бисиликата железа¹, сопряженной с значительной затратой тепла, и характер всплеска гораздо мягче.

Хотя всплески и тягостны для хода операции, но долго они продолжаться не могут. Всякий мастер, сбавляя дутье, старается по возможности благополучно ликвидировать это наследие 1-го периода, будучи твердо уверен, что период всплесков скоро кончится и наступит более спокойный ход операции; это будет, когда восстановится, соответствующее изменившимся условиям, равновесие между закисью железа и углеродом ванны.

Дальнейший спокойный ход 2-го периода незаметно переходит в 3-й период. Обезуглероживаемая дутьем ванна делается более трудноплавкой, и потому обезуглероживание, не соединенное с достаточно интенсивным нагреванием ванны, приближает ее к замерзанию.

На такое, так сказать химическое, остуживание ванны эта последняя реагирует ослаблением энергии сгорания углерода в чистую окись углерода и заменой его горением в смесь ($\text{CO} + \text{CO}_2$) и усилением реакций, дающих тепло ванне, т. е. горения железа и остатков кремния и марганца.

Горение Si и Mn, в 3-м периоде, нетрудно указать на примерах кривых выгорания, приведенных в следующих главах:

- Фиг. 8 — кривая выгорания английского процесса.
 Фиг. 15 и 16 — » » » нижне-сальдинского процесса.
 Фиг. 7 — » » » немецкого процесса.

На всех этих кривых выгорания линии кремния и марганца неизменно делаются круче к концу операций. Если к концу операции в ванне не остается ни Si, ни Mn, то горит железо, но горение это можно констатировать только косвенным путем: именно тем, что в ванне, более богатой окислами железа, углерод сгорает в смесь окиси углерода и угольной кислоты, более богатую угольной кислотой, чем в том случае, когда ванна бедна окислами железа.

Анализами холодных плавок заводов Långshyttan, Nykroppa и Bångbro, сравнительно с анализами плавок заводов Vestanfors и Нижне-сальдинского, это положение вполне подтверждается: в первых трех плавках отношение $\text{O}_{\text{co}}:\text{O}_{\text{co}_2}$ примерно около 75%:25%.

¹ Это железистые шлаки начала продувки. Результат вылого начала операции вследствие стылости химически очень горячего чугуна.

(табл. VII, столбец 18); в последних четырех плавках это отклонение гораздо выше и колеблется около $90\%:10\%$.¹

Таким образом рассмотрение условий горения 2-го периода незаметно привело нас к условиям 3-го периода, который можно характеризовать как период вторичного подъема температуры обезуглероживаемой ванны.

За счет чего совершается этот подъем? В плавках нормальных — за счет горения остатков Si и Mn, главным образом последнего. В плавках холодных — за счет горения железа, и, как следствие его, сгорание углерода в смесь CO и CO₂, более богатую угольной кислотой.

Таким образом 2-й период подготавливает нам ванну двух типов: бедную закисью железа в нормальных плавках и богатую закисью железа в холодных плавках.

С внешней стороны 2-й период представляет блестящее зрелище. Из горла реторты выделяется столб пламени в несколько метров длины. Пламя это дает прекраснейший спектр.

На фиг. 5 представлен спектр пламени бессемеровской реторты и диаграмма силы света его частей. Мнения ученых относительно происхождения тех или других линий этого спектра не сходятся между собой. Одни приписывают их углеродистым газам, как следствию их высокой температуры, другие — присутствию марганца, так как наибольшая часть спектра этого последнего сходна с бессемеровским².

Для практиков в этом спектре интересны только линии синего цвета * — 163, 167, 171 и очень слабые линии 175.

При работе прямо на рельсовую сталь, когда ванна не доводится до окончательного обезуглероживания, а продувка оканчивается на стали нужного состава, спектроскоп дает неопределимые указания, а именно: по мере обезуглероживания ниже $0,5\%$ с линии синего цвета начинают исчезать и при $0,25\%$ с они исчезают совсем³. Этим признаком и пользуются для окончания плавки. Но это очень трудная работа и дает хорошие результаты только при большой опытности мастера.

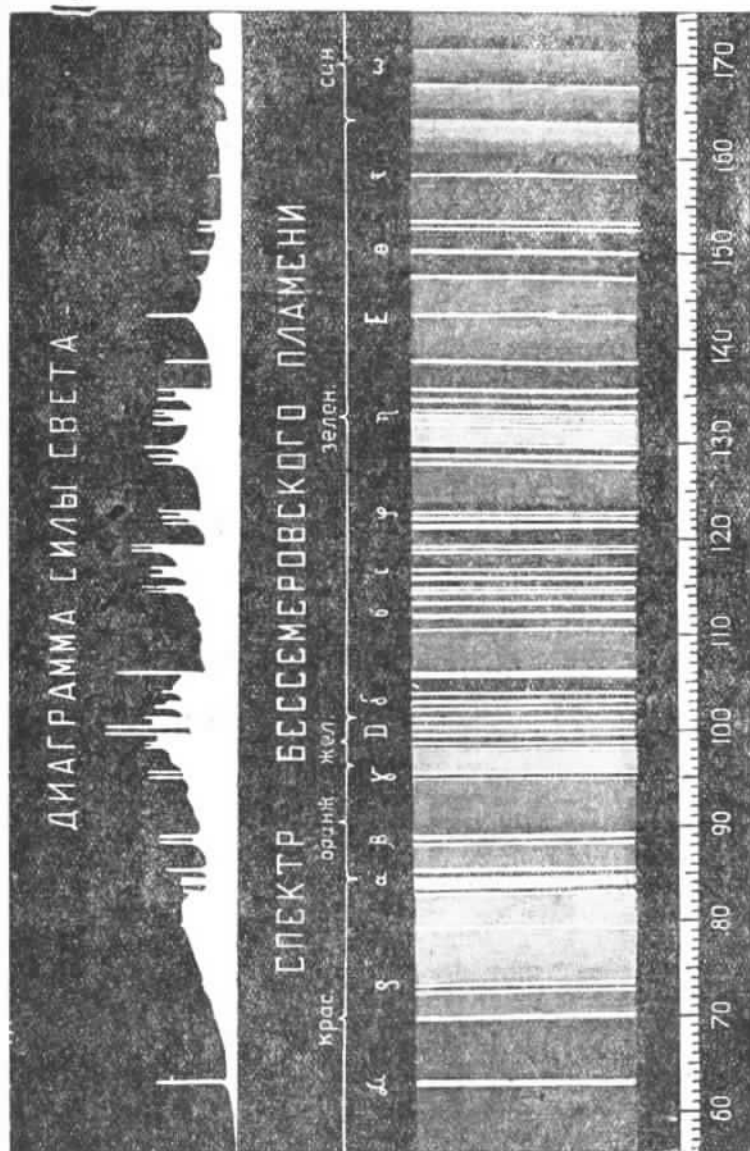
Сравнительно слабый шум дутья во время 1-го периода переходит в глухой гул реторты, что возможно объяснить как большим объемом газов реторты, так и может быть их горючестью, т. е. реакцией горения в воздухе ретортных газов. При холодных газах мы получаем пламя, сопровождающееся дымом окиси железа желтого цвета, особенно заметным во время всплесков.

¹ Правильность этого отношения нарушается заброской рельсовых концов в реторту, которая временами сильно студит ванну и вызывает горение Fe и увеличение количества CO₂.

² Д. Чернов, «Горн. журн.», 1876, № 3—4, стр. 254.

³ Причиной исчезания весьма слабых линий углерода может быть появление в пламени 3-го периода дыма Fe₂O₃, делающего спектр более тусклым, а линии невидимыми.

При очень горячем ходе операции выделяется белый дым, происхождение коего представляет загадку¹. Его приписывают



Фиг. 5. Спектр бессемеровского пламени и диаграмма его сил света.

¹ Во время одной плавки завода Vestanfors Брузеницу удалось собрать 0,101 г порошка белого дыма и сделать его анализ, который дал такие результаты: SiO_2 —17,92%; Al_2O_3 —2,08%; Fe_2O_3 —15,55%; MnO —61,61%; MgO —0,25%; CaO —0,60%; Σ —98,01.

Специальной пробой установлено, что марганец находится в дыме в виде MnO , а железо в виде Fe_2O_3 («Горн. журн.», 1880, 1—2, стр. 53).

парам марганца, может быть парам SiO_2 . Но появление белых паров представляет крайне важный признак (о чем см. ниже).

Третий период продувки

Мы уже видели, что 3-й период в нормальных операциях крайне трудно отграничить от 2-го периода.

3-й период характеризуется тем, что обезуглероживание ванны в течение 2-го периода вызывает потребность в теплоте для подъема ее температуры. Это достигается сначала горением железа, а последующее повышение концентрации закиси железа в ванне создает хорошие условия для горения Si и Mn одновременно с углеродом. На диаграмме (фиг. 7) 3-й период изображается более пологим ходом кривой выгорания углерода, но зато крутым падением линии содержания марганца и кремния. Концентрация же закиси железа, по мере уменьшения количества горящих примесей, все время увеличивается.

3-й период, как его определяли в прежнее время, имеет развитие только в чрезмерно горячих операциях, когда он действительно является периодом догорания всех примесей ванны.

К рассмотрению этого случая мы и перейдем (см. мюллеровскую операцию).

Имеем чрезмерно горячую операцию. Кремния и марганца в чугуне так много, что после 1-го периода в ванне осталось еще значительное количество той и другой примеси. Когда горение примесей, во время 1-го периода, сильно нагрело ванну, начался 2-й период энергичного сгорания углерода в окись углерода. В это время горение Si и Mn замедляется или совсем останавливается, несмотря на заметную концентрацию Si и Mn. Только под конец 2-го периода быстрое обезуглероживание ванны и подъем температуры ее плавления дают место развитию экзотермических реакций и начинается догорание углерода совместно с горением Si и Mn.

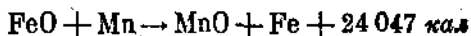
Если мы в этот момент остановим дутье, то получим довольно твердый, но здоровый металл, содержащий однако кроме углерода значительное количество Si и Mn.

Если в этих условиях мы пожелаем получить обезуглероживанный мягкий металл и выжечь Si и Mn, то мы получим не здоровую сталь, богатую закисью железа.

Очевидно, в очень горячей ванне вторичные реакции



и



пойдут крайне неохотно, и только при очень значительной концентрации FeO в ванне, т. е. при продувке очень горячих операций на мягкий металл, мы получим усиленное горение железа в 3-м периоде и, как результат продувки, — горелую сталь.

Выше мы видели, что при холодных плавках за отсут-

ствием других примесей, дающих тепло в конверторе в конце плавки горит железо.

Теперь мы приходим к выводу, что при чрезмерно горячих плавках в конце продувки тоже горит железо. И в том, и другом случае мы получаем горелый металл. Этот замечательный вывод из теории подвижного равновесия раскрывает нам глаза на суть бессемеровского процесса.

Теперь нам станет ясно, что такое «дурная» сталь Snell и Чернова, полученная мной и полученная Тонковым при чрезмерно горячих операциях.

Почему она «дурная»? Потому что она получилась в условиях, способствующих насыщению ванны закисью железа.

Усиленное горение железа и повышение концентрации закиси его в чрезмерно горячих плавках во время 3-го периода возможно предотвратить своевременным охлаждением ванны путем заброски в горло реторты рельсовых концов или, как то делают американцы, введением пара в дутье¹. Если мы своевременно не охладим и не сделаем очень горячей плавки нормальной плавкой, мы рискуем получить плохую сталь.

Следовательно для получения хорошей стали при продувке горячих операций мы должны уметь управлять операцией.

Я указал, что признаком горячего хода 2-го периода является появление белого дыма. Если мы не обратим внимания на его появление, то можем получить чрезмерно горячий ход и «плохую» сталь, как его следствие; поэтому при появлении белого дыма мастер дает сигнал начать прибавку концов рельсов в горло реторты. Рельсы плавятся чрезвычайно быстро. Это видно из того, что в Катав-Ивановском заводе успевали забросить во время операции в 23 минуты на садку в 5 т чугуна более 2 т концов, или до 42% садки. В Бельгии в Siraing добавка равнялась 10—25% веса садки.

В старых заводах делались специальные площадки, или полки, и желоба для питания реторты концами во время операции, без поворота реторты. В новых американских расположениях фабрик такого устройства нет. Для добавки концов нужно было бы повернуть реторту, что м-шкотно и рискованно, ибо пришлось бы сразу делать большую завадку.

При крайне интенсивной работе американцев они совершенно пренебрегают выгодами попутной переработки концов, а вводят в воздух дутья столько пара, сколько необходимо для охлаждения разгорячившейся операции до нормы.

Однако при этом трудно переохладить операцию. Следствием переохлаждения будет горение железа во время 3-го периода и горелая плохая сталь холодной конечной операции.

Что произведенная заброска в реторту железных обрезков

¹ Тепловой эффект реакции $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO} + \text{H}_2 + 8973 \text{ кал.}$ (на 1 кг O_2 + 556,5 кал.) меньше, чем тепловой эффект реакции $\text{Fe} + \text{O} = \text{FeO} + 66713 \text{ кал.}$ (на 1 кг O_2 + 4169 кал.).

понижает содержание кремния в окончательно продутым металле, видно из следующего опыта, сделанного Мюллером¹.

Были сделаны одна за другой следующие совершенно однородные плавки. Первая просто продувалась, и металл ее анализировался; в следующую плавку за несколько минут перед ее окончанием вводились обрезки железа. Плавка, конченная с заброской железа, давала продукт с меньшим содержанием кремния.

Опыт 1-й: плавка без заброски дала Si—0,512%, плавка с заброской 3%, концов за 2 мин. до конца дала Si—0,364%.

Опыт 2-й: плавка без заброски дала Si—0,45%, плавка с заброской 5%, концов за 4,5 мин. до конца дала Si—0,205%.

Отсюда следует, что заброска в реторту концов или охлаждение слишком горячей плавки введением пара в дутье является необходимостью для получения хорошей стали.

Итак продувка требует умелого ведения плавки, ибо хорошая сталь получается только при нормальном течении операции. Уклонение же операции в ту или другую сторону дает горелую сталь, богатую закисью железа.

Что свойства «дурной» стали зависят исключительно от содержания в стали FeO, очень долго не усваивалось металлургами. Нам очень долго не укладывалось в голову, что возможно одновременное сожительство в стали значительного количества FeO, 0,64%, Si и 0,55%, Mn, как в дурной стали Spelius Чернова и т. п. (стр. 63). Нам казалось, что марганец непременно раскислит сталь, и потому мы ошибочно приписывали дурные свойства такой стали присутствию в ней большого количества кремния².

В главе о раскислении мы увидим, что такое сожительство закиси железа, кремния и марганца в известных условиях вполне естественно и что «дурная» сталь может быть обращена в хорошую при соблюдении некоторых условий раскисления.

Итак, при чрезмерно горячих плавках результатом 8-го периода продувки является горение железа и горелая сталь с большим содержанием кремния и марганца, оказавшихся в избытке.

При нормальных операциях из чугуна, содержащего около 1,5—2%, Mn, получающихся к 3-му периоду остатков Si и главное Mn достаточно для того, чтобы нагреть металл в конце плавки, почти без участия горения железа. Особенно хорошие результаты продувки получаются, если остановиться на содержании углерода 0,4—0,5%, не продувая металла до мягкого. В этих случаях получается здоровая сталь прямо без добавки зеркального чугуна. Но такая работа очень трудна.

¹ «Горн. журн.», 1878, № 4—3, стр. 169.

² При застывании такой дурной кремнистой стали реакция $2\text{FeO} + \text{Si} = \text{SiO}_2 + 2\text{Fe}$ имеет место в центральных частях слитка, и металлографы нередко находят в такой «дурной» стали включения SiO_2 в виде зернышек, которым ныне присвоено название «соников» и которым ошибочно приписываются дурные качества этой стали.

Операцию приходится кончать по спектро스코пу, а потому в большинстве заводов продувку ведут до конца, обуглероживая ванну введением жидкого зеркального чугуна в конце операции.

Последний способ работы проще, но имеет следующий недостаток.

При полном обезуглероживании во время горячей операции в конце продувки горит железо, потому что в ванне кроме железа ничего почти не остается, а в холодных плавках в конце 2-го периода и во все время 3-го периода усиленно горит железо, и в обоих случаях получается ванна, которую бывает нелегко раскислить. Приходится вводить много раскислителей и давать достаточное время для их воздействия на ванну, а это последнее условие трудно осуществить без риска застудить сталь в ковше. Приходится торопиться с разливкой и получать пенистую сталь.

Шлаки бессемеровского процесса

При изучении металлургических процессов шлаки играют весьма большую роль, ибо шлак есть раствор силикатов или других солей щелочных земель, находящийся в равновесии с металлической ванной, им покрываемой. Условия равновесия его с ванной зависят от температуры, а следовательно весьма часто шлак может служить показателем температуры процесса.

Материалом для бессемеровского шлака служат

- 1) кремнезем (SiO_2), получающийся от горения кремния чугуна;
- 2) закись марганца (MnO) — от окисления марганца чугуна;
- 3) закись железа (FeO) — от окисления железа;
- 4) Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO — от размыва футеровки реторты;
- 5) Fe_2O_3 — как результат окисления на воздухе FeO , входящей в состав шлака, что мы увидим ниже.

Основной состав шлака — это силикаты FeO и MnO , кислые бисиликатов. На внешний вид и состав бессемеровских шлаков существенно влияет количество Mn , заключающегося в продуваемом чугуне.

Если марганца в чугуне много, то шлак, обогащенный MnO , делается жидким, легко подвижным и принимает деятельное участие в процессе. Если Mn в чугуне мало, то шлаки очень часто бывают настолько густыми и неподвижными, что их приходится выгребать из горла реторты. Такая значительная разница происходит потому, что почти весь Mn чугуна переходит в шлак, и случаев восстановления Mn из шлака в металл мы не знаем¹.

¹ В этом случае должна бы была пойти эндотермическая реакция:

$\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Fe} = \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Mn} - 21\,702 \text{ кал.}$, или $-1\,356 \text{ к. на } 1 \text{ кг } \text{O}_2$; или
 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{C} = \text{Mn} + \text{CO} + \text{SiO}_2 - 69\,055 \text{ кал.}$, или $-4\,316 \text{ кал на } 1 \text{ кг } \text{O}_2$.

Что же касается FeO , то количество ее в шлаке зависит все время от температурных условий процесса и состава ванны. Эта зависимость может быть выражена следующим образом.

Из уравнения идущей в шлаке реакции:



можно написать, что в состоянии равновесия отношение концентраций:

$$\frac{c_{\text{Fe}} \cdot c_{\text{CO}} \cdot c_{\text{SiO}_2}}{c_{\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2} \cdot c_{\text{C}}} = \text{Const},$$

а так как концентрацию Fe и концентрацию CO , растворенной в железе, можно принять равной постоянной величине, ибо излишек CO все время выделяется и уходит из круга действия, то

$$\frac{c_{\text{SiO}_2}}{c_{\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2} \cdot c_{\text{C}}} = \text{Const} \text{ или } c_{\text{SiO}_2} = c_{\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2} \cdot c_{\text{C}} \cdot \text{Const}.$$

При меняющейся температуре константа равновесия изменяется, т. е.

$$\frac{c_{\text{SiO}_2}}{c_{\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2} \cdot c_{\text{C}}} = f(t),$$

и так как реакция эндотермическая, то с повышением температуры ванны константа увеличивается.

Следствиями последнего уравнения являются выводы:

1) чем выше температура процесса, тем выше получающаяся при одном и том же количестве углерода кислотность шлака, т. е. количество свободного, не связанного с MnO и FeO в силикат, кремнезема;

2) при одной и той же температуре с увеличением содержания углерода в металле кислотность шлака увеличивается, т. е. над твердой ванной шлак должен быть кислее, чем над мягкой.

Примеры различных плавов подтверждают указанное правило, что видно из следующей таблицы, составленной из анализов последних проб шлака (см. табл. на стр. 75).

При горячем ходе продувки FeO шлака восстанавливается углеродом ванны, что порождает всплески 2-го периода горячего хода, что я доказал экспериментально, подкидывая во время 2-го периода горячей операции магнитный железняк в реторту в Н.-Салде. Следствием подкидывания руды были небольшие всплески и, как показали анализы, полное восстановление руды.

Из сказанного очевидно, что при горячем ходе процесса и всегда будут получаться шлаки менее железистые, а следовательно более густые, чем при холодном ходе операции. С другой стороны, железистость плавов будет зависеть от степени развития при продувке 3-го периода. Чем мягче мы будем про-

ТАБЛИЦА XII

Операция	C %	O_{SiO_2} %	O_{FeO} %	$\frac{O_{SiO_2}}{O_{FeO}}$	Примечание
Långshyttan	0,05	25,8	11,5	2,24	Опер. холодная
Nykrop	0,08	23,7	11,8	2,01	Опер. холодная
Bångbro	0,10	21,6	12,8	1,69	Опер. очень холодная
Beithlehem Iron Co (посл. King'om)	0,03	32,69	7,75	4,22	Опер. очень горячая
Катав-ивановского завода	—	25,88	12,10	2,14	Очень марганцовистый шлак
Американские бессемер.	0,53	33,2	9,15	3,71	Опер. горячая

лучать в регорте металл, тем железистее будут получаться шлаки.

Нормальный в идеальном случае бессемеровский шлак должен быть бисиликатом железа и марганца.



В таком шлаке около 45% SiO_2 . Если в чугунах было очень много Mn, то получаются шлаки почти всегда близкого к бисиликату состава, как например шлак Катав-ивановского завода (в процентах):

SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO
48,52	1,04	0,8	10,4	39,2	0,55	0,16

или шлаки Нижне-салдинского завода:

	Углерода в металле	SiO_2	FeO	MnO
1-й	0,98	54,65	12,78	32,47
2-й	0,69 ¹	53,93	12,24	33,12
3-й	0,42	50,84	14,28	34,77
4-й	0,12	47,28	15,78	36,85

Шлаки, полученные при бессемеровании бедных марганцем чугунов при горячем ходе операции, бывают гораздо богаче кремнеземом, например шлак старо-американского бессемерования содержит (в процентах):

SiO_2 — 64,14; FeO — 14,0 MnO — 12,8.

¹ Одновременно в металле содержится: при 0,69% C — 0,8% Mn и при 0,42% C около 0,35% Mn, которые находятся в равновесии с $FeOSiO_2$ шлака.

Шлак американского бессемерования

$$\text{SiO}_2 - 63,6; \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 - 24,0; \text{MnO} - 8,9.$$

Шлаки этих двух последних операций густы, стыннут быстро и комковидны. По виду их нельзя сделать никаких заключений, и ими нельзя руководствоваться при суждении о ходе процесса. Напротив того, шлаковая проба эмалевидных марганцовистых бессемеровских шлаков чрезвычайно характерна¹.

В изломе шлак имеет желтовато-зеленоватый цвет, поверхность же его меняет свой цвет от

- 1) цвета корочки испеченного белого хлеба при содержании углерода в металле около 1,0%.
- 2) вишнево-красного цвета при содержании углерода около 0,4%.
- 3) цвета сливы при содержании углерода 0,3%.
- 4) до темного цвета, с металлической побелостью при содержании углерода менее 0,2%.

Причиной изменения окраски шлака является разложение FeOSiO_2 и MnOSiO_2 от действия кислорода воздуха, превращающего FeO и MnO в Fe_2O_3 и Mn_2O_3 . При этом надо заметить, что интенсивность окраски шлаков меняется гораздо больше, чем можно было бы ожидать по их анализам, приведенным выше для шлаков Нижне-салдинского завода, а именно шлак с цветом корочки испеченного белого хлеба содержал $\text{FeO} - 12,78\%$, а цвета сливы, с металлическими пятнами, содержал $\text{FeO} - 15,78\%$.

Такое резкое изменение цвета наружной корочки шлака при различном содержании углерода в продутном металле помогает определять содержание углерода при работе прямо на рельсовый металл. В Н.-Салде продувку останавливают при содержании углерода в 0,42—0,50%, и цвете корочки шлака от цвета вишни до цвета сливы. При этом, если операция шла горячее нормы, шлак получает более красивый оттенок (железа меньше), если холоднее — шлак получается темнее.

Несмотря на полезное влияние марганца на уменьшение окисленности продутного металла, американцы избегают бессемеровать марганцовистые чугуны. Это потому, что при крайне напряженной работе американцев им невыгодно получать жидкие марганцовистые шлаки, сильно разрывающие футеровку реторты и разъедающие фурмы днищ, и американцы жертвуют качеством стали, но зато добиваются рекордной производительности реторты.

Добавление. В так называемом малом бессемеровании в конверторах Робера и Тропенаса в последнее время холодные плавки продувались в опрокинутых навзничь ретортах так,

¹ Шлаковая проба берется из горла реторты ломом или прутом, на который наливает слой шлака 1—2 мм толщиной. При густых шлаках этот слой бывает толще.

чтобы часть фурм дула в металл, а часть — в газы реторты. Получается так называемое поверхностное дутье, которое, сжигая в полости реторты CO, нагревает реторту теплотой горения окиси углерода в уголекислоту. Примером может служить операция 2788 Катав-Ивановского завода, продутая таким образом. Там продували чугуны, содержащий Si — 0,72% и Mn — 1,45. Анализ газов виден из следующей таблицы.

ТАБЛИЦА XIII.

Время взятия пробы		CO ₂	CO	O ₂	Примечание
Начало операции 10 ч. 57 м.	10 ч. 57,5 м.	2,0	нет	9,0	Анализ стали: C — 0,29; Si — 0,06; Mn — 0,28; до рас- кисления.
	11 > 1 >	2,8	>	9,5	
	11 > 7 > 1	9,5	>	2,5	
	11 > 11 >				
	11 > 12 >	12,8	>	0,2	C — 0,61; Si — 0,14; Mn — 0,58; после рас- кисления. Анализ чугуна: Si — 1,24; Mn — 1,5.
	11 > 13 >	9,6	4,6	0,2	
	11 > 15 >	6,4	9,0	0,4	
	11 > 21 > 2	7,8	16,2	нет	

Реакции обуглежывания и раскисления

Мы уже видели, что при нормальном ходе продувки марганцовистого чугуна, особенно остановив продувку на содержании 0,4 — 0,5% C, можно получить здоровую сталь без всяких прибавок Si, Mn или Al¹. Однако некоторое, хотя и небольшое, содержание FeO в такой стали будет все же наблюдаться. Это будет кипящая сталь, выделяющая при своем остывании газы, или сталь пузырястая. Можно сделать ее беспузыристой, т. е. вполне здоровой, вызвав в ней искусственно реакции раскисления путем увеличения концентрации Si и Mn, т. е. введения некоторого дополнительного количества раскислителей.

Ниже, в главе о разливке стали (мартеновский процесс), я коснусь подробнее явления раскисления стали и получения пузырястой или беспузыристой стали теперь же укажу, что между раскислителями: кремнием и алюминием, с одной стороны, и углеродом и марганцем — с другой, есть значительная разница. Углерод не способен раскислить сталь вполне, до состояния полной беспузыристости, ибо продукт реакции — окись углерода — растворима в железе.

Для реакции: $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$

$$\frac{c_{\text{FeO}} \cdot c_{\text{C}}}{c_{\text{CO}}} = \text{Const или } c_{\text{FeO}} \cdot c_{\text{C}} = c_{\text{CO}} \cdot \text{Const},$$

¹ После этой пробы реторта кладется на бок.

² Реторта снова вертикальна.

³ См. разбор нормальной операции.

так как концентрацию железа можно принять за величину постоянную.

Для того чтобы реакция прошла до конца, необходимо, чтобы один из продуктов реакции уходил из круга действия, между тем у нас окись углерода отчасти растворяется в железе и остается в ванне. Концентрация окиси углерода C_{co} есть величина конечная, а следовательно из формулы и концентрация закиси железа в ванне C_{FeO} в конечном итоге должна быть величиной конечной. Вот почему углерод не способен раскислять ванну до конца.

То же в известной мере относится и к марганцу, ибо закись марганца MnO растворима в железе. Только кремнезем и глинозем повидимому не растворяются в железе и потому доводят раскисление ванны до конца, т. е. до получения абсолютно беспузыристой стали.

Сталь, продутая до конца, т. е. до содержания углерода около 0,1%, а также сталь стывшая или чрезмерно горячая, должна быть особенно тщательно раскислена, ибо в нераскисленном состоянии она дает при ковке и прокатке такие рванины и трещины, которые исключают всякую возможность ее употребления. Кроме того, эта нераскисленная сталь пенится и растет в изложницах при разливке, почему раскислители очень часто именуются еще успокоителями стали.

Плохие качества горелой стали в раскисленном состоянии, так называемая красноломкость есть свойство, общее многим металлам, растворяющим свои окислы. Достаточно указать на медь, вреднейшую примесь для которой является закись меди. Закись меди очень легко определяется металлографически. Она дает эвтектику, ясно видную в микроскоп. Закись железа металлографически до сих пор определена не была, но вредное влияние ее на железо несомненно.

Кроме этого прямого действия закись железа влияет на качество слитков и косвенно. Кипение стали, рост ее и пузыристость вызываются исключительно присутствием в металле закиси железа.

Из многочисленных анализов газов, выделяющихся при разливке стали, выяснилось, что во время кипения из стали выделяются водород, азот и окись углерода.

Однако первые два газа выделяются из ванны только под влиянием последнего. Повидимому водород¹ и азот дают довольно прочные химические соединения с железом и могут оставаться в растворе в ванне, не выделяясь из нее.

Другое дело — окись углерода. Она хотя и растворима в железе, но в небольшом количестве и потому, образовавшись, выделяется из ванны в виде пузырей газа. Выделение же окиси углерода дает толчек выделению из металла водорода и азота.

¹ См. ниже.

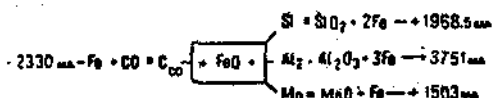
А окись углерода является как результат воздействия на углерод металла закиси железа.

Поэтому если мы желаем получить сталь беспузыристую, то надо избегать присутствия закиси железа и тем предотвратить возможное выделение окиси углерода.

Из всего сказанного становится очевидно, что восстановление закиси железа, растворенной в железе ванны, есть одна из важнейших реакций, и от полноты этого восстановления зависят качества получаемой стали.

Рассмотрим же условия, при которых эта реакция идет с надлежащей полнотой.

При рассмотрении условий реакции раскисления мы должны вновь восстановить в своей памяти схему реакций FeO на составные части ванны, дополнив их реакцией закиси железа на алюминий.



Фиг. 6. Схема реакции раскисления.

Получаем реакции правой стороны с выделением тепла и реакцию левой стороны с поглощением тепла. Первые идут охотно в ванне остывающей, вторая — в ванне очень горячей или нагревающейся.

Что же мы делаем во время раскисления и обуглероживания.

При раскислении, несредственном с обуглероживанием ванны, мы вводим: 1) ферро-мangan, в котором около 75% Mn и 6—7% C ; 2) ферросилиций с небольшим содержанием углерода и 3) иногда алюминий или его сплавы с железом.

При одном только обуглероживании мы вводим или чистый углерод, в виде коксового или антрацитового порошка (способ Дербн), или серый чугун, чаще же зеркальный чугун, содержащий около 10—12% Mn и 5% C .

Подсадка раскислителей делается в холодном виде, в подогретом состоянии или по предварительном расплавлении. В общем процесс раскисления ванны зависит от нескольких обстоятельств, влияющих на ход реакции. Выделим их.

1) Обуглероживание понижает температуру плавления металла, удаляет ванну от застывания и следовательно ее перегревает.

2) Если прибавки холодные, то затрата тепла на расплавление их может так охладить ванну, что этого перегрева будет недостаточно.

3) Обуглероживание нарушает равновесие в ванне между FeO и C ; и потому почти всегда введение прибавок сопровождается кипением ванны и выделением CO .

4) Закись железа вступает в реакцию с Mn , Si , Al или угле-

родом, в зависимости от температуры ванны и концентрации примесей. Реакции эти при слабых концентрациях растворов часто идут во времени, что редко учитывается сталеварами, и потому весьма часто разлитая по изложням сталь представляет собой продукт еще незаконченных реакций раскисления.

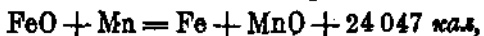
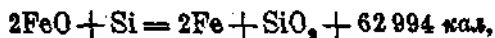
5) Но во всяком случае добавки раскислителей увеличивают концентрации Si, Mn и Al и потому всегда более или менее полно воздействуют на FeO. Вопрос же, нас интересующий, состоит в том, какие добавки в каких случаях действуют наиболее энергично и дают сталь с наименьшим содержанием закиси железа.

По анализу стали нельзя судить о степени ее раскисленности; а так как реакции раскисления суть функции не только состава, но и температуры ванны, то дать рецепт раскисления для всех случаев жизни невозможно; зато в каждом данном отдельном случае очень нетрудно найти наиболее выгодные условия для раскисления. Рассмотрим главные случаи.

Раскисление чрезмерно горячей ванны. Пусть имеем чрезмерно горячую «дурную» сталь Snelus, Чернова и других (стр. 63). Как ее раскислить? Очевидно, что при чрезмерно перегретой ванне реакции раскисления алюминием, кремнием и марганцем охотно не пойдут; в частности увеличение концентрации марганца вызовет частичную реакцию раскисления, но это последнее не пойдет до конца. Единственным раскислителем горячей стали может быть углерод. Марганец же и кремний могут воздействовать на ванну только во время остывания стали.

Из сказанного следует, что для того чтобы раскислить полученную вследствие чрезмерно горячего хода «дурную» сталь, надо ее остудить. И действительно, по свидетельству Мюллера, «кремний после прибавки зеркального чугуна быстро выгорает. Единственной объясняющей это причиной служит охлаждение ванны холодной прибавкой». По его же словам «на большинстве заводов стальные обрезки прибавляют к готовому продукту непосредственно перед литьем».

Итак, в этом случае сталь перед разливкой застуживают и этим вызывают в ней экзотермические реакции раскисления:



т. е. путем охлаждения ванны делают «дурную» сталь Чернова «хорошей» сталью Мюллера.

Совершенно оригинальный способ такого раскисления был применен в Петрограде на Путиловском заводе и заводе Siraing. Работа велась поочередно на двух конверторах, причем конвертор, в котором продувка кончалась, клался на спину и держался в таком положении до тех пор, пока шла продувка в рядом стоящем конверторе. Когда во втором конверторе продувка

подходила к концу, из первого выливалась сталь и заливался чугуи. Конвертор пускался на дутье, когда операция во втором заканчивалась, и второй конвертор клался на спину. Так как операция шла около 20—25 мин., то около 15—20 мин. сталь спокойно стояла в конверторе. Этого времени вполне достаточно для некоторого остывания металла и раскисления его под совокупным воздействием Si, Mn, а при горячей стали и C, находившихся в ванне.

Такой способ работы прекрасно сохраняет реторту от остывания, влияние же горячей футеровки на ход процесса уже разъяснено мною выше.

Чрезвычайно интересный, но рискованный способ раскисления «дурной» стали применялся в Катав-ивановском заводе. Когда мастер, налив первую изложницу, видел, что операция кончена чрезмерно горячо, и в реторту недоброшено рельсовых концов, что сталь густа, задерживается пленкой окисей, будет содержать по анализу много кремния и даст плохие результаты при прокатке, то он во все следующие изложницы во время наполнения их сталью вливал по три четверти или целому ведру воды и лил сталь в воду сначала тонкой струей, а потом через все отверстие. При этом раздавался ряд выстрелов, но металл из изложниц не выбрасывало. Сталь, отлитая с водой, каталась несравненно лучше, чем сталь, отлитая без воды¹.

Объяснить это явление очень нетрудно. Когда мне случилось в Н.-Салде сделать чрезмерно горячую операцию и получить после присадки ферромарганца «дурную» сталь состава²:

C—0,18; Si—0,53; Mn—0,47,

S—0,029; P—0,09; Cu—0,18,

то я испробовал ее прокатать в рельсы. Мне это не удалось, ибо уже при обжиге слитка в заготовку его весь разорвало мелкими трещинами. Тогда я сломал слиток этой стали под копром и увидел такую картину: слиток внутри был совершенно беспузырист, но по периферии его была оболочка, толщиной в 1¼ дюйма, сплошь состоящая из «сот» чрезвычайно пузыристой стали.

Как объяснить то, что внутренность слитка беспузыриста, корка же стали, застывшая первой, оказывается настолько пузыристой, что обрагилась в соты? Изучая явление «сот» на других слитках, я пришел к выводу, что этому явлению должно дать такое объяснение.

Сталь была чрезмерно горяча и потому богата FeO. Влитая в изложню, она при застывании образовала на поверхности щетку кристаллов более чистого металла, причем выделились между-

¹ Н. Тонков. «Горн. журн.», 1899.

² «Горн. журн.» 1889, 7—8.

в изложне, в ней уже происходят реакции раскисления марганцем и кремнием, и корка по периферии верхней части слитка состоит уже из более здоровой стали.

Если все это так, то содержание кислорода в одном и том же слитке должно быть различно. Верхняя часть должна быть здоровее нижней, хотя по законам ликвации должно было бы быть как раз наоборот: в верхней части, стынувшей последней, должно быть закиси железа больше, чем в нижней.

Исследования Вейнберга¹ как раз указывают нам, что благодаря ликвации верхняя часть болванки богаче С, Мп, Si, S и P, но беднее закисью железа, чем нижняя часть. Эту бедность верхней части болванки кислородом он считает следствием только увеличенной концентрации примесей; но конечно это не так. В верхней части слитка сталь медленно стынет, а потому в ней завершаются в большей степени реакции раскисления кремнием и марганцем, чем в нижней.

Вейнберг исследовал малую бессемеровскую болванку и нашел:

в верхней ее части: 0,032% O₂; 0,149% Si; 1,447% Мп;

0,119% S; 0,092% P; 0,567% C;

в нижней ее части: 0,089% O₂; 0,093% Si; 1,007% Мп;

0,042% S; 0,072% P; 0,399% C.

Затем он исследовал мартеновскую болванку в 10 т весом; анализ дал:

для верхней части: 0,093% O₂; 0,141% Si; 1,47% Мп;

0,124% S; 0,092% P; 0,475% C;

для нижней части: 0,131% O₂; 0,0087% Si; 1,23% Мп;

0,076% S; 0,079% P; 0,412% C.

Затем исследовался мартеновский лист, причем был получен образец:

из верхней части: 0,029% O₂; сл. Si; 0,78% Мп; 0,070% S; 0,189% C;

из нижней части: 0,034% O₂; сл. Si; 0,72% Мп; 0,062% S; 0,161% C.

Все эти исследования настойчиво указывают на то, что верхняя часть болванки состоит из стали более здоровой, чем нижняя часть.

Ф. Мюллер дает чрезвычайно интересный пример раскисления стали операции завода Bochum, сделанной горячее нормы, без холодных присадков.

¹ «Горн. журн.» 1903.

кристаллические бассейны маточного раствора, в которых концентрировались примеси стали. Таким образом между кристаллами корки слитка получились ликвационные участки, обогащенные С, S, P и FeO. Увеличение концентрации FeO и С в этих ликвационных бассейнах вызвало выделение CO, а с ней и других газов. Таким образом в отвердевающей корке получились пузыри газов, вытянувшиеся вдоль кристаллов железа и придавшие им вид сота. Ледебур¹⁾ нашел, что давление газов в пузырьках достигает 8 ат, а следовательно при температуре застывания стали около 1450° это давление может достигнуть 50 ат упругости, достаточной для полной деформации кристаллов. Таким образом получилась та пузыристая оболочка, которую мы наблюдаем в этой дурной стали. Как же объяснить полную беспузыристость центральной части слитка?

Защищаемая коркой пузыристой стали центральная часть слитка медленно стыла, почему в ней создались условия, выгодные для раскисления закиси железа кремнием и марганцем. Это раскисление завершилось, образуя SiO₂ и MnO, т. е. твердые продукты раскисления, без образования газовых пузырей.

Наружная пузыристая корка плохо раскисленной стали при обжиге конечно давала равнины, но равнины мелкие, не глубокие, ибо слой пузырей не толст, а середина же слитка состоит из здоровой стали.

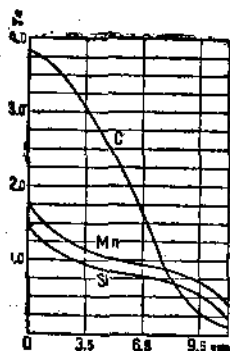
Отливка через воду по способу Катав-ивановского завода способствовала охлаждению стали и ее раскислению до образования корки, и потому сталь, так охлажденная, не давала слоя пузырей по периферии и благополучно каталась в рельсы.

Итак, чрезмерно горячая «дурная» сталь перед разливкой должна быть первым делом остужена. Такое охлаждение делает ее из «дурной», горелой — здоровой сталью без каких-либо особых прибавок.

Однако для полного раскисления стали нужно время, и это обстоятельство делает описанный процесс раскисления не очень легко осуществимым на практике.

Рассматривая продольные разрезы болванок с пузырями по периферии, мы замечаем всегда, что количество пузырей в нижней части слитка больше, чем в верхней. Верхняя часть нередко даже совсем свободна от этих пузырей. Очевидно, что горячая, нераскисленная сталь из ковша быстро остуживается холодной изложней и днищем, а

внизу слитка получается корка нераскисленной стали. Когда заполняется верхняя часть изложни, сталь успевает охладиться



Фиг. 7. Диаграмма выгорания примесей при горячей плавке.

¹⁾ Ледебур, Мет., чугу., жел. и стали.

в изложне, в ней уже происходят реакции раскисления марганцем и кремнием, и корка по периферии верхней части слитка состоит уже из более здоровой стали.

Если все это так, то содержание кислорода в одном и том же слитке должно быть различно. Верхняя часть должна быть здоровее нижней, хотя по законам ликвации должно было бы быть как раз наоборот: в верхней части, стынувшей последней, должно быть закиси железа больше, чем в нижней.

Исследования Вейнберга¹ как раз указывают нам, что благодаря ликвации верхняя часть болванки богаче С, Мп, Si, S и P, но беднее закисью железа, чем нижняя часть. Эту бедность верхней части болванки кислородом он считает следствием только увеличенной концентрации примесей; но конечно это не так. В верхней части слитка сталь медленно стынет, а потому в ней завершаются в большей степени реакции раскисления кремнием и марганцем, чем в нижней.

Вейнберг исследовал малую бессемеровскую болванку и нашел:

в верхней ее части: 0,032% O₂; 0,149% Si; 1,447% Mn;

0,119% S; 0,092% P; 0,567% C;

в нижней ее части: 0,089% O₂; 0,093% Si; 1,007% Mn;

0,042% S; 0,072% P; 0,399% C.

Затем он исследовал мартемовскую болванку в 10 т весом; анализ дал:

для верхней части: 0,093% O₂; 0,141% Si; 1,47% Mn;

0,124% S; 0,092% P; 0,475% C;

для нижней части: 0,131% O₂; 0,0087% Si; 1,23% Mn;

0,076% S; 0,079% P; 0,412% C.

Затем исследовался мартемовский лист, причем был получен образец:

из верхней части: 0,029% O₂; сл. Si; 0,78% Mn; 0,070% S; 0,189% C;

из нижней части: 0,034% O₂; сл. Si; 0,72% Mn; 0,062% S; 0,161% C.

Все эти исследования настойчиво указывают на то, что верхняя часть болванки состоит из стали более здоровой, чем нижняя часть.

Ф. Мюллер дает чрезвычайно интересный пример раскисления стали операции завода Bochum, сделанной горячее нормы, без холодных присадков.

¹ «Горн. журн.» 1903.

Исследование плавки дало такие результаты (табл. XIV).

Таблица XIV.

Время		Садка	3¼ мин.	6¼ мин.	9¼ мин.	11¼ мин.	После присадки 8¼ зеркального чугуна
		Содержание в %					
	C	3,92	2,980	1,751	0,299	0,05	0,418
	Si	1,49	0,886	0,749	0,634	0,128	0,340
	Mn	1,77	1,020	0,940	0,736	0,260	1,066

Схема выгорания примесей изображена кривыми на диаграмме фиг. 7. Подобная же плавка была тщательно анализирована в момент ее раскисления, и вот что дал подсчет.

Вес отлитой стали 7800 кг, зеркального чугуна присажено 600 кг. Анализы их даны в табл. XV.

Таблица XV.

	До присадки зер- кального чугуна	После присадки	Анализ зерка- льного чугуна
C	0,046	0,256	4,31
Si	{ 0,122	{ 0,227	0,571
	{ 0,123	{ 0,210	
Mn	0,248	{ 0,700 0,722	
			10,86

Оказывается, что раскисление стали сопровождается восстано-
влением кремния из шлака — реакцией для нас новой.

Сделаем подсчет в килограммах количеств C, Si и Mn в ме-
талле до раскисления, в зеркальном чугуне и в металле после
раскисления.

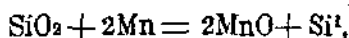
Получим такую таблицу:

Таблица XVI.

Пробы		I До при- содки зер- чугуна	II После присадки зерк. чуг	III В зер- кальном чугуне	I + III	I + III - II	Соответ. коли- чество кисло- рода
Вес кг	C	3,330	19,97	25,86	29,19	+ 9,22	+ 12,29
	Si	8,83	18,17	3,43	12,26	- 5,91	- 6,75
	Mn	17,93	55,46	66,16	83,11	+ 27,65	+ 8,04
	Общий вес	7 240	7 800	600			

Итак за счет 27,65 кг марганца увеличивалось на 6,91 кг содержание кремния.

Переведа расчет на 1 кг кислорода найдем, что марганец всего присоединил к себе 8,04 кг O_2 , из них 6,75 кг взято им от кремнезема по реакции:



термичность коей следующая:

$$-196\,420 + 2 \cdot 90\,760 = -14\,900 \text{ кал на } 32 \text{ кг } O_2.$$

На единицу кислорода эта реакция поглощает 465 кал.

Отсюда нетрудно вычислить термичность всех реакций раскисления:

1) раскисления углеродом (стр. 36):

$$(-2\,330) \cdot 12,29 = -28\,636 \text{ кал},$$

2) раскисление марганцем:

$$(+1\,503) \cdot (8,04 - 6,75) = +1\,503 \cdot 1,29 = +1\,939 \text{ кал},$$

3) реакция восстановления кремния:

$$(-465) \cdot 6,75 = -3\,139 \text{ кал}.$$

В совокупности все три реакции дадут:

$$-28\,636 + 1\,939 - 3\,139 = -29\,836 \text{ кал}.$$

Итак ванна была чрезмерно горяча, а потому в ней развились реакции с поглощением тепла, остулившие ее на 29 836 кал.

Чем же раскислена ванна? Совокупным воздействием 2 раскислителей — углерода и марганца. Всего извлечено из ванны кислорода:

$$12,29 + (8,04 - 6,75) = 13,58 \text{ кг},$$

что при весе ванны в 7 800 кг составляет

$$13,58 : 7\,800 = 0,174\%.$$

Из них только 9,5% извлечено марганцем, остальные же 90,5% извлечены углеродом. Могущее возникнуть подозрение, что марганец мог брать кислород не от закиси железа, растворенной в ванне, а мог вступить в обменное разложение со шлаком, по реакции



ничего общего с раскислением не имеющей, не должно иметь места, ибо эта экзотермическая реакция идти не могла.

Из сказанного ясно, что действительно в очень горячей

¹ Или более вероятно: $3(FeO)_2(SiO_2)_2 + 2Mn = 2MnOSiO_2 + 6FeOSiO_2 + Si$

ванне раскислителем является углерод. Что же касается марганца и кремния, то участие их в раскислении горячей ванны ничтожно; исследования Ф. Мюллера вполне подтверждают принцип Вант-Гоффа—Ле Шателье, что в горячей ванне охотно идут только реакции с поглощением тепла.

Из всего вышесказанного не следует делать неправильного вывода, что к горячей ванне совсем не следует делать присадок Mn и Si, так как они все равно не подействуют. Надо иметь в виду, что всякая сталь в конце концов остужается и отвердевает; вот в это-то время остывания присадки Mn и Si могут оказать то раскисляющее на сталь воздействие, которого они не оказывали, когда металл был горяч, и которое необходимо, так как углерод не был способен раскислить ванну до конца.

При рассмотрении явления остывания слитков в наклонных мы увидим, что по мере выпада из ванны кристаллов малоуглеродистого железа (так называемых смешанных кристаллов) маточный раствор обогащается закисью железа и углеродом. Увеличение концентрации этих двух примесей вызывает реакцию между ними даже в остывающей ванне, и результатом этой реакции является выделение окиси углерода, а с нею вместе водорода и азота. Начинается рост остывающей стали, сдержать который бывает крайне трудно.

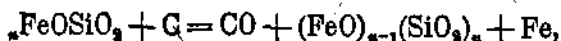
Получаются так называемые «головы» на слитках, образовавшиеся за счет пустот внутри слитка.

Рост стали может быть уничтожен или ослаблен раскислителями (Mn и Si), имеющимися в металле. Условия для воздействия их на FeO в данном случае очень благоприятны, и они действительно являются успокоителями стали.

Таким образом плотность, беспузыристость центральных частей слитка должны толковаться, как результат несколько запоздалого воздействия марганца и кремния на растворенную закись железа. С этой точки зрения внешние пузыри в корке слитка знаменуют торопливость отливки. Если бы мы выдержали сталь подольше в ковше, мы могли бы от них избавиться.

На практике сталевар должен отдавать себе ясный отчет, с какого рода ванной он имеет дело. Поэтому для хорошей работы существенную роль играет знание признаков горячей ванны. Из вышеизложенной роли углерода как раскислителя горячей ванны следует, что, чем горячее ванна, тем большее участие в раскислении принимает углерод, а следовательно тем больше выделится окиси углерода, и тем больше закипит ванна при введении в нее зеркального чугуна или ферромарганца. Действительно, когда реторта положена на спину, и в горло ее кладут нагретый ферромарганец, льют расплавленный зеркальный или просто серый чугун, то из горла реторты выделяется столб белого пламени окиси углерода тем больше, чем горячее металл. Таким образом появление большого пламени из горла реторты в момент раскисления ванны свидетельствует о высокой ее температуре.

Однако показательность этого признака сильно страдает от возможной реакции:



являющейся результатом нарушения равновесия между шлаком и углеродом металла. Если ванна сильно смягчена и шлак очень железнит, то СО может выделяться в значительном количестве и при не очень горячей ванне, что надо всегда иметь в виду при оценке величины пламени окиси углерода во время раскисления.

Раскисление стали нормальной температуры. Сталь нормальной температуры получается при нормальных условиях продувки, когда к концу 2-го и началу 3-го периода в ванне остается количество Si и Mn, достаточное для необходимого возвышения температуры ванны, а потому горение железа почти не имеет места. Сталь получается бедная закисью железа, и раскислить ее не представляет особых затруднений.

Раскисление возможно добавками углеродистыми (ферромарганец, зеркальный чугун, бедный кремнистый чугун) и добавками безуглеродистыми (богатый ферросилиций и ферроалюминий).

Раскисление добавками безуглеродистыми есть раскисление в чистом виде. Добавка Si и Al увеличивает их концентрацию в стали, и они, реагируя на закись железа, дают SiO_2 и Al_2O_3 , образующие шлак. Некоторая прибавка Mn улучшает условия плавкости этого шлака и отделения его от стали и потому считается весьма полезной¹.

При стали нормальной температуры условия для этих реакций достаточно благоприятны, и мы легко получаем вполне беспузыристую здоровую сталь.

При раскислении углеродистыми прибавками мы получаем наложение двух явлений.

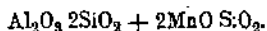
1. Введение в ванну углерода понижает температуру ее плавления, а потому перегревает ванну.

2. Происходит нарушение равновесия FeO не только с Mn, Si и Al, но также и с углеродом. Поэтому, несмотря на то, что ванна во время раскисления охлаждается, в ней возникает реакция восстановления закиси железа углеродом, т. е. реакция, идущая с поглощением тепла.

В результате в раскислении ванны принимают участие не только Si, Mn и Al, но и углерод. Это явление раскисления идет и за счет углерода, показывает энергичное кипение ванны, следом за введением углеродистых раскислителей. В этом же убеждает нас и непосредственный количественный подсчет выгорания примесей.

¹ Крупн взял патент на раскислитель AMS состава:

Al — 11,04%; Mn — 20,84%; Si — 22,80% (богатый); и другой: Al — 5,5 — 6,5%; Mn — 8 — 10%; Si — 10 — 12%; C — 1,4 — 1,5%. Окисляясь, этот материал дает легкоплавкий силикат состава:



Например: Кинг (C. F. King)¹ для одной старо-американской (английской) операции сообщил следующие данные раскисления:

ТАБЛИЦА XVII.

Проба		I продукты металл.	II после рас- кисления	III внесено терр. чуг.	I + III	I + III - II	Соответств. количество кислорода
Количество в % ванны	C	0,034	0,367	0,460	0,494	0,127	0,169
	Si	0,037	0,060	0,071	0,108	0,048	0,055
	Mn	0,097	1,175	1,710	1,807	0,632	0,184
							$\Sigma = 0,408$

Всего извлечено из ванны кислорода 0,408%,² причем углерод извлек 41,42% этого количества, кремний — 13,48%, и марганец — 45,10%.

Очевидно, что участие углерода в раскислении ванны тем больше, чем температура ее выше, а потому энергичное вскипание ванны при введении углеродистых добавок всегда считается благоприятным признаком для раскисления ванны.

Раскисление стали холодных операций. К моему глубокому сожалению, у меня нет ни одного исследования раскисления стали стылой операции. Разливка этой стали отличается большими трудностями; выделяющиеся газы поднимают пузырем густеющий металл, не будучи в силах прорвать его пленку. Когда пузыри стали прорвется, оказывается, что выполненная, как казалось, сталью изложня на самом деле почти пуста и при остывании дает слиток с громадной усадкой или «бураком» иногда на $\frac{1}{3}$ всей высоты слитка.

Как объяснить такую склонность стылой стали выделять газы и какие меры можно предложить для ослабления их выделения?

Было бы неправильно думать, что стылая неспокойная сталь выделяет газов больше, чем обыкновенная пузыристая сталь, в раскислении коей принимает деятельное участие углерод. Нужно думать, что из стылой стали газов выделяется не так много, но способ выделения их крайне для нас тягостен; густота³ стали препятствует свободному выделению газов, задерживает их в стали, почему и создается впечатление, что газов выделяется очень много.

¹ «Trans. of the Amer. Ins. of Min. Eng.», том IX, 1880—81, стр. 259.

² Цифра несомненно преувеличенная: очевидно имела место реакция взаимодействия Mn с FeO шлага, или может быть продукт металла был так пересыщен FeO, что часть FeO была уже выделена из раствора. Maximum растворимости O₂ в стали по Ледебурю 0,25%.

³ Это очень трудно доказать и объяснить, но практика хорошо известно, что нераскисленная сталь очень густа и резко отличается от жидкой и подвижной раскисленной стали.

Но если допустим, что газов выделяется немного, то самый факт выделения газов из стылой ванны, повидимому, плохо вяжется с теорией подвижного равновесия, на которой мы базируем все учение о получении стали.

В самом деле выделение газов происходит под влиянием выделения окиси углерода, которая есть продукт эндотермической реакции, совершающейся в стылой ванне, что, казалось бы, совершенно не вяжется с принципом Вант-Гоффа—Ле Шателье. Это кажущееся противоречие объяснить совсем нетрудно. Сталь холодных операций быстро стынет в изложнях, причем происходит резкое увеличение концентрации углерода и закиси железа в маточном растворе, нарушающее равновесие этих примесей и вызывающее выделение окиси углерода даже в стынувшей ванне.

Единственным средством борьбы с выделением газов при разливке стылой стали является полное раскисление ее примесями, не дающими газообразных продуктов и не увеличивающими концентрацию углерода, т. е. раскисление кремнием и алюминием, что на практике и применяется прибавкой их прямо в изложни. Однако практики замечают, что слишком поздняя посадка Al и Si в изложни не приносит пользы.

Раз началось выделение смешанных кристаллов, и концентрация C и FeO в маточном растворе слишком возросла, то успокоить сталь прибавкой Al и Si уже не удастся; быстрое увеличение концентрации FeO и углерода в маточном растворе, несмотря на прибавки раскислителей, вызывает реакцию выделения CO и попутное выделение H_2 и N_2 .

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

РАЗЛИЧНЫЕ ВИДОИЗМЕНЕНИЯ ПРОЦЕССА ПРОДУВКИ ЧЕРЕЗ ДНО

После рассмотрения нами физико-химических условий продувки, нам очень нетрудно будет разобраться в различных видоизменениях этого процесса, так как вся разница этих видоизменений заключается в количестве примесей и температурных условиях продувки. Один и тот же чугун в одной и той же реторте можно пробессемеровать по английской и по немецкой схеме; вся разница будет только в начальной температуре чугуна. Но каждое из этих видоизменений подчеркивает одно из условий продувки, а потому деление процесса на видоизменения имеет педагогическое значение.

Английское бессемерование

Английское бессемерование ¹ в его чистом виде есть бессемерование чистых гематитовых чугунов с содержанием кремния $2-2\frac{1}{2}\%$, и с очень небольшим количеством марганца, менее чем 1% , как показывает приводимая табл. XVIII (М. А. Павлов, Лекции по бессемерованию).

Таблица XVIII.

Название фирм	C	Si	Mn	P	S
	В процентах				
Barrow Hematite Co					
(доменный) { № 1	3,65	2,94	0,54	0,05	0,048
{ № 3	3,37	2,41	0,41	0,06	0,065
Walsawa					
(доменный) { № 1	3,6	2,5	1,0	0,045	0,02
{ № 3	3,3	2,1	0,8	0,045	0,03

¹ К этому типу относится и старо-американское бессемерование, описанное С. F. Kingom (см. примечание, стр. 88).

ТАБЛИЦА XIX.
Операция, исследованная Кинном.

Состав в %	От начала операции мин.					Зерк. чугун	II		Скрап	III		Уго- рмо	Затрачено кислорода
	От начала операции мин.						Сталь	Внес. зеркала, чугуна		I+II			
	0	8	15	17	18								
C	3,543	3,199	1,230	0,297	0,034	4,838	0,367	0,264	0,460	0,494	0,127	$0,127 \cdot \frac{16}{12} = 0,169\%$	
Si	2,384	1,07	0,108	0,058	0,037	0,67	0,060	0,103	0,071	0,103	0,048	$0,048 \cdot \frac{16}{28} = 0,0559\%$	
Mn	0,496	0,151	0,133	0,129	0,097	16,120	1,175	1,229	1,710	1,807	0,622	$0,632 \cdot \frac{16}{55} = 0,184\%$	
P	0,069		0,092			0,0897							

Операция была достаточно горяча, ибо прибавлено скрапа 5% веса стали.

ТАБЛИЦА XX.
Состав шлама операции Кинна.

Состав в %	От начала операции мин.				После прибавки зеркального чугуна	Состав в %	От начала операции мин.				После прибавки зеркального чугуна
	8	15	17	18			8	15	17	18	
SiO ₂ . .	62,665	73,214	75,604	61,293	64,143	MnO . .	15,839	11,8 9	10,922	10,863	12,913
Al ₂ O ₃ . .	7,984	4,512	5,203	4,217	5,861	CaO . .	0,659	1,110	0,960	0,747	0,745
FeO . .	1,966	нет	нет	13,506	14,007	MgO . .	0,518	0,641	0,399	0,288	0,244
						Корольки железа ¹	10,502	8,724	7,715	9,086	2,387

¹ Корольки железа удалялись при помощи магнита, кусочки гашеностера набойки — при помощи лупы.

ТАБЛИЦА XXI.

Плавка завода WitkoWitz.

Состав в %	0	2	4	6	8	9 ¹ / ₂
	Минут от начала операции					
Плавка I						
Si	1,45	0,92	0,63	0,42	0,41	0,044
Mn	3,67	3,23	2,81	2,72	0,96	0,31
C	3,02	2,91	2,72	2,06	0,643	3,143
P	0,303	0,312	0,315	0,316	0,314	0,318
S	0,025	0,024	0,025	0,029	0,024	0,029
Плавка II						
Si	1,35	0,99	0,538	0,528	0,25	0,053
Mn	3,02	2,91	1,97	1,29	0,44	0,25
C	3,26	3,19	2,68	2,50	0,664	0,129
P	0,296	0,294	0,301	0,306	0,297	0,298
S	0,026	0,028	0,022	0,022	0,024	0,026
Плавка III						
Si	1,4	0,94	0,58	0,47	0,41	0,14
Mn	3,28	2,79	2,59	1,02	0,62	0,29
C	3,75	3,68	2,99	2,32	0,66	0,12
P	0,296	0,304	0,319	0,320	0,320	0,326
S	0,030	0,018	0,018	0,017	0,019	0,018

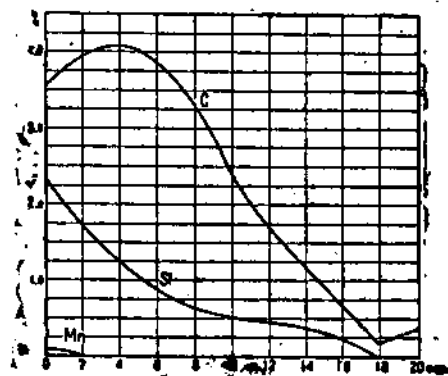
Чугун, кривые выгорания которого приведены на диаграмме (фиг. 8), был состава (в процентах):

C — 3,57, Si — 2,26, Mn — 0,04, S — 0,107 и P — 0,073.

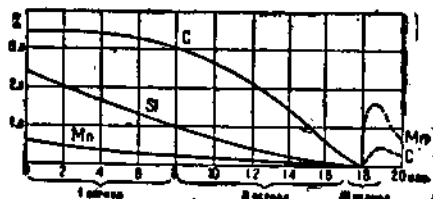
Количество Mn очень незначительно, поэтому кривая его не играет в диаграмме никакой роли.

Чугун вливался, при работе таким способом, в слабо нагретую реторту и при невысокой температуре, поэтому диаграмма показывает очень ясно выраженный затяжной 1-й период, в продолжение 5—8 мин. В первые минуты дутье утилизировалось только частично, чем и объясняется продолжительность 1-го периода. Диаграмма фиг. 9 изображает кривые выгорания примесей операции завода Bethlehem Iron Co в 1879 г., исследованной Кингом (см. табл. XIX и XX).

Диаграмма ясно указывает на существование 1-го периода в продолжение целых 8 минут, за которое успело выгореть только 0,35% C.



Фиг. 8. Диаграмма английского бессемерования.



Фиг. 9. Диаграмма английского бессемерования.

Кремния за это время сгорело 1,31%, марганца 0,34%. Такой затяжной характер 1-го периода заставляет нас думать, что продувка началась очень плохой утилизацией воздуха, и в газах начала 1-го периода должен быть свободный кислород.

2-й период шел 9 минут и настолько горячо, что во время этого периода продувки было брошено 5% концов¹. Этим объясняется горение Si во все время 2-го периода. Если бы концы не были брошены, мы получили бы чрезмерно горячий ход операции, горение кремния остановилось бы, и в конечном продукте мы получили кремнистую сталь.

Подтверждением этого положения служат анализы следующих трех бессемеровских плавок, сделанных в заводе Witkowitz². Все три плавки сделаны из очень близких по составу марганцовистых чугунов, но следом одна за другой, почему

¹ Чугуна влило 7 257 кв.

² «St. u. Eis.» 1905, 1127

третья плавка сделана в конверторе очень сильно нагретом первыми двумя плавками.

Это сейчас же сказалось на составе конечного продукта третьей плавки, в котором оказалось 0,14% Si, хотя в чугуна количество кремния было меньше, чем в первой плавке.

Из этих примеров мы ясно видим металлургическое значение своевременной и достаточной заброски. Она гарантирует плавку от получения чрезмерно горячей горелой стали. Вместе с тем последний пример выясняет нам роль предварительного нагрева набойки конвертора, сделавшего нормальную операцию чрезмерно горячей.

Возвращаясь к плавке Кинга. О раскислении этой плавки писано выше (стр. 88). Теперь же укажу на анализы шлаков этой операции (см. табл. XX): они очень богаты SiO_2 и бедны MnO и FeO . Бедность марганцем объясняется отсутствием его в чугуне, бедность же железом указывает на горячий ход операции. Это все делает шлак богатым кремнеземом и обуславливает его густоту и плохую подвижность в такой степени, что кашеобразный шлак нередко приходится выгребать из реторты ключом.

Если в чугуне много марганца, то он всегда беден кремнеземом. Богатство шлака MnO делает его очень жидким.

Шлак кашеобразный неудобен, ибо, налипая на стенки, затрудняет уход за ретортой и ковшом; шлак же марганцовистый, благодаря своей жидкости, размывает и разъедает футеровку реторты.

Таким образом качество шлака сильно влияет на службу днищ и футеровки реторт и должно непременно учитываться при суждении об их работе.

Бессемерование Катав-ивановского завода

Бессемерование Катав-ивановского завода должно быть отнесено к марганцовистому видоизменению английского процесса. В Катаве вливаемый в реторту доменный чугун старались иметь всегда достаточно горячим, избытком же тепла от горения примесей пользовались для переработки очень большого количества заброски концов рельс.

Исследованная Н. Р. Тонковым операция¹ была сделана из чугуна, содержавшего Si—1,88; Mn—4,24; C—4,48; Cr—0,4 (фиг. 10). Операция охлаждалась заброской 1550 кг рельсовых концов на 5250 кг домного жидкого чугуна.

Слитков было получено 5400 кг.

Состав конечного шлака был приблизительно таков (в процентах).

SiO_2 —48,52; Al_2O_3 —1,04; Cr_2O_3 —0,80; FeO —10,4; MnO —39,2;
 CuO —0,55; MgO —0,16.

¹ «Г. р. и. журн.» 1898.

Благодаря обилию марганца, шлак был очень жидок.

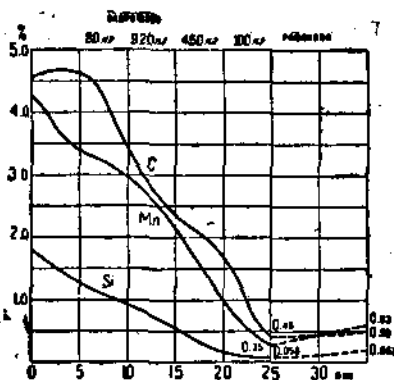
Как видно из газовых анализов, в реторту поступал чугун настолько горячий, что операция начиналась почти сразу, ибо кислорода в первых пробах нет, или он весьма быстро исчезает.

ТАБЛИЦА XXII

Операция Катав-ивановского завода

Начало взятие пробы	Конец взятие пробы	O ₂	CO ₂	CO	N	
<i>Начало операции 1 ч. 33 м.</i>						
1"34'	1"36'	0,7	9,6	0,0	89,7	Заружено в реторту Чугуна 4800 кгг Прибавлено в реторту Рельсов. концов 2000 кгг Ферромангана 30 кгг Серого чугуна 50 кгг Продолжит. операции 27 м. Первый период 3 м.
1"38'	1"41'	0,0	2,3	19,0	78,7	
1"41½'	1"43¼'	0,0	4,0	13,2	82,8	
1"45¼'	1"47¾'	0,0	3,4	24,4	72,2	
1"48¼'	1"50'	0,0	3,6	16,8	79,6	
1"52¼'	1"54¾'	0,0	4,0	14,3	81,7	
1"56'	1"58'	0,0	1,4	16,9	81,7	
<i>Конец операции 2 ч. 00 м.</i>						
<i>Начало операции 3 ч. 29 м.</i>						
3"20½'	3"31'	3,2	6,2	0,0	88,6	Заружено в реторту Чугуна 4380 кгг Прибавлено в реторту Рельсов. концов 800 кгг Ферромангана 60 кгг Серого чугуна 50 кгг Продолжит. операции 20 м. Первый период 3 м.
3"32'	3"33½'	3,0	6,0	0,0	69,0	
3"34'	3"35'	0,0	9,4	9,8	80,8	
3"37¼'	3"39'	0,0	4,0	16,0	80,9	
3"39½'	3"40'	0,0	4,0	15,0	81,0	
3"42'	3"43¼'	0,0	4,4	11,0	84,6	
3"44'	3"45'	0,0	2,6	18,4	79,0	
3"46¼'	3"48'	0,0	1,3	23,9	74,8	
<i>Конец операции 3 ч. 49 м.</i>						

За год слитков получено 87,93%, угару — 12,07%. Заброска составляет 39% веса чугуна, вливаемого в реторту.



Фиг. 10. Диаграмма бессемерования Катав-ивановского завода.

Итак в отличие от английского бессемерования в Катав-ивановском заводе чугун поступал достаточно горячий. Это уничтожает период плохой утилизации воздуха, сокращает 1-й период и, вообще, поднимает температуру процесса, так что при составе чугуна Si — 2 1/4%, Mn — 4 1/4%, попутно перерабатывается до 40% заброски. На стр. 58 мы видели, что 1% заброски понижает примерно температуру ванны на 8,0°, откуда можно себе составить понятие, каким избытком тепла обладает операция.

Обилие марганца в доменном чугуне способствует получению натуральной здоровой стали, без прибавки FeMn, и прибавка последнего имеет характер только гарантии от краснотекучести¹ (см. стр. 71).

Американское бессемерование

Американский способ бессемерования отличается громадным числом операций в сутки. Гау (H. Howe)² дает годовые результаты бессемерования в Adonde: за год делалось при работе на двух ретортах в 10 т по 118 операций в сутки, т. е. на каждую операцию приходилось в среднем 12,2 мин. В Scranton на двух ретортах делалось 144 операции в сутки или по 10 мин. на операцию. Продувка идет непрерывно: на одной реторте операция кончается, на другой — начинается, без остановки мехов. При такой энергичной работе опорожненная реторта тотчас заполняется чугуном, и продувка ведется в конверторе, стенки коего все время раскалены до 1500°.

Мы уже видели, что таким путем можно сберечь до 0,6% Si (стр. 56). Но при такой быстрой работе американцам пришлось пренебречь «заброской» во время операции. Полати у горла реторты были уничтожены, и на случай слишком горячих операций американцы применили введение пара в дутье. Прибавка концов в реторту до начала операции иногда применяется, но в количестве не более 5%. Все стремление американских металлургов направлено на сокращение угара, расходов на дутье, ремонта днищ и реторты путем сокращения времени

¹ Н. Тонков, «Горн. Журн», стр. 31, 1898.

² St. v. Eis, 1890, стр. 1023.

продувки и уменьшения в чугуна содержания Si и Mn. К той же цели стремятся они, не жалея кокса на переплавку чугуна в вагранках. Достаточно высокая температура чугуна, однако без лишнего перегрева, обеспечивает короткий первый период и горячий ход операции. Этим путем американцам удалось понизить содержание Si в чугуна до 0,61—0,76%, при условии работы по пяти операций в час, причем возможна подсадка до 5% концов. При такой работе расход кокса в вагранках равен 8,5%, веса чугуна, угар в реторте и в вагранке 7,89%, и выход слитков 87,02%, веса чугуна.

Состав чугуна в среднем (в процентах):

C	— 3,36 — 3,66
Si	— 0,64 — 0,80 ¹
Mn	— 0,49 — 0,70
P	— 0,079 — 0,086
S	— 0,053 — 0,075

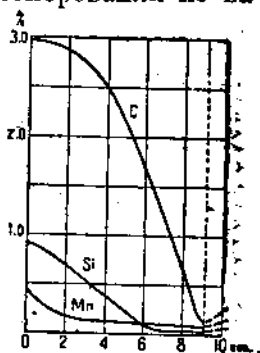
Время продувки от 8 до 14 мин., при прямом бессемеровании продувка идет дольше, чем при бессемеровании из вагранок². Давление воздуха 1,41—1,76 атмосферы.

Характер продувки виден из нижеследующих анализов металла и шлака (табл. XXIII).

Чугун ваграночный; в шихте вагранки было около 5% скрапа, почему чугун получился с пониженным содержанием углерода.

Вследствие повышенной начальной температуры чугуна, операция имела сокращенный 1-й период. Низкое содержание Si в готовом металле указывает на то, что операция не была чрезмерно горячей. С другой стороны, анализы шлака указывают на несомненное восстановление FeO из шлака в металл.

Подсчитывая угар железа, находящийся в шлаке 2-й, 3¹/₂-й, 6-й и 8¹/₂-мин., найдем такие цифры³:



Фиг. 11. Диаграмма американского бессемерования.

¹ Такое уменьшение количества Si оказалось вследствие. Практика показала, что выгоднее увеличивать его содержание до 0,9—1,0%.

² Влияние более низкой температуры доменного чугуна и худшей утилизации воздуха. Кроме того прямое бессемерование сопровождается неравномерным ходом процесса, что повышает расходы на концы, брак и содержание производства. В общем в Америке господствует работа из вагранок, которая, в конце концов, оказывается выгоднее.

³ По составу и весу шлака в данный момент определяется количество находящегося в нем железа и марганца. По количеству марганца в шлаке и соответствующей этому моменту процентной убыли его в металлической ванне находим вес ванны. Теперь, относим количество железа шлака к весу ванны, находим процентный угар железа.

Минуты	2	3 1/2	6	8 1/7
Угар в % веса металла ванны . .	2,29	1,74	1,05	1,18

ТАБЛИЦА XXIII

Изменение составов металла и шлака во время бессемерования по американскому способу.

Время продувки состав металла	М и н у т ы					
	0	2	3 1/2	6	8 1/7	9 1/8
C	2,98	2,94	2,71	1,71	0,53	0,04
Si	0,94	0,63	0,33	0,03	0,03	0,02
Mn	0,43	0,09	0,04	0,03	0,01	0,01
P	0,10	0,106	0,106	0,104	0,107	0,108
S	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Время продувки состав шлака	0	2	3 1/2	6	8 1/7	9 1/8
	0	2	3 1/2	6	8 1/7	9 1/8
SiO ₂	—	42,4	50,3	62,5	63,6	—
Al ₂ O ₃	—	5,6	5,1	4,1	3,0	—
FeO	—	40,3	34,2	21,3	21,4	—
Fe ₂ O ₃	—	4,3	1,0	1,9	2,6	—
MnO	—	6,5	7,9	8,8	8,9	—
CaO	—	1,2	0,9	0,9	0,9	—
MgO	—	0,36	0,34	0,34	0,36	—
Вес шлака кг .	—	700	656	605	630	—

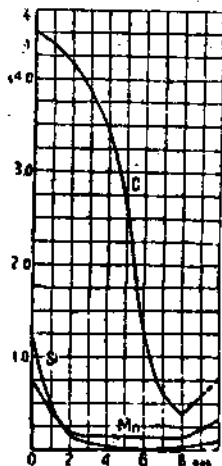
Уменьшение угара железа к концу продувки и бедность шлаков закисью железа, как результат восстановления FeO углеродом ванны, есть признак горячей плавки. Бедность шлаков закисью марганца и значительное содержание SiO₂ (по Campbell SiO₂ в бессемеровском шлаке доходит до 69%) делает шлак густым и предохраняет футеровку реторты от раз-

едания. Этим объясняется продолжительность службы футеровки американской реторты, которая выдерживает 30 000 плавов; днища реторты выдерживают 30—50 плавов.

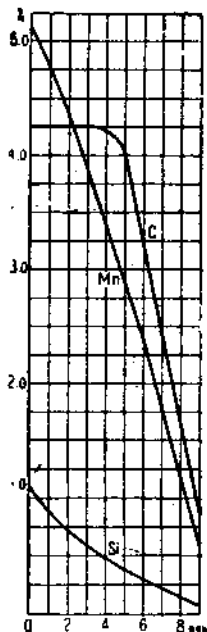
Шведское бессемерование

В Швеции доменная плавка велась раньше на древесном угле из богатых руд на слабо нагретом в чугунных аппаратах дутье. При этих условиях получить чугун с содержанием Si выше 1% весьма трудно, и шведы бессемеровали такой бедный кремнием чугун. Потом, с постановкой камерных регенеративных аппаратов Каупера, температура дутья была поднята, количество Si в чугуне увеличилось, и шведское бессемерование само собой исчезло. В табл. VII были приведены исследованные А. Таммом операции бессемерования четырех шведских заводов. Эти исследования были изучены нами во всех подробностях, и мы видели, что плавки трех первых заводов Långshyttan, Нукгорра и Bångbro являются типично холодными. Температура вливаемого в реторту чугуна была недостаточна для быстрого зажигания операции, и операции страдали затяжным 1-м периодом. Далее, во время 2-го периода вследствие недостаточной высокой температуры углерод горел в смесь $\text{CO} + \text{CO}_2$, гораздо более богатую углекислотой, чем это бывает при горячих операциях. Наконец в 3-м периоде горело железо, так как к этому времени в чугуне не оставалось достаточно марганца для обеспечения получения натуральной здоровой стали¹.

Холодный ход плавов заставил шведов останавливать плавку на нужном содержании углерода, не доводя ее до полного обезуглероживания, во время которого металл насыщался бы закисью железа. Это характерный шведский метод работы. Кроме того, так как металл в Швеции получался очень холодный, то там производилась отливка слитков прямо из горла реторты по



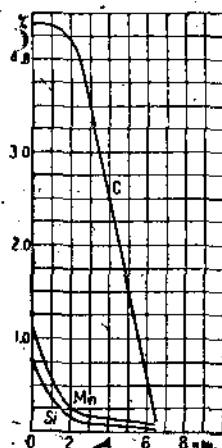
Фиг. 13. Диаграмма шведского бессемерования



Фиг. 12. Диаграмма шведского бессемерования

¹ Иногда шведы бессемеровали чугун с содержанием Mn—3—4%; тогда к концу операции он не выгорал вполне, и можно было обходиться без прибавки раскислителей (см. диаграмму фиг. 12).

методу Касперсона, чтобы не застудить сталь переливкой ее из реторты в отдельный ковш.



Фиг. 14. Диаграмма шведского бессемерования.

В общем шведское бессемерование есть предельно холодное бессемерование. Ведя его, шведы принуждены были принимать все меры для уменьшения потери тепла во время операции. Доменный чугун старались получить по возможности более горячим, ковш, в который выпускали чугун, нагревался на газовой горелке очень сильно, расстояние между домнами и ретортой делали по возможности меньше, располагая конверторы в поддомнике. Чугун вливали в горло реторты из носика ковша, избегая охлаждения в желобах. Сталь разливали из реторты ковшом Касперсона, накаливая его предварительно на газовой горелке. Реторта перед операцией также нагревалась очень сильно горелкой доменного газа.

Таким образом все устройство бессемеровских фабрик подчеркивало стремление беречь тепло чугуна и металла, поскольку это возможно.

Успех шведского бессемерования обыкновенно несправедливо приписывается краткости продувки. Во время моей поездки по Швеции в 1893 году эта идея уже была оставлена, и за краткостью операций не гнались.

Русское бессемерование

Двум русским металлургам Д. К. Чернову в Обуховском заводе и К. П. Поленову в Нижне-салдинском заводе мы обязаны проведением в жизнь идеи предварительного нагрева малокремнистых чугунов перед бессемерованием. Д. К. Чернов перегревал чугуны в вагранке. К. П. Поленов, работая на жидком доменном чугуне, перегревал его в печах Сименса.

Суть дела от этого не менялась. Перегретый чугун начинал бессемероваться при сокращенном 1-м периоде, причем период неполной утилизации воздуха исчезал совсем (см. табл. X), в Н-Салде, обыкновенно, операция начиналась прямо со 2-го периода, горение же марганца и небольшого количества Si растягивалось на весь 2-й период и заканчивалось в 3-м периоде, обеспечивая получение здоровой стали.

Исследование плавок Обуховского завода сделано не было; для бессемерования же Нижне-салдинского завода мы имеем несколько диаграмм.

Типичной плавкой для Нижне-салдинского бессемерования является плавка (№ 3002), сделанная из белого чугуна, стального хода домны, состава:

Si—0,75%; Mn—2,01%; C—3,70%.

Чугун этот в количестве 4 000 кг был влит в печь Сименса и нагрет, в продолжение от 1½ до 3 час. примерно до 1350°¹, затем выпущен в ковш, а из него по желобам — в реторту, из которой во время продувки через каждые три минуты брались пробы, давшие нижеследующую картину выгорания примесей (табл. XXIV).

ТАБЛИЦА XXIV.

Количество примесей в ‰.

Пробы	C	Si	Mn
Чугун начала операции	3,65	0,70	2,01
Метала после 3 мин.	2,50	0,56	1,31
» » 6 »	1,70	0,47	1,29
» » 9 »	1,05	0,43	1,04
» » 12 »	0,55	0,33	0,65
» » 14½ »	0,28	0,026	0,31

Несмотря на перерывы для взятия проб, операция прошла очень горячо, и было заброшено для охлаждения ванны 3‰ рельсовых концов.

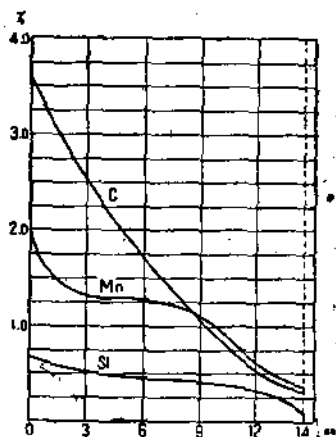
Кривые выгорания изображены на диаграмме (фиг. 15).

Операция эта характеризуется следующими обстоятельствами.

а) Полным отсутствием 1-го периода, вследствие перегрева чугуна перед бессемерованием.

б) Затяжкой горения Si и Mn по той же причине до времени начала 3-го периода, когда они своим горением обусловили необходимый подъем температуры и обеспечили получение здоровой стали, которая без добавочного раскисления² была разлита по изложням и затем прокатана в рельсы.

Вышеописанная операция была сделана из белого чугуна, получившегося при расстройстве хода доменной печи. Нормально же доменные печи ведут на серый чугун, содержащий около 1,25% Si; а в исключительных случаях получается даже темносерый спелистый чугун, содержащий до 2% Si.



Фиг. 15. Диаграмма Нижне-сальдинской операции № 3002.

¹ Точное определение температуры не делалось.

² Сталь обуглероживалась, в случае необходимости, серым чугуном.

Спелистостью чугуна пользуются для переработки в отражательных печах всех рельсовых концов и железной и чугуноной ветхости, получающихся в заводах. Таким образом печи Сименса являются регуляторами хода бессемеровской фабрики. Они всегда выпускают чугун определенной температуры и химического состава, несмотря на весьма неравномерный ход доменных печей, идущих на очень богатой шихте (85%) и древесном угле.

Примером операции из очень спелого чугуна может служить нижеследующая плавка (№ 1630).

В печь Сименса было посажено 1350 кг рельсовых концов когда они нагрелись, было влито 2700 кг спелистого доменного чугуна состава:

Si — 1,96; Mn — 3,45; C — 4,4%.

Расчетный состав чугуна, выходящего из печи Сименса:

Si — 1,31; Mn — 2,37; C — 3,06%.

Действительно был выпущен чугун:

Si — 1,18; Mn — 1,72; C — 2,28%.

Угорело:

Si — 0,13; Mn — 0,65; C — 0,78%.

Чугун был пробессемерован, и анализы проб дали нижеследующие результаты (табл. XXV).

ТАБЛИЦА XXV.

Количество примесей в %.

Проба	Si	Mn	C
Чугун начала операции	1,18	1,72	2,28
Металл после 4 мин.	0,68	1,12	1,34
" " 8 " 	0,95	0,80	0,70
" " 12 " 	0,018	0,225	0,28
После прибавки 65 кг серого чугуна	0,02	0,275	0,33

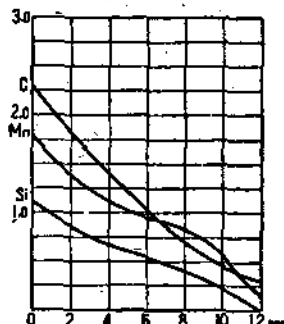
Операция шла очень горячо; было заброшено в реторту 9,5% концов.

Кривые выгорания примесей изображены на диаграмме фиг. 16. Характерно полное отсутствие 1-го периода и равномерное горение Si во время операции. Замедленное горение марганца во время второго периода обеспечило получение здоровой стали и исключило надобность особого раскисления.

В табл. X помещены анализы газов Нижне-салдинской бессемеровской реторты во время "прямой" операции чугуна, прямо из домен, и во время двух операций из перегретого чугуна. Анализы подтверждают вышеприведенные выводы из рассмотрения диаграмм выгорания примесей и вместе с тем указывают на

громадное сокращение времени операции, достигнутое введением предварительного перегрева чугуна и попутной переработки железной ветхости в печи Сименса.

Сокращение времени продувки, попутная переработка концов и ветхости и полное отсутствие неудачных операций и брака в слитках не только окупают расходы на перегрев чугуна, но удешевляют слитки сравнительно с прямым бессемерованием из домен. Опыты, проведенные в продолжение целых месяцев, убедительно доказали, что бессемерование перегретого чугуна дешевле прямого бессемерования. Стоимость бессемеровского передела в Н-Салде колебалась в пределах 0,7—0,9 коп. на килограмм слитков.



Фиг. 16. Диаграмма Ниме-Салдской операции № 1630.

Немецкое бессемерование

Перегрев чугуна, примененный к малокремнистому чугуну или смеси кремнистого чугуна с железной ветхостью и концами, дает возможность получать русским бессемерованием прекрасную сталь.

Перегрев же богатых кремнием чугунов дает начало чрезмерно горячей операции, или немецкому бессемерованию. Продукт его — сталь может быть удовлетворительной только при раскислении, соединенном с ее охлаждением.

Если разлить эту сталь без предварительного ее охлаждения, то мы получим „дурную сталь“.

На стр. 63, 67, 70 и 84 в диаграмме фиг. 7 уже был указан ход немецкого бессемерования¹, и приведены кривые выгорания различных элементов. Напомню, что при бессемеровании чугунов, богатых Si и Mn, с предварительным их перегревом, операция начинается также прямо со 2-го периода. Благодаря частичному горению кремния и марганца она протекает при столь высокой температуре, что окисление этих примесей затягивается, и к началу 3-го периода мы получаем сильно кремнистый и марганцовистый металл при очень высокой температуре ванны. В этих условиях Si и Mn не могут энергично окисляться, и потому ванна насыщается закисью железа. Получается сталь, богатая Si, Mn и FeO, имеющая название „дурной стали“. Она может быть улучшена в своих качествах, если мы дадим ей выстояться, т. е. остынуть в ковше. Остуживание вызовет реакции раскисления стали за счет заключающихся в ней примесей. В немецких заводах процесс выстаивания заменяли охлажде-

¹ На „немецкое“ бессемерование нужно смотреть как на возможную схему, которую осуществиться при отклонении хода процесса от нормального; на деле таким методом нигде не работали.

нием стали перед разливкой при помощи посадки некрупных концов сортового железа. Растворяясь и плавясь в стали, они охлаждали сталь и способствовали ее раскислению за счет имеющихся в ней примесей.

В дополнение к сказанному следует указать, что всякая горячая идущая операция, если не остудить ее подсадкой во время рельсовых концов или пуском пара в дутье, может пойти по схеме Мюллера, т. е. немецкого бессемерования, и дать в результате „дурную сталь“, раскислить которую представляется делом довольно трудным.

Отсюда выясняется роль „заброски“. „Заброска“ есть необходимый элемент бессемерования, обеспечивающий получение „адоровой стали“. Мюллер не имел бы случая исследовать „немецкое“ бессемерование, если бы немецкие заводы не пренебрегали этим способом и не давали своим операциям нормальный ход, подобно тому, как это делали в Катав-Ивановском заводе¹.

В кажущемся противоречии со сказанным находятся данные В. Н. Липина² о методе приготовления пушечной беспузыристой бессемеровской стали при очень горячей продувке чугунов с содержанием Si более 3% в заводе Assoilly во Франции в 1882—1883 гг. Процесс шел, сопровождаемый белым дымом, признаком чрезмерно горячего хода.

„Сталь получалась плотная, если ее выдерживали долгое время в ковше и разливали в меру горячую“.

Но здесь мы опять получаем указание, что „дурная сталь“ умелой разливкой улучшена в своих качествах и, благодаря присутствию в ней значительного количества кремния, может быть получена даже беспузыристой.

Как справедливо указывает В. Н. Липин, ныне прибегать к такому способу приготовления беспузыристой стали не стоит. Гораздо проще приготовить кремнистую сталь посадкой раскислителей Si или Al.

Следует еще отметить своеобразный способ бессемерования, применяемый на Днепровском металлургическом заводе им. Дзержинского в Каменском. Здесь бессемерованию подвергаются и химически горячие чугуны из миксера. Миксер работает без отопления, отчего температура чугуна оказывается невысокой. Кроме того при заливке чугуна в конвертор вводится некоторое количество руды, которое еще более застуживает чугун. Для разогревания ванны в первый период продувки наклоняют реторту таким образом, чтобы часть фурм выступила над поверхностью ванны. Тогда поступающий из них воздух дожигает ретортные газы и сообщает ванне дополнительное тепло, необходимое для правильного хода процесса.

По существу такой процесс является переходным между большим и малым бессемерованием.

Н. Р. Р.

¹ Количество заброски должно было быть весьма значительно. В Катаве были случаи заброски 215 кг на 5000 кг чугуна, т. е. 43% веса чугуна.

² Металлургия стали, стр. 299.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

МАЛОЕ БЕССЕМЕРОВАНИЕ

Влияние сравнительно холодных стенок конвертора на ход операции так велико, что бессемерование малых садок в обычном конверторе удавалось плохо, и потому реторт вместимостью менее 3 т не строили. Таким образом развилось так называемое большое бессемерование.

Металлурги вернулись к бессемерованию малых садок под влиянием установки реторты для бессемерования на $1\frac{1}{2}$ т в заводе Avesta, в Швеции. Успех малого бессемерования Avesta объясняется удачным расположением реторты у самой летки доменной печи, что позволяло выпускать чугун очень коротким желобом из летки доменной печи прямо в горло реторты. Чугун заключал Si — 1,5% и Mn — 0,6%. Описанное в 1885 году Эренвертом оно возродило идею малого бессемерования. Тогда вспомнили все опыты и искания Бессемера до неподвижных конверторов Клапп-Гриффита включительно.

Эпоху в малом бессемеровании и вообще в бессемеровании сделал французский металлург Роберт (Robert), создавший процесс получения очень горячей стали для стальных отливок.

В настоящее время под именем малого бессемерования подразумевают продувку чугуна в конверторах с боковым дутьем в отличие от большого бессемерования и томасирования с продувкой через дно конвертора.

Физико-химическая сторона этого процесса станет нам ясна, если мы вернемся к стр. 1-й и вспомним основные условия осуществления реакции продувки через дно, а именно:

1. Время воздействия кислорода воздуха на составные части ванны очень незначительно — несколько сотых секунды.

2. Количество реагирующего кислорода сравнительно с количеством горящих примесей ничтожно, и окисление составных частей ванны идет при относительном недостатке кислорода.

Действительно, при продувке через дно, только при очень сильном чугуне кислород не вполне утилизируется и остается неиспользованным в газах реторты.

Нормально же ванна жадно пьет кислород, и реакции окисления примесей идут в среде, где происходит ожесточенная борьба за кислород.

Это — характерная черта продувки через дно. Кислород, смо-

тря по физико-химическим условиям, так сказать, выбирает то ту, то другую примесь. Реакции, в кои он вступает, повинуются закону подвижного равновесия и поддерживают температуру ванны на известной высоте. Если ванна холодная — идут реакции экзотермические, согревающие ее, если ванна сильно нагрета, то идут реакции эндотермические.

Если бы нам задали задачу приготовить в конверторе, с продувкой через дно, очень горячую сталь, мы должны были бы от этой задачи отказаться: здоровой, и в тоже время, очень горячей стали в конверторе Бессемера приготовить нельзя. Здоровая сталь будет температуры нормальной, т. е. невысокой. Чрезмерно горячая сталь не будет здоровой.

Когда в конверторе готовится сталь, разливаемая в слитки для прокатки всяких сортов, то получение очень горячей стали и нежелательно. Такая сталь после разливки дает громадную усадку, а мы заинтересованы в уменьшении усадки, а не в увеличении ее.

Единственный случай, когда очень горячая сталь желательна и нужна, — это приготовление мелких и тонких стальных отливок. Тут надо иметь подвижный, жидкий и долго не стынувший материал, и потому перегрев стали весьма желателен.

Малое бессемерование, или бессемерование с боковым и поверхностным дутьем, и предназначено для осуществления этой задачи, неосуществимой продувкой через дно. А именно: приготовления очень перегретой стали для стальных отливок.

В курсах металлургии очень часто выражается сомнение в том, что сталь малого бессемерования горячее обыкновенной, полученной продувкой через дно. Хотя определение температуры стали — задача трудная, однако очень горячую, хорошо раскисленную сталь узнать нетрудно. Если налить в маленькую изложницу пробу обыкновенной стали, бессемеровской или мареновской, то сталь так быстро стынет, что дает вогнутый мениск, свойственный жидкости, смачивающей стенки заключающего ее сосуда. А хорошо раскисленная, очень горячая сталь дает я изложнице выпуклый мениск, как ртуть. Эта выпуклость сохраняется у стенок и на застывшей пробе, несмотря на усадку в середине пробы.

Другой признак: поверхность жидкой обыкновенной стали покрыта пленкой окислов железа, а потому тусклая. Поверхность же очень горячей жидкой стали остается некоторое время зеркальной, как поверхность ртути¹. Наконец очень горячая сталь не марает ковшей, обегая со стенок их, как ртуть. При литье очень часто температура стали так высока, что в сталелитейных ковшах совсем не греют и разливают сталь холодными ковшами².

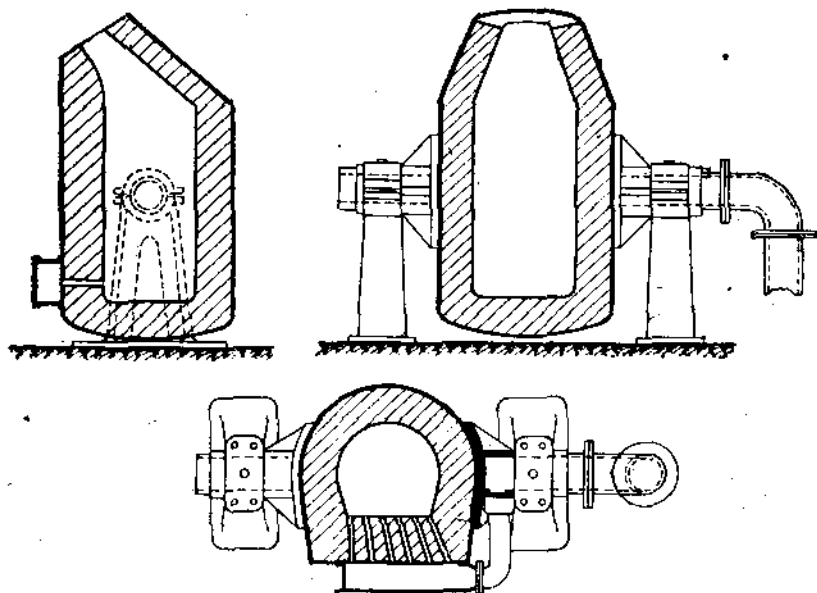
Итак несомненно, что в конверторах с поверхностным дутьем

¹ Пленка FeO вероятно растворяется в горячей стали и разлагается раскислителями.

² Сталь описанных качеств я лично наблюдал на фабрике Robert'a в Париже.

можно приготовить сталь гораздо горячее, чем при продувке через дно. Это находится как будто в противоречии с основным нашим положением о том, что здоровая сталь может быть приготовлена продувкой через дно только нормальной температуры, но дело объясняется следующим.

Между конвертором Бессемера и конверторами Робера, Тропенаса и др. разница в том, что дутье в конверторах малого бессемерования подводится у поверхности ванны. Этим нарушается наше второе основное положение продувки через дно, а именно: кислород воздуха, вдуваемого у поверхности ванны,



Фиг. 17. Конвертор Робера.

находится теперь в избытке. А потому условия горения примесей в конверторе малого бессемерования никак нельзя ставить в параллель с горением в генераторе или доменной печи, как мы это делали для конверторов Бессемера.

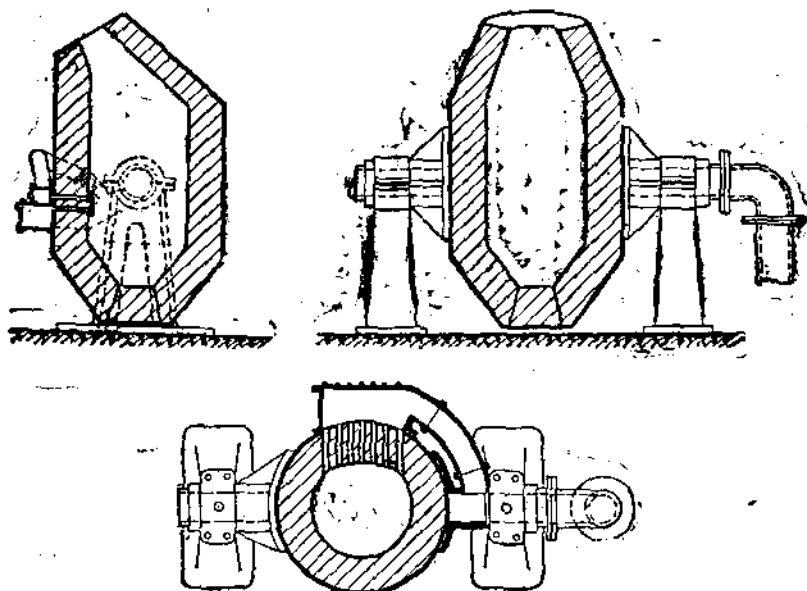
Устройство конверторов с боковым дутьем видно из фиг. 17, представляющей конвертор Робера, и фиг. 18 представляющей конвертор Тропенаса¹.

Робер поместил фурмы так, что они обычно на 25—50 мм покрыты металлом, и только в течение части процесса совершенно открыты. Дутье же он предполагал использовать еще для перемешивания ванны с целью ускорить процесс, давши фурмам косвенное направление под различными углами.

¹ Давыдов. „Ж. Р. М. О.“. 1910, стр. 44.

Тропенас совершенно не допускает продувки через металлы; в его конверторе два ряда фурм и направление фурм симметричное. Каждый ряд имеет свою воздушную коробку и прибор для регулирования дутья. Глубина вместилища ваяны такова, что для подведения уровня чугуна к фурмам приходится конвертор наклонять, и тогда дутье встречает поверхность чугуна под углом $15-20^\circ$.

После многих испытаний различных методов установки фурм относительно уровня чугуна в конверторе, почти все заводы остановились на том, что процесс лучше всего идет, если глаза



Фиг. 18. Конвертор Тропенаса.

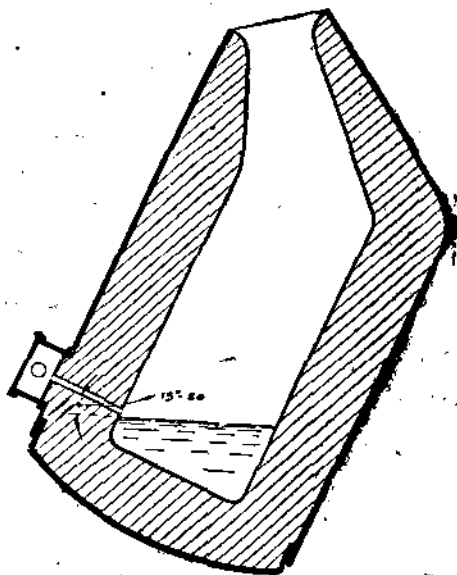
фурм установить на поверхность чугуна, а дутье направить под углом $15-20^\circ$ к его поверхности (фиг. 19). Потом двойной ряд фурм Тропенаса и фурм под углом Робера были оставлены, как усложнения конвертора, не достигающие цели.

При упругости дутья около 200—300 мм ртутного столба, поверхность чугуна достаточно волнуется, пенится, дает брызги, смешивающиеся со шлаком, и таким образом образует перед фурмами очаг, где происходят реакции окисления элементов чугуна в избытке кислорода воздуха. По закону масс горит конечно в первую очередь железо. Получившиеся окислы железа смешиваются со всей массой приведенного во вращательное движение чугуна и отдают чугуну свой кислород, сжигая в нем примеси.

Если продуктами окисления примесей будут газы, то они под-

нимаются кверху, увеличивая объем ванны, и тем увеличивают поверхность воздействия дутья на ванну. Но понятно, что не весь кислород дутья успеет поглотиться поверхностью ванны; часть его может остаться свободной и воздействовать на продукты окисления составных частей ванны окислами железа.

Таким образом общее воздействие кислорода дутья на ванну делится в конверторах поверхностного дутья на три момента: 1) окисление железа перед фурмами, 2) воздействие окислов железа на ванну, т. е. окисление ими примесей ванны, и 3) воздействие неутилизованного ванный кислорода дутья на продукты окисления примесей. Пока температура ванны невысока, в ванне окисляется Si и Mn; продуктами их окисления является бисиликат марганца и железа. Бисиликат этот, под влиянием кислорода поверхностного дутья, вероятно¹ распадается с образованием высших степеней окисления марганца и железа. Это хотя и может способствовать окислению углерода чугуна, но в общем большой разницы в окислении Si и Mn при продувке поверхностной, сравнительно с продувкой через дно, нет.



Фиг. 19. Положение конвертора при продувке

Совершенно другую картину представляет окисление углерода. Здесь в избытке воздуха кислород окисляется в углекислоту, а не в окись углерода, как при продувке через дно.

На фиг. 20 и 21 приведены результаты плавки малого бессемерования, исследованной Ф. Давыдовым («Ж. Р. М. О.», 1910 г., № 2).

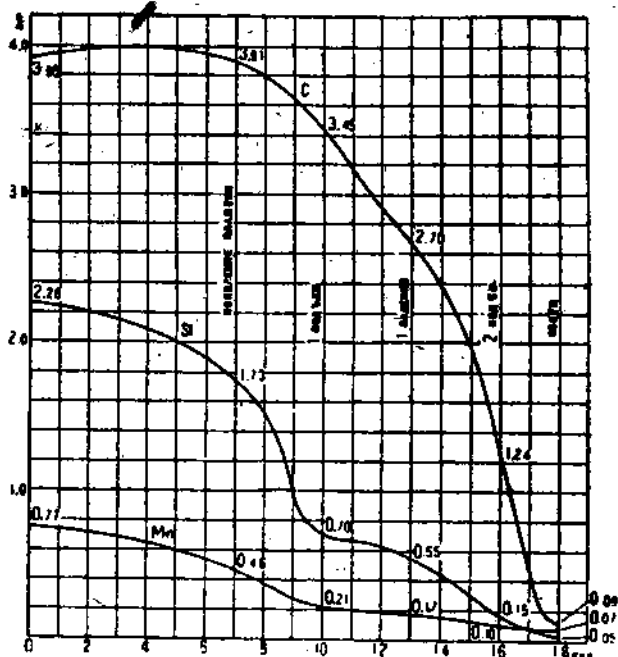
Диаграмма фиг. 20 изображает выгорание примесей ванны. Диаграмма фиг. 21 — состав газов². Последняя представляет диаграмму распределения кислорода дутья: 1) между неутилизованным воздухом, 2) CO_2 , 3) CO и 4) кислородом шлака, дыма Fe_2O_3 и металла.

Эти диаграммы дают такую историю операции.

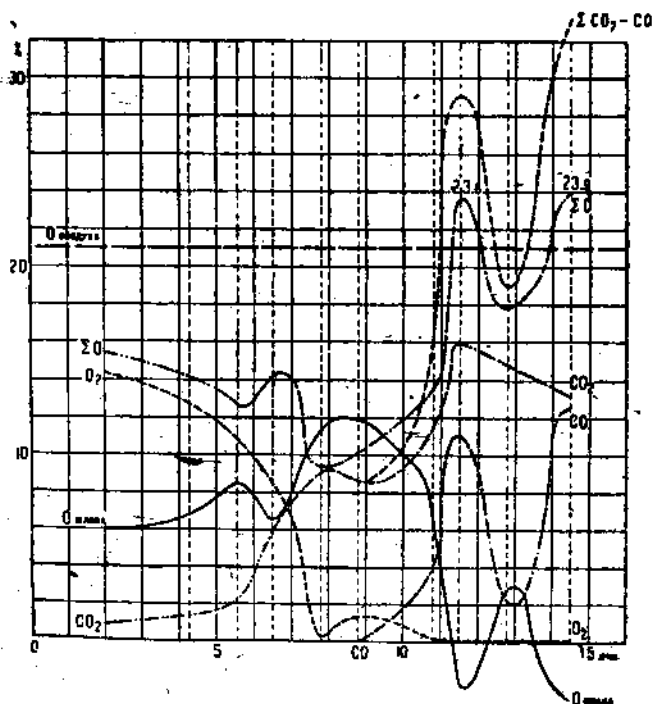
1-й период плохой утилизации воздуха продолжается

¹ См. ниже «Механизм передачи кислорода через шлак».

² Диаграммы фиг. 23 и 24 не одной и той же плавки, а различных (диаграмма фиг. 23 — плавки №№ 193, 194, 195 и 196 Арсенала, а диагр. фиг. 24 — № 509), но весьма близких между собою как по внешнему характеру, так и по начальному и конечному составу металла.



Фиг. 20. Диаграмма выгорания примесей при малом бессемеровании.



Фиг. Диаграмма изменения состава газов при малом бессемеровании.

более семи минут. Из 21 объема кислорода дутья в пробе, взятой две минуты спустя после начала операции, неутилизированного воздуха оказалось около 14,3 объемов, т. е. свыше 66% всего кислорода. Такая плохая утилизация воздуха указывает на недостаточное горячее начало операции в Петербургском арсенале¹.

Все металлурги, писавшие о малом бессемеровании, единодушно рекомендуют не жалеть кокса в вагранке и прилагать все усилия для получения горячего чугуна. После исследования газов реторты в Арсенале вагранка была перестроена, температура чугуна поднята, и тогда период плохой утилизации воздуха значительно сократился. Из диаграммы фиг. 20 видно, что во время этого 1-го периода Si и Mn горят недостаточно энергично, а углерод горит в CO₂ крайне слабо. В шлак идет в начале операции:

$$\frac{21 - 15,2}{21} = \frac{5,8}{21} = 27,6\%$$

кислорода дутья, причем большая часть его расходуется на горение железа в дым и в очень железистый шлак этого периода состава:

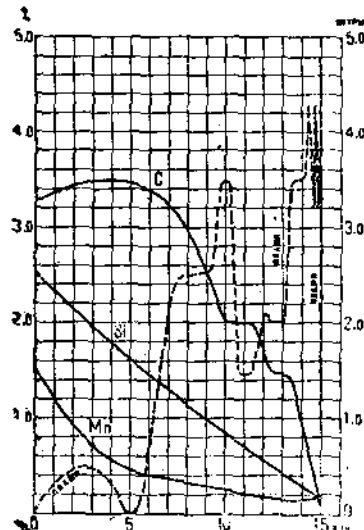
35,48% SiO₂; 55,64% FeO; 8,68% MnO.

По мере накопления закиси железа в чугуне реакции окисления Si и Mn делаются более интенсивными, температура ванны поднимается, и к 7½ мин. мы получаем момент полного воспламенения операции. Количество свободного кислорода в газах делается ничтожным. За счет его идет энергичное горение углерода в углекислоту, кривая коей резко повышается, и начинается 2-й период. В отличие от 2-го периода продувки через дно, здесь 2-й период есть источник очень большого количества тепла. Горение углерода в CO₂ дает ванне (табл. IV) при: 1300° — 1619 кал; 1400° — 1533 кал; 1500° — 1415 кал. Под влиянием быстрого повышения температуры реакция горения углерода идет так энергично, что раствор закиси железа в ванне быстро обедняется ею, и концентрация его падает. Мало того углерод действует на шлак, и из этого последнего тоже восстанавливается закись железа. Такое энергичное воздействие углерода на закись железа сопровождается выделением громадного объема CO и при продувке через дно дало бы жестокие всплески. При поверхностном же дутье конечно тоже происходит кипение ванны, но более затяжного характера, ибо большая часть металла находится вне влияния дутья. Однако и это сравнительно небольшое вскипание не остается без внешних проявлений и влияния на ход процесса. Мы уже видели, что в малом бессемеровании при продувке фурмы устанавливаются сначала на

¹ Температура чугуна определялась по оптическому пирометру Ванныера около 1250°.

уровне металла. Затем вскипевшая ванна заливает фурмы, и поверхностная продувка обращается в продувку через металл, что сейчас же отражается на характере горения углерода. Продуваемый кислород оказывается в меньшинстве, и тогда углерод горит в окись углерода. Когда всплеск кончается, ванна падает ниже уровня фурм, горение углерода снова идет в уголекислоту. Примесь окиси углерода к пламени реторты увеличивает объем его и блеск. Это известно в литературе под именем «подъема» и затем «первого падения» пламени.

Ф. Давыдов уловил моменты подъема и падения пламени и сделал анализы газов реторты в это время. На диаграмме фиг. 22 мы видим два языка CO во время 12-й и 15-й минуты.



Фиг. 22. Диаграмма операции в конверторе Тропенса.

Этим двум языкам в кривой CO, соответствуют моменты, когда в газах бессемеровской реторты оказывается кислорода больше, чем его находится в дутье; в данной диаграмме сумма кислорода в газах 12-й минуты оказалась 23,6% (объемных); сумма кислорода в газах 15-й минуты оказалась 23,9%, т. е. больше, чем дутье (21%). Несомненно в эти моменты углерод металла заимствовал кислород из шлака, восстанавливая из шлака железо.

Итак моменты подъема пламени, с последующим падением его, есть моменты затяжного всплеска. Быстрое повышение температуры ванны, вследствие горения углерода в уголекислоту, нарушает равновесие между шлаком и разгорячившейся ванной. Ванна вскипает и заливает фурмы; поверхностное дутье обращается в продувку через металл, в газах появляется окись углерода, и происходит заметное увеличение объема пламени. Шлак обедняется закисью железа, ванна опадает, продувка опять делается поверхностной, и пламя уменьшается.

Таких подъёмов пламени обыкновенно бывает два. Проф. Веддинг дает диаграмму выгорания примесей чугуна во время продувки в конвертере Тропенса с нанесением на ней длины пламени в метрах (фиг. 22). Здесь также ясно видно два подъема пламени, как и в диаграмме газов Ф. Давыдова.

Из газовых анализов конвертора бокового дутья Стоутона (Stoughton)¹ (см. табл. XXVI) видно, что в исследованной им опе-

¹ В таблице сделано исправление ошибки, допущенной Stoughton'ом, в его вычислениях он в объемному анализу применял метод вычисления для весового анализа

рации тоже было два подъема пламени, и во время 10-й минуты ΣO_2 тоже была больше 21% , т. е. опять-таки подъемы пламени были следствием воздействия ванны на пламя. К сожалению, Стоутоу не удалось захватить анализами язык окиси углерода, как удалось сделать это Ф. Давидову.

Таблица XXVI.

Анализ газов конвертора бокового дутья.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
От начала дутья мин.	O_2	CO_2	CO	$N_2 + H_2$	N_2	O_2 дутья	ΣO_2 в газах	O_2 в ванну	O_2 из ванны
4	1,1	8,2	—	90,7	89,69	23,86	9,30	14,56	—
10	0,4	24,3	0,3	75,0	73,80	19,63	24,85	—	5,22
12	0,2	8,8	0,4	90,6	89,59	23,83	9,20	14,63	—
17	0,2	18,0	10,7	76,1	74,90	19,92	18,55	1,37	—

Состав чугуна: $3,5\%C$; $2,15\%Si$; $0,55\%Mn$; $0,05\%P$; $0,035\%S$.

Из этих анализов следует, что, несмотря на повышенную температуру 2-го периода, горение углерода при поверхностной продувке идет не в окись углерода, а в уголекислоту. Углерод, горение коего в окись углерода при температурах выше 1500° сопровождается обыкновенно слабым нагреванием ванны, при поверхностном дутье является элементом, не только греющим ванну (табл. IV), но и перегревающим ее до температур гораздо более высоких, чем при продувке через дно.

Порядок окисления углерода при боковом дутье таков: сначала перед фурмами получается закись железа, которая затем реагирует на углерод и при очень высокой температуре сжигает его в окись углерода. Происходит реакция, дающая при этих условиях, как известно из предыдущего наименьшее количество тепла сравнительно с горением других примесей.

Таким образом в сильно нагретой ванне, как и должно быть, чрезвычайно энергично идет эндотермическая реакция восстановления закиси железа за счет горения углерода в окись углерода.

Получившаяся окись углерода поднимается кверху и, достигнув поверхности ванны, окисляется избытком кислорода в уголекислоту, поток которой, как пламя паяльной трубки, направлен дутьем на поверхность ванны.

Количество тепла, полученное при этом ванной, весьма значительно. Вместо $+186 \text{ кал}$ на $1 \text{ кг } O_2$ при окислении углерода в окись углерода, при горении углерода в уголекислоту ванна получает на килограмм кислорода $+1296 \text{ кал}$, а на килограмм углерода $+3457 \text{ кал}$ (табл. II и III).

Чем выше температура ванны, тем охотнее в ванне идет ре-

акция окисления углерода в окись углерода, а чем больше окиси углерода получается, тем сильнее нагревается ванна теплотой ее горения в углекислоту.

Таким образом нагревание ванны пламенем, как в мартеновской печи, идет все выше и выше, а сталь остается здоровой, ибо закись железа жадно разлагается углеродом.

Если операция не передержана, то этим путем можно получить натуральную, здоровую, неперегретую сталь.

Признаком для окончания операции служит падение пламени, причем обыкновенно ванна доводится почти до полного обезуглероживания; при этом ванна насыщается закисью железа и потому должна быть раскислена.

Раскисление ее встречает трудности. В сталелитейной Робера в Париже вводили в качестве раскислителей Si , Mn и C в довольно значительном количестве. Признаком конца раскисления считали полное прекращение выделений CO . Ждать приходилось довольно долго (5—10 минут), но металл не выливался из реторты, положенной на спину до тех пор, пока реакция раскисления углеродом не заканчивалась вполне. Раньше я уже имел случай указывать на пользу выдерживания горячей стали в реторте. Во время такого выдерживания сталь стынет, а остуживание стали всегда помогает раскислению ее Si и Mn .

Из всего краткого разбора реакций в процессе поверхностного дутья следует, что поверхностным дутьем удалось осуществить получение здоровой и в то же время перегретой стали.

Достигнуто это разделением реакции горения углерода на два периода: эндотермичный в ванне и экзотермичный, происходящий вне ванны, но нагревающий ее.

ГЛАВА ПЯТАЯ ОСНОВНОЙ ПРОЦЕСС (ТОМАСИРОВАНИЕ)

Общие сведения

Получение технически годного металла в конверторе с кислой набойкой возможно только в том случае, если перерабатываемый чугун содержит незначительное количество вредных примесей, т. е. главным образом серы и фосфора. В первой части нашего курса мы уже говорили о том, что во время кислого бессемеровского процесса сера и фосфор не удаляются из металла, а целиком переходят из чугуна в конечный продукт. Из теории доменной плавки известно, что получение чистых чугунов требует соответственно чистых относительно фосфора руд; так как фосфор весь переходит в чугун, и потому если в руде его много, то получается чугун, негодный для бессемерования. Чистые руды в значительных количествах находятся только в Испании, на о. Эльбе, в Англии, САСШ, Швеции и СССР. Поэтому в этих странах бессемеровская реторта и получила распространение. Остальные страны Западной Европы, а особенно Германия и Бельгия, почти не имеют чистых, бесфосфористых руд, и потому они не могли всецело использовать открытие Бессемера.

Бессемер сам признавал слабую сторону своего изобретения и делал опыты устранения фосфора из металла; того же добивались и виднейшие металлурги его времени. Но ни Бессемеру, ни им этого не удалось достигнуть. Белл (L. Bell), предполагая по аналогии с пудлинговой печью, что фосфор будет выгорать и в кислом конверторе, если шлак будет сильно железистым, пробовал продолжать 3-й период до тех пор, пока по его расчету шлак по составу не подойдет к пудлинговому, и окисленный фосфор перейдет в шлак. Но, как и следовало ожидать, железо, окисляясь, только шлаковало кремнезем набойки реторты, и в конце плавки Белл получил никуда негодный металл, содержащий много закиси железа и прежнее количество фосфора. Шлаки его плавки содержали кремнекислоты гораздо больше, чем пудлинговый шлак. Другая его попытка сделать шлаки более основными, вливанием в конвертор расплавленной железной руды, закончилась тем, что при повороте реторты получился колоссальный всплеск, и все содержимое из реторты было выброшено.

Остальные исследователи, видя неудачу Белла, пришли к тому заключению, что необходимо устроить такой конвертор, стенки которого не разъедались бы закисью железа, и тогда держать богатый окислами железа шлак. К этому заключению привела работа с фосфористыми чугунами в пудлинговой печи. В то время уже было известно, что в пудлинговой печи фосфор может быть удален в шлак в значительном количестве. Для примера берем из Ледебурра следующие анализы пудлинговых плавок.

1) Состав металла сейчас же после расплавления был таков: C — 2,31%, Si — 1,11%, Mn — 0,78%, P — 0,36%. Полоса же сырого железа — мильбарс, содержала: C — 0,16%, Si — 0,00%, Mn — 0,09% и P — 0,09%.

Шлак при накатывании криц получился следующего состава:

SiO₂ — 27,46%; Fe₂O₃ — 4,19%; FeO — 58,41%; MnO — 5,45%;
P₂O₅ — 2,25%.

2) Исследование английской пудлинговой печи. Металл в ванне после расплавления: C — 2,57; Si — 3,21; Mn — 5,14; P — 0,97%. Пудлинговая сталь: C — 0,63%; Si — 0,09; Mn — 0,115; P — 0,12%, т. е. пудлинговался сильно кремнистый чугун; как окончательный продукт этой плавки, получилась пудлинговая сталь.

Шлак был состава: SiO₂ — 19,45%; FeO — 48,00%; Fe₂O₃ — 13,48; MnO — 14,4%; P₂O₅ — 4,17%.

Приведенные анализы показывают, что в первом случае было удалено три четверти фосфора, и кремнезема в шлаке было при этом 27,46%; во втором случае фосфора было удалено семь восьмых всего количества, и SiO₂ в шлаке было при этом 19,45%. Отсюда металлурги (Grüner) и вывели заключение, что фосфор может переходить в шлак только в том случае, когда последний беден кремнекислотой и богат окислами железа; и чем больше шлак содержит этих окислов, тем полнее будет удаление фосфора. Известно, что попытки изобретателя пудлинговых печей Генри Корга (1784 г.) работать на кислой подине давали очень плохие результаты, пока его последователи Болдуин Роджерс и Иосиф Голль (1818 г.) не устроили пода пудлинговой печи из чугунных плит, на которых наварен слой смеси сварочного или пудлингового шлака с железной рудой или богатому железом кричного шлака. Только благодаря основному, богатому окислами железа поду была достигнута возможность получения бедного кремнеземом шлака и удален фосфор. Очевидно, что такая же набойка в бессемеровском конверторе применена быть не могла, так как температура в конверторе слишком для этого высока, а помимо этого реакция FeO набойки с углеродом металла пошла бы при температуре конвертора слишком бурно, как это и было в опыте Белла.

Таким образом теоретически вопрос о переделе фосфористых чугунов в конверторе был решен: конвертор должен иметь основ-

ную футеровку. В 1875 году Грюнер в своем учебнике металлургии указал даже материал, из которого можно было приготовить основную футеровку, а именно доломит. Еще раньше в 1869 году Мюллер предлагал для той же цели магнезитовый кирпич, а для насыщения кремнекислоты шлака — известковые бrikеты. Но ни тот, ни другой практически своих способов не разработали. Практически вопрос был разрешен в 1877 году, когда Томас (Sedney Gilchrist Thomas) взял патент на переработку фосфористых чугунов в конверторе Бессемера.

Томас был химик-любитель, интересовавшийся металлургической химией. Вопросом о переработке фосфористых чугунов он занялся под влиянием дошедших до него разговоров о неслыханном богатстве, которое ожидает того, кто найдет практический и дешевый способ удаления фосфора. Семь лет он со своим двоюродным братом (Percy Gilchrist) потратил на решение задачи — найти дешевый материал, который мог бы быть применен в качестве набойки, и такое вещество, которое цементировало бы ее достаточно прочно при высокой температуре. Когда ему стало известно о предложении Грюнера применить в качестве набойки обожженный доломит, он окончательно остановился на этом материале и стал производить сначала на заводе Влепаша опыты в малых размерах, а затем на заводе Dowlais опыты с конвертором в 6 т¹. В качестве цемента английский химик Рилей (Riley) предложил им употреблять обезвоженную каменноугольную смолу. С этого момента томасирование быстрыми шагами пошло вперед, и в 1878 г. братья Джилкрист Томас закончили свои труды². Строго говоря, они не дали ничего нового: Рилей дал цемент-смолу, материал дал Грюнер, идею основной футеровки вообще — целый ряд металлургов; заслуга же самого Томаса заключается в том, что он обжег доломит на-смерть; в этом немногом заключается все, давшее новому способу твердую почву. Томасирование с первого же момента стало развиваться, и скоро в Западной Европе, особенно в Германии, производство томасовского металла получило исключительное распространение.

Через три года после того, как Томас взял патент, в Германии уже делали по его способу более миллиона тонн стали ежегодно. Почти в год все заводы перешли на томасирование. Только с развитием этого способа железодельная промышленность Германии достигла современного колоссального роста и опередила Англию. В этом отношении англичанин Томас оказал ей незаменимую услугу.

Необходимость применения основной набойки при переделе фосфористых чугунов делается ясной из рассмотрения тех усло-

¹ Характерно, что положение вопроса о дефосфоризации было в то время настолько безнадочно, что на выставке 1878 г. в Париже в заседании Iron and Steel Institute Томасу, не дали возможности сделать сообщения о его способе выделения фосфора.

² Beck. Geschichte des Eisens.

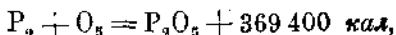
вий, при которых теоретически возможно успешное удаление фосфора в шлак.

Условия перехода фосфора в шлак

Существенное отличие бессемерования от томасирования заключается в том, что в последнем число вторичных реакций окисления увеличивается окислением фосфора по реакции:



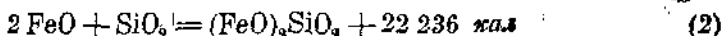
или на 1 кг $O_2 + 448 \text{ кал}$; всего же от горения фосфора реторты получает:



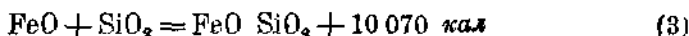
или на 1 кг $O_2 + 4\,617,5 \text{ кал}$; на 1 кг $P + 5\,958 \text{ кал}$.

В кислом конвертере фосфор не удаляется в шлак, а весь остается в металле. Мы уже видели, что было приложено очень много усилий найти способ очищения чугуна, но до Джилькриста Томаса это никому не удавалось. Причиной этих неудач была кислотность шлаков, благодаря которой окислившийся фосфор обратно возвращался в ванну.

Действительно, в присутствии свободного кремнезема в шлаке происходят реакции образования силикатов закиси железа:



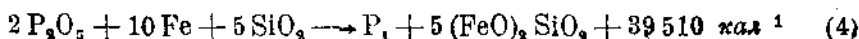
с получением моносилката и выделением на 1 кг O_2 основания 695 кал и



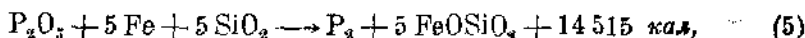
с получением бисилката и выделением на 1 кг O_2 основания 629 кал.

Как видно реакции соединения закиси железа с кремнеземом идут с выделением тепла и сопровождаются большим тепловым эффектом, чем восстановление закиси железа фосфором по реакции (1), где получается на 1 кг O_2 только 448 кал.

Таким образом, если фосфор и окислится в P_2O_5 по реакции (1), то в шлаке, содержащем свободный кремнезем и находящемся в тесном соприкосновении с металлической ванной, пойдут реакции:



или



¹ По данным М. А. Павлова (см. приложения I) реакция $(P_2 + O_2)$ дает 369 400 кал, реакция $(Fe + \frac{1}{2}O_2) - 66\,713 \text{ кал}$, образование $2 FeOSiO_2 - 22\,236 \text{ кал}$. Отсюда термичность реакции (4):

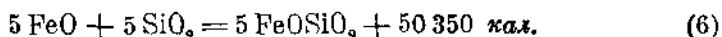
$$- 360\,400 \cdot 2 + 66\,713 \cdot 10 + 5 \cdot 22\,236 = + 39\,510 \text{ кал}.$$

Аналогично определяется и термичность реакции (5).

причем на 1 кг O_2 выделится по реакции (4) 247 кал и по (5) 181 кал, и фосфор будет вытеснен из шлака обратно в металл.

Все приведенные реакции одного знака, а потому: если физико-химические условия будут благоприятны для окисления фосфора в P_2O_5 , то они будут благоприятны и для восстановления его железом при образовании силикатов последнего.

В конечном итоге вместо реакции (1), дающей + 35 835 кал, охотнее пойдет реакция:



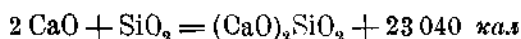
Из всего изложенного следует, что: в присутствии свободного кремнезема в шлаке удаление фосфора в шлак невозможно. Образующаяся при продувке закись железа не будет окислять фосфор, а уйдет в шлак в виде моно- или бисиликатов закиси железа, и фосфор останется целиком в металле.

Частичное удаление фосфора возможно только в пудлинговых печах, где шлак гораздо основнее моносиликата. Тогда в нем нет свободного кремнезема, а, напротив, избыток свободных окислов железа. При таких условиях фосфор удаляется в шлак, образуя, вероятно, соль $(FeO)_3P_2O_5$ ¹.

Итак для того чтобы удержать окислившийся фосфор в шлаке, надо было: 1) крепче связать кремнезем в шлаке и 2) образовать из P_2O_5 и какого-нибудь основания прочную соль, дабы воспрепятствовать обратному переходу P в ванну.

Таким основанием является известь; с кремнеземом она дает силикаты не менее прочные, чем силикаты закиси железа.

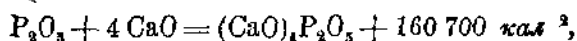
Моносиликат по реакции:



и бисиликат по реакции:



С фосфорным ангидридом известь дает основную соль ортофосфорной кислоты по реакции:



или + 2 009 кал и 1 кг O_2 фосфорного ангидрида.

Это количество тепла, выделяемое при образовании основной фосфорнокислой извести, так велико, что восстановить из нее фосфор делается очень трудным; для этого нужны уже особые условия; практически же говоря, раз фосфорный ангидрид соединился с известью и ушел в шлак, то от такого фосфора можно считать ванну освобожденной: фосфор из шлака обратно в металл обыкновенно не возвращается.

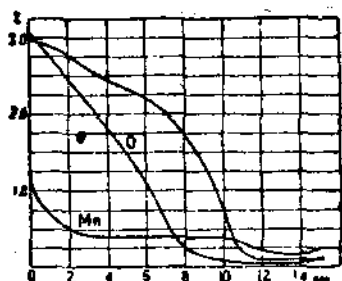
¹ Существует ли такая соль, нам неизвестно.

² Табл. М. А. Павлова, порядковые №№ 166, 167.

Только прочностью известковой соли фосфорной кислоты можно объяснить тот поразительный факт, что в конвертере получается в тесном соприкосновении с металлом шлак, содержащий до 20% P_2O_5 , в то время как металл содержит только сотые процента фосфора.

Все вышесказанное можно резюмировать так: необходимым условием перехода фосфора в шлак является отсутствие в шлаке несвязанного кремнезема и возможность образования основной фосфорной известковой соли; раз условие это не соблюдено, то о выгорании фосфора при продувке не может быть речи.

Таковы химические условия перехода фосфора в шлак. Физические условия продувки в конвертере Томаса таковы,



Фиг. 23. Диаграмма выгорания фосфора.

что выделение большей части фосфора относится на конец продувки, после выгорания углерода. Происходит это потому, что реактив, в зависимости от которого находится плавление фосфора, — известь вводится в реторту холодной, т. е. в состоянии, в котором она неспособна вступать ни в какие реакции ни с SiO_2 , ни с P_2O_5 . Только к концу продувки известь успевает нагреться настолько, что может вступать в соединение с P_2O_5 , и так как эта реакция выделяет громадное количество тепла, то тем-

пература извести сразу поднимается, и шлак из густой каши делается жидким и подвижным.

Вследствие низкой температуры извести, кремнезем, получающийся при окислении кремния в конвертере Томаса, несмотря на обилие введенной извести, шлакуется не ею, а доломитными стенками конвертора, и самый шлак имеет кислый характер¹. Поэтому во время 1-го и первой половины 2-го периода продувки на поверхности металла плавают куски извести только слегка смоченные стекловидным кислым шлаком, продуктом окисления Si, Mn и Fe. Такой шлак, конечно, не может удерживать образовавшийся P_2O_5 , и фосфор восстанавливается обратно в металл.

Справедливость наших рассуждений нетрудно подтвердить кривой выгорания фосфора (фиг. 23)² в том случае, когда в чугуне совсем не было кремния, а следовательно не получалось кислого шлака 1-го периода. По диаграмме видно, что в этом случае горение фосфора началось очень рано.

¹ См. дальше (стр. 133) анализ шлака операции Масселез. Остальные анализы томасовского шлака взяты неправильно, так как была захвачена в пробу CaO , нерасплавленная в шлаке.

² Ледебур, т. III, 320.

Температурные условия томасирования

Процесс томасирования распадается на три части. 1-й период — до горения углерода и 2-й период — выгорания углерода аналогичны бессемерованию и называются периодами продувки. 3-й период, называемый передувкой, представляет собой период энергичного выгорания фосфора.

Из предыдущей главы мы видели, что при томасировании результатом продувки является обезуглероженная ванна, заключающая в себе около 1,5—2%. Р. Температура плавления железной ванны при таком содержании фосфора гораздо ниже температуры плавления чистого малеуглеродистого железа, получаемого при бессемеровании.

Чистое мягкое железо плавится при 1530° ¹, железо же, содержащее 1,4% Р плавится уже примерно при 1450° , а содержащее 2,1% Р — при 1430° ². Почти в таком же отношении между собой находятся и температуры плавления чугуна — чистого между $1100—1200^{\circ}$ и — томасовского между $1050—1100^{\circ}$. Следовательно температурные условия горения различных элементов при томасировании будут иные, чем при бессемеровании.

В томасировании, так же как и в бессемеровании, всякий нагрев ванны будет способствовать развитию реакций с поглощением тепла. Так как температура плавления фосфористой ванны, как указано, ниже температуры плавления чистой ванны, то развитие эндотермичных реакций, например горения углерода в окись углерода за счет кислорода закиси железа, пойдет при температуре более низкой, чем в бессемеровании. Таким образом процесс томасирования до начала передувки пойдет при температурах низших, чем при бессемеровании.

С момента начала передувки ванна будет терять свой фосфор; дефосфоризация поднимет температуру плавления металла, и тем приблизит нашу ванну к точке застывания. Тогда выделяемая при окислении фосфора теплота, нагревая ванну, найдет полезное для себя применение, и температура ванны будет подниматься, не мешая экзотермичной реакции окисления фосфора.

В «Производстве стали» Noble (стр. 55—84), отредактированной М. А. Павловым, сделан расчет подъема температуры во время операции кислой и основной. Результаты этого расчета нанесены на диагр. фиг. 24. Из кривых Нобля-Павлова ясно можно усмотреть, что кривая подъема температуры томасовской ванны в соответствующие периоды идет гораздо ниже кривой бессемерования, и к моменту полного выделения углерода температура бессемеровской ванны свыше 1600° , тогда как температура томасовской ванны всего 1370° ³.

¹ Карпентер и Кляниг (1904 г.), Мюллер (1909 г.); «Ж. Р. М. О.», 1910, № 1.

² Н. С. Константинов, О фосфористых соединениях железа.

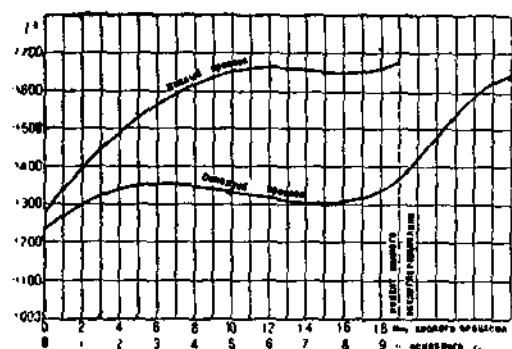
³ Шкалы времени (ось абсцисс) подобраны так, чтобы конец обезуглероживания у обеих кривых совпал.

Очевидно наш вывод о том, что первые два периода томасирования должны идти при температуре гораздо более низкой, чем во время бессемерования, совершенно верен. Таким образом

образование легкоплавкого раствора фосфида (Fe_3P)¹ в железе имеет своим последствием полное развитие горения углерода при температурах гораздо более низких, чем то возможно при тугоплавком металле во время бессемерования.

Это явление опять дает нам полное подтверждение закона подвижного равновесия Вайт-Гоффа—Ле-Шателье в применении к бессемеровской ванне. В зависимости от

изменения физических свойств получаемого металла углерод горит при более или менее высокой температуре. Когда закон подвижного равновесия нам не был известен, мы не имели никакого объяснения этому факту.



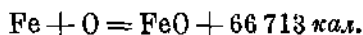
Фиг. 24. Диаграмма температур в кислой и основной ванне во время операций.

Порядок горения примесей чугуна при томасировании

Первичная реакция—горение железа. Томасовский чугун имеет состав в среднем:

C—3,5%; Si от 0,4 до 1,0%; Mn от 0,5 до 1,5%; P от 2 до 2,5%;
Fe от 92 до 93%.

Так как главной составляющей частью является железо, то, по закону масс, оно и окисляется первым по реакции:



Получившаяся закись железа обыкновенно передает затем свой кислород одной из примесей, растворенных в железе; иногда же уходит в шлак или улетает с газами.

Разница по сравнению с кислым процессом заключается в том, что в кислой реторте закись железа, переходящая в шлак, всегда находит кремнезем набойки и, соединяясь с ним, дает бисиликат. В основной реторте такого источника кремнезема нет, так как в чугуне кремния всего 0,4—0,6%, а потому закись железа остается в шлаке большей частью несвязанною.

¹ Реакцию стр. 117 с этой точки зрения правильнее было бы писать так:
 $5 \text{FeO} + 2 \text{Fe}_3\text{P} = \text{P}_2\text{O}_5 + 11 \text{Fe}.$

Вот причина, почему при томасировании закись железа очень легко восстанавливается из шлака в чугун и порождает обильные всплески, или летит с газами, окутывая пламя реторты облаком темнотных паров окислов железа.

Всплески в кислой реторте, где значительная часть FeO связана с SiO_2 , проходит гораздо покойнее, чем в основной реторте.

Если сделать подсчет времени воздействия воздуха дутья на металлы реторты, то придем к тому же выводу, что кислород находится в соприкосновении с металлом только сотые доли секунды. А потому реакция окисления железа при томасировании также должна идти достаточно быстро.

Так как скорость реакции зависит от температуры, то возможны случаи, когда при низкой начальной температуре чугуна утилизация кислорода дутья явится неполною, и в газах первых минут томасирования будет заключаться свободный кислород, как показали исследования газов томасовской реторты Велдинга (Wedding), где было определено в первой пробе 8,1% свободного кислорода по объему.

Ниже приведенные (табл. XXVII и XXVIII, фиг. 25) результаты исследования Лавалем (Laval) операции томасирования на зав. Düdelingen. Здесь свободного кислорода в газах не замечается, но это следует объяснить высокой температурой вливаемого чугуна, 1262° в среднем. При такой температуре томасовский чугун уже является достаточно перегретым.

ТАБЛИЦА XXVII.

Объемные анализы газов конвертора в процентах.

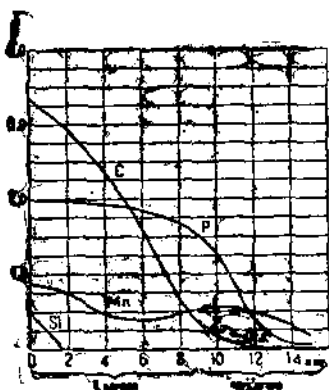
Время	№	CO_2	O_2	CO	H_2	N_2	
1'30"	1	6,4	0,2	6,6	2,63	84,17	2-й период
2'30"	2	7,2	0,2	12,6	2,00	78,00	
3'23"	3	5,8	0,2	15,0	1,75	77,25	
4'23"	4	4,4	0,2	18,6	1,75	75,05	
5'25"	5	4,2	0,0	25,0	1,80	69,00	
6'23"	6	3,4	0,0	29,6	1,40	65,60	
7'23"	7	3,8	0,0	29,0	1,13	66,07	
8'23"	8	4,0	0,4	33,4	1,58	60,62	
9'23"	9	2,6	0,2	32,6	1,64	62,96	
11'15"	10	1,8	0,0	30,0	2,04	66,16	
12'23"	11	1,4	0,0	27,8	2,40	68,40	перезука
13'23"	12	1,0	0,0	4,2	3,44	91,36	
14'23"	13	0,6	0,0	1,6	3,51	94,29	
15'95"	14	0,0	0,0	0,0	2,93	97,07	

¹ В некотором противоречии с этой цифрой является температура пламени реторты в первые минуты томасирования, определенная Лавалем помощью пирометра Ваниера в 1040° . Но это противоречие нетрудно объяснить влиянием на газы холодной извести, плавающей на поверхности ванны и студящей газ.

ТАБЛИЦА XXVIII.

Состав шлака во время передувки в процентах

Время	MnO	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	SiO ₂	CaO	CaS	FeO	CO ₂
10'	5,38	0,26	0,64	5,40	12,25	62,94	0,72	4,65	7,76
11'45"	3,13	0,70	1,74	21,11	8,17	58,28	1,69	4,16	—
13'15"	4,60	0,82	2,79	21,66	6,53	43,92	1,19	13,3	—
15'	4,19	0,92	2,83	17,88	5,17	43,31	0,93	24,8	—



Фиг. 25. Диаграмма томасирования на Dödelingen, исследованная И. Лавалом.

Итак раз при томасировании стального чугуна воздух может плохо утилизироваться, то значит общепринятый в заводах порядок работы не может быть одобрен.

Нобль (Noble) пишет¹: «когда операция обещает быть слишком горячей, в конвертор предварительно (до вливания жидкого чугуна) вводят стальные обрезки или чугун в чашках». Таким образом, химически горячий чугун делают физически холодным. При рассмотрении условий работы кислотогонного конвертора мы уже видели (стр. 58 и дальше), что обычный этот надо считать крайне вредным. В томасировании же он особенно вреден потому, что по условиям производства в конвертор

приходится вводить до начала дутья еще до 15% извести. Если бы эта известь нагрелась до температуры чугуна сразу в момент нагрузки, то она понизила бы температуру влитого чугуна на 15%, т. е. на 150° приблизительно, ибо теплоемкость извести в пределах от 0° до 1100° около 0,25, т. е. равна теплоемкости жидкого чугуна. Но к счастью, благодаря малой теплопроводности извести, этого не происходит, однако все же известь очень сильно студит вливаемый в реторту чугун, а потому усиливать этот, так сказать, приращенный недостаток томасирования посадкой скрапа до продувки не следует.

Напротив того, обычай грузить в реторту горячую известь прямо из обжигательных печей, как это прежде практиковалось, следовало бы рекомендовать, если бы такая работа не была сопряжена с большими, чисто хозяйственными трудностями.

Если томасируемый чугун химически горяч, то операцию надо студить посадкой скрапа и концов без поворота реторты,

со специального помоста или специального желоба¹ во время 2-го периода работы, когда появление белого дыма даст ясное указание на горячий ход плавки.

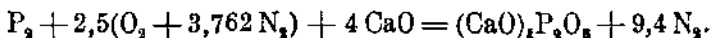
Тепловой эффект реакции томасирования

Что касается теплового эффекта реакций томасирования, то он несколько разнится от такового же в процессе бессемерования, так как при томасировании в реакциях принимает участие, кроме вдуваемого воздуха, еще холодная известь, которая должна быть нагрета от 0° до температуры ванны. Затем при томасировании SiO_2 соединяется с $(\text{CaO})_4$ в $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$, закись железа и марганца принимаются в шлаке свободными, и наконец входит еще фосфорный ангидрид, который дает с введенной известью соединение $(\text{CaO})_4\text{P}_2\text{O}_5$.

Чтобы найти количество тепла, которое сообщается ванне составными частями чугуна, нужно из теплотворной способности реакции вычесть количество тепла, которое затратится для нагрева воздуха, окисляющего элемент, и извести до температуры ванны. Тогда остаток и будет то количество тепла, которое окисляющийся элемент сообщает ванне.

Например: определим количество тепла, которое будет сообщено ванне реакцией окисления и удаления в шлак фосфора при $t = 1600^\circ$.

Напишем эту реакцию так:



Вычислим количество тепла, нужное для того, чтобы нагреть воздух и известь до 1600° , и таким образом приблизительно найдем расход тепла, идущий на нагрев продуктов реакций, теплоемкость коих нам неизвестна.

Чтобы нагреть $2,5 \cdot 4,762 = 11,9$ м-мол воздуха до 1600° , надо тепла:

$$11,92 \cdot 1000 \cdot 11,9 = 141850 \text{ кал.}$$

Чтобы нагреть 4 CaO или $56 \cdot 4 = 224$ г извести до 1600° нужно, при теплоемкости извести² при этой температуре — 0,295,

$$0,224 \cdot 0,295 \cdot 1600 = 105728 \text{ кал.}$$

Всего расход тепла будет:

$$141850 + 105728 = 247578 \text{ кал.}$$

Реакция окисления фосфора с образованием $(\text{CaO})_4\text{P}_2\text{O}_5$ дает 530100 кал.

€

¹ Для этого может прекрасно служить желоб, по которому загружается известь.

² Теплоемкость извести неизвестна; принимаю для нее выражение теплоемкости основного шлага: $C_p^t = 0,175 + 0,000075 t$.

В результате ванна получит тепла:

$$530\,100 - 247\,578 = 282\,522 \text{ кал},$$

или на весовую единицу окисляющего фосфор кислорода:

$$282\,522 : 80 = 3\,532 \text{ кал},$$

и на единицу фосфора:

$$282\,522 : 62 = 4\,557 \text{ кал}.$$

Для сравнения определим количество тепла, которое будет дано в этих же условиях ванне единицей кислорода, окисляющей кремний по реакции:



$$11,92 \times 4,762 = 56,763 \text{ кал}$$

$$0,056 \cdot 2 = 0,112 \text{ к}$$

Получим:

$$0,112 \times 0,295 \times 1\,600 = 52,864 \text{ кал}$$

$$56\,763 + 52\,864 = 109,627 \text{ кал}.$$

Реакция дает 219 460 кал, откуда следует, что ванна получит:

$$219\,460 - 109,627 = 109\,833 \text{ кал},$$

или на единицу O_2 :

$$109,833 : 32 = 3,432 \text{ кал},$$

т. е. менее, чем от фосфора.

На основании подобных же вычислений мы получим табл. XXIX.

ТАБЛИЦА XXIX

РЕАКЦИИ	1100°	1200°	1300°	1400°	1500°	1600°
	Количества тепла в калориях на 1 кг окисляющего элемент кислорода					
$\text{P}_2 + 2,5 (\text{O}_2 + 3,762 \text{ N}_2) + 4 \text{ CaO} \dots$	4 654	4 439	4 222	3 997	3 770	3 532
$\text{Si} + (\text{O}_2 + 3,762 \text{ N}_2) + 2 \text{ CaO} \dots$	—	—	4 205	3 953	3 700	3 432
$\text{Mn} + \text{Si} + 1,5 (\text{O}_2 + 3,762 \text{ N}_2) \dots$	4 962	4 846	4 729	—	—	—
$\text{Mn} + 0,5 \text{ O}_2 + 1,881 \text{ N}_2 \dots$	4 431	4 375	4 257	4 140	4 021	3 899
$\text{Fe} + 0,5 \text{ O}_2 + 1,881 \text{ N}_2 \dots$	2 988	2 872	2 754	2 637	2 518	2 396
$\text{C} + \text{O}_2 + 3,762 \text{ N}_2 \dots$	1 881	1 766	1 649	1 533	1 415	1 296
$\text{C} + 0,5 \text{ O}_2 + 1,881 \text{ N}_2 \dots$	722	617	510	403	295	186

Для удобства суждения о составных частях чугуна, как о топливе реторты, рассчитываются количества тепла, сообщаемого ванне при различных температурах, считая на единицу окисляющегося элемента. Получается табл. XXX.

ТАБЛИЦА XXX.

РЕАКЦИИ	1 100°	1 200°	1 300°	1 400°	1 500°	1 600°
	Количества тепла в калориях на 1 кг окисляющегося элемента					
$P_2 + 2,5 (O_2 + 3,762 N_2) + 4 CaO$. . .	6 005	5 727	5 447	5 157	4 864	4 557
$Si + (O_2 + 3,762 N_2) + 2 CaO$	—	—	4 806	4 518	4 223	3 923
$Mn + 0,5 O_2 + 1,881 N_2$	1 306	1 273	1 238	1 204	1 170	1 134
$Fe + 0,5 O_2 + 1,881 N_2$	854	821	787	753	719	684
$C + O_2 + 3,762 N_2$	5 015	4 708	4 398	4 087	3 773	3 457
$C + 0,5 O_2 + 1,881 N_2$	963	822	680	537	393	248

Подобно тому, как на стр. 25, мы можем вычислить подъем температуры томасовской ванны, происходящий при окислении 1% каждого элемента и получающийся на 1 кг кислорода, окисляющего различные составные части ванны. Только количество шлака при томасировании нужно принять большее, чем при бесемеровании: в среднем количество томасовского шлака равно 25 кг на 100 кг влитого чугуна.

Таким путем составлена табл. XXXI.

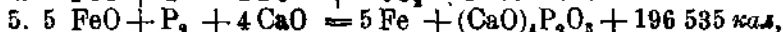
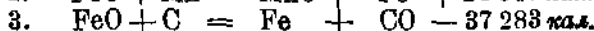
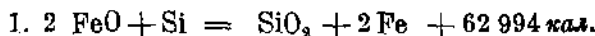
ТАБЛИЦА XXXI.

РЕАКЦИИ	1 100°	1 200°	1 300°	1 400°	1 500°	1 600°
	Подъем температуры в градусах на 1 кг окисляющегося элемента					
$P_2 + 2,5 (O_2 + 3,762 N_2) + 4 CaO$. . .	164	155	146	136	126	117
$Si + O_2 + 3,762 N_2 + 2 CaO$	—	—	128	119	110	101
$Mn + 0,5 O_2 + 1,881 N_2$	36	34	33	32	30	29
$Fe + 0,5 O_2 + 1,881 N_2$	23	22	21	20	19	18
$C + O_2 + 3,762 N_2$	187	127	117	108	98	89
$C + 0,5 O_2 + 1,881 N_2$	26	22	18	14	10	6
РЕАКЦИИ	Подъем температуры в градусах на 1 кг окисляющегося элемента кислорода					
$P_2 + 2,5 (O_2 + 3,762 N_2) + 4 CaO$. . .	127	120	113	105	98	91
$Mn + Si + 1,5 (O_2 + 3,762 N_2)$	136	131	126	—	—	—
$Si + O_2 + 3,762 N_2 + 2 CaO$	—	—	112	104	96	88
$Mn + 0,5 O_2 + 1,881 N_2$	123	119	114	109	104	100
$Fe + 0,5 O_2 + 1,881 N_2$	82	78	74	70	65	61
$C + O_2 + 3,762 N_2$	51	48	44	40	37	33
$C + 0,5 O_2 + 1,881 N_2$	20	17	14	11	8	5

Все полученные цифры очень приблизительны и хороши только для того, чтобы составить себе общее понятие о термичности горения примесей чугуна.

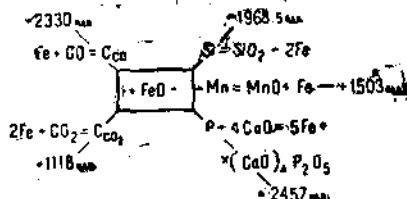
Вторичные реакции томасирования

Горение кремния, марганца, углерода и фосфора. К четырем вторичным реакциям окисления примесей при бессемеровании в томасовской реторте присоединяется реакция окисления закисью железа фосфора, и могут иметь место следующие пять реакций:



считая тепловой эффект при 0°.

Мы получим такую схему воздействия закиси железа на примеси томасовского чугуна, считая тепловой эффект на единицу окисляющего кислорода при 0°.



Фиг. 26. Схема вторичных реакций томасирования.

Данные табл. XXIX и XXX могли бы дать нам такую же схему для различных температур реторты с поправками на потерю тепла для нагрева газов, цифры бы были другие, но характер схемы не переменялся бы. А она говорит следующее:

Получившаяся, в первую очередь, по закону масс, закись железа может дать вторичные реакции двух типов: реакции правой стороны, с выделением тепла, и реакции левой стороны, с поглощением тепла.

Первые, по закону Ваят-Гоффа—Ле-Шателье, пойдут, когда ванна холодна, вторые, когда ванна перегрета.

Теперь рассмотрим детально ход вторичных реакций в каждый период операции отдельно при различных физических условиях, в которых находится ванна.

Первый период операции

Физические условия следующие: горячий чугун влит на холодную известь: ванна стынет. Очевидно, что при пуске дутья в такую ванну, в ней более или менее полно, в зависимости от температуры, загорится железо, а получившаяся закись железа далее даст развитие реакциям, выделяющим тепло: горению крем-

ния и марганца. Фосфор в это время окисляться не будет, ибо окисление фосфора за счет кислорода закиси железа, не соединенное с образованием основной известковой соли, выделяет на 1 кг O, всего +448 кал (стр. 118), т. е. гораздо меньше, чем окисление Si и Mn; образоваться же известковая соль не может, потому что в начале операции известь еще совершенно холодная и вследствие этого в реакции не вступает.

Таким образом вполне естественно, что при пуске дутья в начале полное развитие получают реакции горения Si и Mn, они дают, в случае присутствия того и другого, силикат марганца и впадают основание образованию кислого шлака, цементирующего куски непрогретшейся извести.

Образование кислого шлака делает, как это уже было рассмотрено, окисление фосфора и шлакование его нево возможным, это продолжается до тех пор пока известь не нагреется в такой мере, что вступит в реакцию с этим кислым шлаком и не сделает его основным.

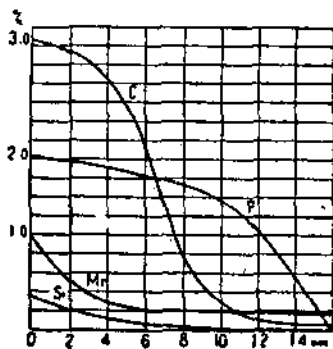
Только в случае, если кремний выгорел при переплавке в вагранке и в чугуне были лишь его следы, закись железа передает отчасти свой кислород фосфору, образуя фосфорножелезную соль, и тогда реторта греется теплотой горения железа и фосфора. Например операция Мейера¹ (диагр. фиг. 27) представляет такой случай. Здесь чугун содержал всего около 0,3% Si, и потому в 1-й период томасирования сгорело около 0,2% P.

В подобном случае фосфор при начале продувки исполняет роль Si, а именно поднимает температуру ванны настолько, что начинается горение углерода.

Итак во время 1-го периода в томасировании, так же как в бесемеровании, горят элементы, поднимающие температуру ванны, и, в зависимости от начальных условий, могут быть следующие случаи.

1. Влит физически застуженный чугун, который обуславливает плохую утилизацию воздуха и затяжной 1-й период, сопровождающийся бесполезной потерей теплоты горения Si и Mn. В этом случае может быть стылый ход процесса до самой передувки.

2. Влит физически достаточно горячий чугун, но в нем элементов, дающих тепло при горении, мало, или потребность ванны в теплоте для нагрева и разложения извести очень велика. В результате ванна недостаточно нагревается и начало 2-го периода получается холодное.



Фиг. 27. Диаграмма операции, исследованная Мейером.

¹ Исследование Мейера, Люксембург. «St. u. Eis». 1882, стр. 300—336.

² Грум-Гржимайло. Производство стали

3. Нормальный ход 1-го периода и нормальное начало 2-го периода.

4. В случае большого избытка кремния в чугунах (как например 2—3% Si в кливлендских чугунах) получается остаток несгоревшего кремния к периоду перелужки. Исследования такого случая томасирования не было, но это случай вполне возможный и может быть теоретически разобран.

5. Наконец может быть влит в реторту перегретый физически чугун и тогда 1-го периода не будет вовсе, а операция начнется со 2-го периода.

Второй период операции

Горение углерода как вторичная реакция эндотермично, поэтому закись железа во время 1-го периода, когда ванна холодна, уступает свой кислород не углероду, а кремнию и марганцу. Углерод же может гореть только частично в углекислоту, благодаря своей большой концентрации. Однако, будучи эндотермичной вторичной реакцией, она сама по себе и при температуре 1-го периода греет ванну.

Из табл. XXIX видно, что реакция горения углерода в углекислоту при 1100° дает ванне $+1881$ кал, при $1200^{\circ} + 1766$ кал, при $1300^{\circ} + 1649$ кал на 1 кг O_2 .

Горение углерода в окись углерода дает ванне при $1100^{\circ} + 722$ кал, при $1200^{\circ} + 617$ кал и при $1300^{\circ} + 510$ кал. Таким образом о реакции горения углерода нельзя говорить как о реакции, студящей ванну при температурах 1-го и 2-го периода томасирования¹. Правда, если бы вместо углерода горело железо, ванна получила бы больше, но и при горении углерода она все-таки не стынет.

Если 1-й период прошел горячо и ванна достаточно нагрелась, то непрерывно получающаяся закись железа вступает более или менее охотно в реакцию с углеродом, и наступает 2-й период операции. При относительно более низких температурах ванны горение углерода начинается при довольно значительной концентрации FeO и идет преимущественно в CO_2 , а когда ванна нагреется сильнее, скорость реакции горения углерода увеличивается, тогда устанавливается малая концентрация закиси железа, и горение идет преимущественно в CO.

Но во всяком случае появление в газах окиси углерода всегда свидетельствует о том, что ванна вступила в фазу перегрева, и наступил 2-й период продувки.

Рассматривая с этой точки зрения операции, исследованные Лавалем (стр. 123), мы должны признать, что вследствие высокой

¹ Напомним, что 1% C, сгоревшего при 1100° в CO_2 , может нагреть ванну на 137° , а в CO — на 26° (см. табл. XXXI).

начальной температуры чугуна вес эти операции начались прямо со 2-го периода.

Течение 2-го периода также зависит от начальных условий. Рассмотрим два главных случая.

1-й случай. 2-й период холодных операций. Я уже указал, что при холодном начале 2-го периода горение углерода идет преимущественно в углекислоту, и ванна оказывается насыщенной закисью железа. В это время из горла реторты выделяются бурные пары, и готовится материал для вслесков, которые явятся, как только температура ванны несколько начнет подниматься.

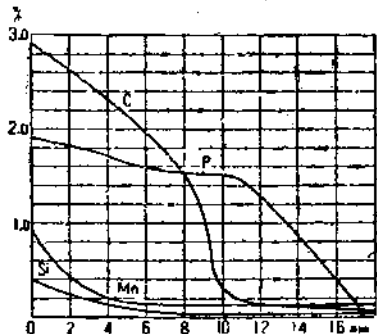
Это и есть все признаки холодного хода операции. Вместе с тем большое количество закиси железа нейтрализует кислотность шлака 1-го периода и делает возможным плавление фосфора, который, сгорая, дает ванне нужную ей теплоту. Чем холоднее протекает 2-й период, тем более фосфора сгорает вместе с углеродом.

На практике нередко случается, когда во время 2-го периода сгорает около 30—50% всего бывшего в чугуне фосфора (см. исследования Мейера, фиг. 28).

Таким образом падение линии фосфора на диаграмме во время 2-го периода может отчасти служить нам признаком для суждения о температуре 2-го периода. Но иногда падение линии фосфора во время 2-го периода вызывается восстановлением за счет фосфора марганца из шлака (см. ниже). Такое падение линии фосфора конечно не свидетельствует о холодности 2-го периода.

Причиной холодного хода 2-го периода при горячем начале операции может служить плохая, т. е. содержащая много CO_2 или H_2O , известь¹, или новая футеровка конвертора, в которой еще не закончились процессы коксования смолы футеровки. На нагрев выделяющихся при этом газов расходуется очень много тепла, что видно из нижеследующего расчета влияния плохо обожженной извести.

Пусть в конвертор введено 15% извести, содержащей 5% CO_2 ; эта угольная кислота вся выделилась во время второго периода. Температура ванны была 1020° . Спрашивается, насколько градусов излишнее выделение и нагревание углекислоты понизит температуру ванны?



Фиг. 28. Диаграмма операций, исследованная Мейером.

¹ Плохая известь может загустеть даже горячую операцию, и к тому содержание CO_2 в извести не должно превышать 2—3%.

На 100 кг чугуна будет CO_2 $15 \cdot 0,05 = 0,75$ кг или $\frac{0,75 \cdot 1,000}{44} = 17$ грамм-молекулярных объемов.

На выделение 17 мол затрачивается тепла ¹:

$$17 \cdot 43\,920 = 746\,600 \text{ кал.}$$

На нагрев 17 мол выделившейся CO_2 до $1\,200^\circ$ затрачивается тепла

$$17 \cdot 13\,950 = 237\,200 \text{ кал.}$$

Общая затрата тепла будет:

$$746\,600 + 237\,200 = 983\,800 \text{ кал.}$$

Истинная теплоемкость томасовской ванны при $1\,200^\circ$ будет равна:

$$C_{1200} = P \cdot C_{1200} + (p_1 + p_2) C'_{1200},$$

где:

P — вес металла,

C_{1200} — теплоемкость металла;

p_1 и p_2 — вес активного слоя футеровки реторты и вес шлака;

C'_{1200} — теплоемкость их при $1\,200^\circ$.

Для приблизительного расчета примем:

$$P = 100 \text{ кг.}$$

Соответствующие количества p_1 и p_2 — по средним данным из практики:

$$p_1 = 10 \text{ кг, } p_2 = 25 \text{ кг.}$$

$$C_{1200} = 0,25;$$

$$C'_{1200} = 0,175 + 2 \cdot 0,00007 \text{ } t = 0,34.$$

Тогда:

$$C_{1200} = 100 \cdot 0,25 + (10 + 25) 0,34 = 36,9.$$

Понижение температуры ванны

$$t = \frac{983\,800}{36,9 \cdot 1\,000} = 26,7^\circ.$$

Предположив, что в извести содержится 5% H_2O , найдем соответствующее понижение температуры на 100 кг металла или $\frac{0,75 \times 1000}{18} = 42$ мол H_2O .

По реакции $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 15\,540 \text{ кал}^2$ на выделение 42 мол. H_2O надо истратить тепла

$$15\,540 \cdot 42 = 652\,680 \text{ кал.}$$

¹ По реакции $\text{CaCO} = \text{CaO} + \text{CO}_2 - 63\,920 \text{ кал.}$

² Табл. А. М. Павлова, порядков. №№ 40, 41.

На испарение и нагрев 42 мол H_2O до 1200° нужно:

$$(10\,550 + 10\,800) \cdot 42 = 896\,700 \text{ кал.}$$

В общем

$$652\,680 + 896\,700 = 1\,549\,380 \text{ кал.}$$

Взятые от ванны они понизят температуру ванны на

$$t = \frac{1\,549\,380}{38,9 \cdot 1000} = 42^\circ.$$

Чаще всего холодный ход 2-го периода является наследием холодного начала операции. Особенно замечательно в этом отношении томасирование чугунов, чрезмерно богатых кремнием, т. е. химически горячих, но физически холодных или застуженных предварительной подсадкой холодной извести. Физически застуженный чугун даст затяжной 1-й период, во время которого кремний выгорит, не разгорячив операции. 2-й период пойдет холодно, а в то же время шлак будет так кисел, что горение фосфора будет затруднено. Результатом такого хода операции будет усиленное горение железа во время 1-го и 2-го периодов и конечно всплески. Вот причина, почему томасовские мастера очень не любят избытка Si в томасируемом чугуне. При физически горячем чугуне избыток кремния в нем бесполезен, ибо операция идет прекрасно и при содержании Si — 0,5 — 0,6%. При физически холодном чугуне он несколько не улучшает положение, а напротив ухудшает его, требуя, увеличения процента подсадки холодной извести для шлакования кремнекислоты, что еще более застуживает чугун.

Вот объяснение невяжущемуся с логикой утверждению Л. Фортунато («Г. Ж.», 1906 г. 181), что характерною особенностью томасирования кремнистых чугунов являются выбросы, т. е. холодный ход операции, несмотря на то, что томасируется, казалось бы, химически чрезмерно горячий чугун. В Таганрогском заводе в этих случаях прибегали к такому способу работы: сначала завалку извести делали всего в 5—6% вместо 20—25%, как бы следовало. Этим уменьшали застуженность чугуна. Продували до начала 2-го периода и сливали кремнистый шлак. Тогда только заваливали известь, нужную для дефосфоризации, и повертывали реторту, т. е. начинали 2-й период продувки, и обеспечив возможность горения P во время 2-го периода удалением кислого шлака. При такой работе 2-й периода протекал нормально без всплесков.

Этот метод исправлял две ошибки:

а) уменьшал начальное застужение чугуна и обеспечивал своевременное зажигание операции;

б) удалял кислый шлак до 2-го периода.

По совету Массене (Massenez) такая работа была применена к кливлендским чугунам (Si — 1,5—3%; P — 1,5%; Mn — 0,5—0,75%; S — 0,04—0,06%). Кливлендский чугун продувался с небольшим

количеством извести и с рудой (?)¹ до начала 2-го периода после чего сливался шлак, содержащий в процентах:

SiO_2 —54; Al_2O_3 —7; FeO —4; MnO —4; $(\text{CaO} + \text{MgO})$ —30; P_2O_5 —0,7.

После этого в реторту вводилось нужное для дефосфоризации количество извести и операция кончалась, как обыкновенно. Конечный шлак содержал: P_2O_5 —14—20%; SiO_2 —11—12%; FeO —10—14%.

Из приведенных примеров следует, что температура 2-го периода будет всегда поддержана горением фосфора, если только тому не мешает кислотность шлака.

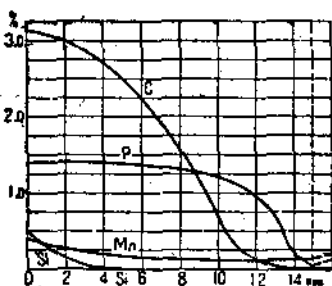
Холодный ход 1-го и начала 2-го периода вызывает потом всплески тем более сильные, что в основной реторте имеется всегда CaO , готовая вытеснить FeO из силиката. Свободная FeO является, конечно, более сильным возбудителем всплесков, чем связанная.

Вероятно, во время холодного хода 2-го периода в газах количество CO_2 , сравнительно с горячим ходом, увеличивается, но для утверждения сего мы не имеем никаких опытных данных.

2-й случай. Горячий ход 2-го периода. Если чугун влить в реторту достаточно горячим, притом реторта хорошо нагрета, известь не содержит много CO_2 и чугун не застужен; загрузкой до операции скрапа, — то обыкновенно операция скоро зажигается. Первый период кончается в 1—2—3 мин., так как температура ванны быстро повышается, и операция спокойно без всплесков вступает во 2-й период.

Во время 2-го периода горение углерода обыкновенно поддерживает температуру ванны на уровне 1300—1400°; но иногда случается, что температура повышается настолько, что переходит за этот предел, и тогда горение углерода сопровождается выделением белого дыма, происхождение коего нам неизвестно, но который неприменно указывает на слишком горячий и ход операции.

Конечно, если операция идет горячо, то о горении Р во время 2-го периода нет и речи. Линия фосфора на диаграмме приблизительно горизонтальна почти до момента полного обезуглероживания, за который начинается 3-й



Фиг. 29 Диаграмма операций завода Hörde

период операции, так, называемая передувка (фиг. 20).

Возникает вопрос; выгодно ли с точки зрения сталелитейного

¹ Руда применялась, очевидно, при чрезмерном содержании Si, с которым она вступает в обменное разложение (см. рудный мартемовский процесс).

иметь чрезмерно горячую ванну во время передувки? К этому капитальнейшему вопросу томасирования мы теперь и перейдем.

Третий период операции—передувка

Температура плавления чистого железа 1530° (см. стр. 121); температура плавления железа, содержащего 2,1% Р— 1480° . Кроме того дефосфоризация во время томасирования начинается при содержании в металле углерода около 0,4%. В общем следует принять, что температура плавления ванны к началу передувки около 1400° , а к концу около 1500° . Следовательно за время передувки ванна должна быть еще нагрета не менее как на $100\text{—}150^{\circ}$. Не нагреть в это время ванну—значит ее остудить. Вот причина, почему фосфор, несмотря на громадное количество выделяемого им тепла, горит во время передувки чрезвычайно охотно. Выделяемая им при горении теплота сейчас же находит помещение, поднимая температуру ванны. Разберем следующие три случая.

1-й случай. Передувка при нормальной температуре. Положим перед передувкой к концу 2-го периода мы получили ванну нормальной температуры, которая представляет систему, состоящую из железа, фосфора и кислорода. Ванна нуждается в тепле. По закону масс в первую очередь горит железо, но в момент рождения закиси железа вступает в реакцию с фосфором. Фосфор жадно соединяется с кислородом, и ванна во время передувки почти свободна от закиси железа.

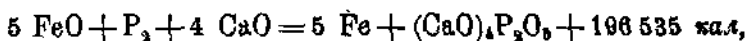
Поэтому при нормальном ходе передувки из горла реторты вначале выделяется очень мало паров окиси железа. Но по мере выгорания фосфора его концентрация падает, и кроме того для удобства разливки сталь нужно получить несколько перегретой. Эти две причины заставляют желать появления при конце передувки дыма окиси железа, потому что, чем полнее будет освобождение ванны от фосфора (нормально Р остается—0,05—0,07%) и чем более будет перегрета сталь, тем больше должно быть бурных паров, ибо тем больше закиси железа будет в ванне.

Однако когда дутье по окончании передувки остановлено, и ванна имеет нормальную, т. е. не слишком высокую температуру, то остатки фосфора явятся первыми и чрезвычайно энергичными раскислителями ванны. Поэтому при правильной работе и нормальной температуре ванны нечего бояться появления бурных паров. В момент их появления ванна конечно содержит закись железа, но эта закись железа распадается при повороте реторты остатками фосфора ванны. Введение раскислителем только доканчивает работу раскисления уже почти здоровой стали. Это совсем не то, что передувка в кислом конвертере, когда раскисление обогащенной закисью железа ванны ложится всею тяжестью на раскислители.

Этот ролью остатков фосфора как раскислителя объясняются прекрасные качества мягкого томасовского металла.

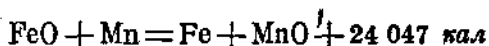
2-й случай. Передувка при слишком высокой температуре. Картина резко переменится, если мы перейдем к рассмотрению передувки чрезмерно горячей ванны.

В данном случае опять по закону масс начнет гореть железо. Но дальнейшая вторичная реакция:



идущая с выделением 2457 кал на 1 кг O_2 , в сильно нагретой ванне пойдет крайне неохотно. Вот причина, почему при очень горячем ходе передувки с самого начала из горла реторты выделяются клубы окиси железа; передувка затягивается, и, как следствие этого, получается большой угар железа и пенный густой растущий металл, раскислить который очень трудно.

В металле этом очень много закиси железа. Остатки фосфора при очень высокой температуре ванны реагируют на закиси железа только при значительной ее концентрации. Прибавляемый ферроманган, в этом случае, является также плохим раскислителем, так как реакция



очень экзотермична (+1503 кал на 1 кг O_2) и идет при высокой температуре неохотно.

Здесь мы имеем случай совершенно аналогичный получению кремнистой дурной стали в кислом бессемеровании. Раскислить эту сталь удастся, только предварительно ее остудив (стр. 71).

Таким образом и здесь чрезмерно горячий ход продувки дает «дурное» железо, подобно тому как чрезмерно горячий кислый процесс дает «дурную» сталь. Причина плохого качества полученного металла одна и та же: в чрезмерно горячей ванне происходит отказ во вторичных реакциях разрушения закиси железа, и кислород дутья обращается только на сжигание железа. А по окончании продувки высокая температура мешает раскислению ванны раскислителями.

Итак мы видим, что чрезмерно горячий ход для томасирования вреден.

Отсюда следует правило: если мы во время 2-го периода заметим, что операция разгорячается, что пламя углерода сопровождается белым дымом, мы должны принять тотчас меры для своевременного остуживания операции подсадкой концов (скрапа) или по-американски добавкой пара в дутье.

Этими мерами должно привести ванну к нормальной температуре до начала передувки.

Критерием температуры периода передувки является угар железа при томасировании: чем выше температура передувки, тем больше будет угар железа, тем богаче железом будет шлак при данной степени

дефосфоризации, и тем окисленнее получится металл.

Поэтому искусство сталевара в ведении плавки тем выше, чем меньше угар железа и чем больше шлак железом при данной степени дефосфоризации. Металл хороших плавов оказывается еще до прибавки раскислителей почти здоровым и спокойным. При очень хорошей работе томасовский шлак содержит 10—14% FeO при 14—20% P_2O_5 . С повышением температуры передувки количество закиси железа в шлаке увеличивается до 25%. Впрочем, если и нормальную операцию перекуть, т. е. вести период передувки слишком долго, тоже получится богатый железом шлак и менее спокойный металл.

Нобль утверждает, что передутый металл узнается по сыпью излома; он дает «мелкозернистый излом, без волокон, часто тусклого землистого оттенка и с угловатыми трещинами».

Несколько передутый металл более богат закисью железа, но нормальная температура не препятствует его раскислить, а потому при некотором избытке раскислителей он легко успокаивается.

Для определения нужного момента кончить передувку нет внешних признаков, и потому приходится кончать ее согласно практическим данным по времени или числу оборотов воздушной машины.

Иногда 1-й и 2-й периоды операции проходят нормально, но оттого, что в чугуне просто слишком много фосфора, ванна слишком разгорячается уже во время передувки. Если кончить передувку не принимая в этом случае никаких мер, то мы получим все последствия чрезмерно горячего хода. Поэтому в таких случаях останавливают передувку, кладут реторту на спину и прибавляют некоторое количество не крупного скрапа¹. Затем реторте надо дать постоять, иначе скрап не успеет расплавиться и остудит металл уже после конца передувки, без пользы для дефосфоризации. Ввиду этого Нобль

¹ J. Mazzenepenez («St. u. Eis.» 1909, стр. 1476) дает такой пример влияния своевременного остуживания томасовской операции подсадкой концов.

А) Операция горячая, не остуженная концами:

	Р в металле	Fe в шлаке
1-я проба	0,168%	3,75%
2-я »	0,049%	8,20%
Между 1-й и 2-й пробами выгорело	0,119%	Увелич. сод. в шлаке 4,45%

В) Операция горячая, но остуженная концами во время передувки:

	Р в металле	Fe в шлаке
1-я проба	0,226%	5,00%
2-я »	0,080%	5,75%
Между 1-й и 2 пробами выгорело	0,166%	Увелич. сод. в шлаке 0,75%

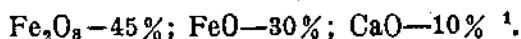
Из этих анализов должно сделать вывод, что чрезмерно горячий ход продувки увеличивает угар железа, почему содержание железа в шлаке томасирования есть мера успешности процесса. Нормальное содержание железа в томасовых шлаках Германии—около 8%.

не рекомендует такой способ, а предлагает вводить в это время в реторту просто избыток холодной извести (моренки) и реторте дать постоять, пока известь частью не распустится в шлаке.

Недостатки этого способа:

- 1) расходы передела возрастают на цену извести;
- 2) содержание P_2O_5 в шлаке понижается, а следовательно понижается и его цена, как удобрительного тука;
- 3) действие извести, как плохого проводника тепла, медленно;
- 4) избыток извести делает шлак густым, отчего потеря железа в виде королек увеличивается.

Завод Düdelingen предложил прибавлять в реторту для охлаждения брикеты из смеси окалины с гашеной известью, состава:



При томасовском чугуна состава: $P - 2\%$; $Mn - 1,3\%$; $Si - 0,5\%$; в реторту прибавляют 13% извести, а во время передувки в два приема вводят по мере надобности брикеты. Действие брикетов, с одной стороны, чисто физическое: они студят шлак, в котором растворяются, да и разложение $Ca(OH)_2$ поглощает тепло; с другой стороны, обогащение шлака окислами железа вызывают реакцию окисления фосфора за счет кислорода этих окислов. При окислении фосфора кислородом окислов железа выделяется тепла меньше, чем при окислении кислородом воздуха, а потому эта реакция идет в чрезмерно горячей ванне с большой интенсивностью. Мы уже видели, что при горячем ходе 2-го периода железо восстанавливается даже из кислого бессемеровского шлака углеродом, а потому о невозможности восстановления железа брикетами фосфором не может быть и речи. Еще более убеждает нас в этом восстановление фосфором марганца из шлака, о чем см. ниже.

Брикеты должны только успеть распуститься в шлаке, а восстановление их в металл в очень горячей ванне обеспечено. Выгода применения брикетов — устранение недостатков чрезмерно горячего хода, т. е.:

- 1) устраняется затяжной характер передувки;
- 2) сокращается бесполезное горение железа, а следовательно уменьшается угар, обедняется железом шлак, повышается содержание в шлаке P_2O_5 и наконец избегается прибавка во время передувки избытка извести со всеми ее последствиями.

Подтверждением всего вышесказанного является факт уменьшения угара до $4-2\%$.

Изобретатели способа дефосфоризации с брикетами оговаривают применение их только во время передувки. Зададим себе вопрос: можно ли применять брикеты или руду для охлаждения чрезмерно горячих операций во время 2-го периода? Ответ со-

¹ Остальное $CO_2 + H_2O$

вершенно ясен: увеличивая концентрацию окислов железа в шлаках прибавкой брикетов, мы можем возбудить во время 2-го периода реакцию углерода ванны на окислы железа шлака; реакция эта идет взрывами и производит выбросы и всплески, т. е. явление в высшей степени нежелательное. Вот причина, почему изобретатели оговорили применение брикетов только во время передувки, когда в ванне концентрация углерода слаба и выбросов ожидать не приходится.

3-й случай. Холодный ход передувки. Холодный ход передувки является последствием холодного хода первых двух периодов, а именно:

А) затяжного 1-го периода, вследствие плохой утилизации воздуха, что происходит:

- а) от стылости чугуна,
- б) от застуживания чугуна непомерно большой присадкой холодной извести и скрапа до начала продувки;
- В) холодного хода всего процесса, который может быть:
 - а) от холодности реторты, особенно новой;
 - б) от плохой извести;
 - с) от неумеренной завадки скрапа во время 2-го периода;
 - д) от бедности чугуна примесями, дающими реторте тепло, для покрытия ненормальных расходов тепла 2-го периода, упомянутых выше.

Во время холодного хода вторичные реакции идут гораздо тише, чем при повышенной температуре.

Непрерывно получающаяся закись железа в этом случае увеличивает свою концентрацию в ванне и шлаке, и начинается горение углерода толчками, взрывами, дающими начало всплескам и выбросам, тем более сильным, что FeO и MnO остаются в шлаке несвязанными.

Под конец 2-го периода, когда известь достаточно прогреется и делается возможным горение фосфора, частичное его горение поднимает температуру ванны, и она успокаивается.

Однако преждевременная дефосфоризация лишает конец томасирования необходимого источника тепла. Во время передувки ванна быстро приближается к своему застыванию, поэтому весь кислород дутья жадно соединяется с фосфором, и из горла реторты выделяется азот, не окрашенный Fe_2O_3 , как обыкновенно. Нобль пишет: „Дым показывается поздно и представляется бледным, охряно-желтого цвета с грязнозелеными пятнами“¹.

Иначе и быть не может: в ванне имеются железо и фосфор; в стывшей ванне усиленно горит фосфор, железо же горит так мало, что дым появляется очень поздно и очень слабый. Слабость окраски дыма передувки является поэтому вернейшим признаком стылости ее. Раз плавильщик в этом убедился, он, не кончая операции, поворачивает реторту и кормит ее примесями, дающими тепло. В качестве таких вводятся в мелких

кусках кремнистомарганцовистые сплавы. В последнее время стали вводить сплавы, богатые фосфором. Горение кремнистомарганцовистых сплавов разогревает реторту; прекратившаяся передувка вновь начинается и сопровождается уже дымом с окраской нормальной интенсивности. Плавку кончают по пробе.

Таким образом мы видим, что явления горячего и холодного хода передувки находят свое полное объяснение в законах подвижного равновесия. В реторте процессы идут так, как они должны идти — по принципу Вант-Гоффа — Ле-Шателье.

Роль марганца в томасировании

Ни один элемент не возбуждал столько споров среди сталеваров, как марганец. Некоторые приписывают марганцу все беды томасирования, особенно упирая на неуживчивую склонность марганца возбуждать всплески в реторте. Другие считают марганец элементом, совершенно бесполезно увеличивающим угар и портящим шлак, как удобригельный тух. Н. конец третьи мирятся с марганцем как элементом, необходимым для получения более чистых от серы чугунов в доменных печах. Для выяснения этого вопроса вспомним кислый процесс бессемерования, роль марганца в нем и сравним условия томасовского процесса с бессемерованием.

При изучении кислого бессемерования, с точки зрения теории подвижного равновесия, нам стала ясна роль марганца в течение 1-го периода, когда горение его совместно с кремнием дало нужное для начала 2-го периода повышение температуры, и во время 3-го периода, питающего реторту теплотой, когда обезуглероживаемая ванна в ней особенно нуждается, ибо температура ее плавления быстро повышается. Марганец в это время предохраняет ванну от горения железа, а потому способствует получению здоровой стали.

Однако эта благодетельная роль марганца в кислом процессе ограничивается только случаями плавки нормальной температуры. При очень горячих плавках, как в процессе Мюллера, когда в конечном продукте остается и марганец и кремний, ванна от горелости им не предохраняется.

Несмотря на присутствие Si и Mn в слишком горячей ванне, горит железо как элемент, дающий менее тепла, чем они.

В томасировании во время 1-го периода совершенно подобно бессемерованию марганец горит вместе с кремнием в силикат марганца и повышает температуру реторты для начала 2-го периода. Образование указанного силиката марганца ($MnOSiO_2$) требует количество марганца в два раза больше количества кремния

(в отношении $\frac{55}{28}$), и такое количество марганца безусловно в чугуне желательно и необходимо. Признается, что для успешности течения 1-го периода необходимо количество $Mn \geq 0,5\%$, а следовательно Mn должно быть, $\geq 1\%$. Содержание же марганца в чугуне свыше $1,25\%$, как увидим далее, нужно считать

уже избыточным. Так как закись марганца восстанавливается ту же закиси железа, то утверждению, что присутствие марганца способствует возникновению всплесков, нет, конечно, никаких оснований.

Косвенно, при неумелой работе, марганец конечно может породить всплески.

Например Нобль пишет; «зеркальный излом марганцовых чугунов не допускает ошибки в их оценке, потому раньше чем начать операцию, загружают в конвертор свинки холодного, бедного марганцем и даже слегка сернистого чугуна»¹.

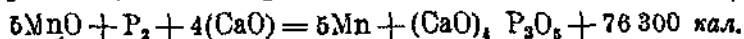
Если поступать по рецепту Нобля, то нетрудно получить операцию химически горячего, но физически холодного чугуна; эти операции весьма часто сопровождаются колоссальными всплесками. Несомненно марганец дает тепло ванне, разгорячает ее, но скрап или чугун надо забросить в реторту только тогда, когда операция уже разгорячится и из горла реторты повалит белый дым. Прибавленный в это время скрап остудит операцию, сделает ее нормальной, и операция пройдет без всплесков.

Ту роль, которую марганец играет в кислом процессе в конце 2-го и начале 3-го периода, в основном процессе играет фосфор. При малокремнистых томасовских чугунах частичное горение фосфора во время 2-го периода и полное горение во время продувки питает реторту теплом. Таким образом при нормальных условиях томасирование пройдет прекрасно, и получится здоровая сталь без избытка марганца в чугуне свыше 1,25%.

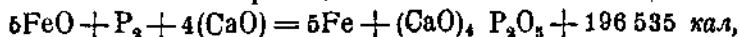
Но в случае, если условия продувки воспрепятствуют горению фосфора во время 2-го периода, то горение марганца может явиться хорошим пособником операции.

Такие случаи возможны, когда чугун содержал много кремния, а следовательно дал много кислого шлака, препятствующего горению фосфора, а операция идет холодно потому, что реторта новая или известь плохая. В этих случаях горение марганца предохраняет операцию от стылого хода 2-го периода, и количество его в чугуне полезно иметь выше 1,25%.

Иногда во время 2-го периода идет восстановление марганца за счет горения фосфора. Примером может служить приведенная выше операция зав. Düdelingen, исследованная Лавалем (фиг. 25). Здесь во время 2-го периода фосфор горит за счет кислорода марганца по реакции:



Если бы в металле и шлаке была в это время закись железа, то могла бы иметь место реакция:



поэтому восстановление марганца может служить признаком, что концентрация металлических окислов в

шлаке. небольшая и ванна состоит из здорового металла.

В таких обстоятельствах обыкновенно в конечном продукте операции остается, при содержании углерода и фосфора в пределах 0,02 — 0,03 %, около 0,2 — 0,3 % Мп.

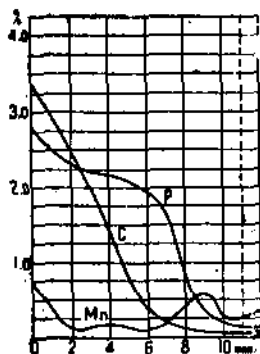
При очень горячих операциях из марганцовистого томасовского чугуна во время передувки так же происходит восстановление за счет фосфора марганца из шлака. Это объясняется в этом случае тем, что реакция окисления фосфора за счет кислорода закиши марганца менее экзотермична, чем окисление его за счет кислорода воздуха, и потому в горячей ванне идет охотно.

Примером являются операции, исследованные Ледебуром (фиг. 30) и Стидом (Stead). Как видно из диаграммы, марганец сперва восстанавливается из шлака, а потом окисляется вновь, очевидно, при повышении концентрации FeO в металле сообразно его повышенной температуре, а потому эта реакция не спасает металлы от горелости.

Вообще смотреть на оставшиеся в металле 0,2 — 0,3 % Мп всегда как на гарантию того, что в ванне нет FeO, нельзя.

При ванне, нормальной температуры или выдержанной в ковше, в наличии в стали двух-трех десятых марганца гарантирует получение здоровой стали, но если ванна перегрета, то Мп в основной стаи так же, как и в кислой, отказывается от реакции раскисления, и необходимым условием воздействия Мп является охлаждение стали (стр. 81). На практике редко однако прибегают к способу охлаждения стали, так как

Фиг. 30. Диаграмма операций, исследованная Ледебуром.



верных методов определения температуры стали у нас нет, и мы рискуем заморозить сталь; а потому для раскисления такой стали просто увеличивают концентрацию тех же раскисляющих элементов. Таким образом теряется смысл наличия этих остатков Мп как раскислителей ванны.

Итак мы приходим к выводу, что вообще количество марганца около 1 — 1,25 % в томасовском чугуне желательно для обеспечения горячего начала операции. Избыток марганца сверх того для продувки значения почти не имеет, а потому и расходоваться на него не стоит. Но в случае, если чугун содержит серу¹, дело другое. Исследования Стида указывают, что реакция восстановления марганца во время передувки способствует удалению серы. Хотя в общем этот процесс в томасировании выражается очень нехарактерно, и потому его рассмотрение мы отложим до разбора процесса мартенования.

¹ В. В. Силезия в шихту домен идут колчеданные огарки, получающиеся при фабрикации H_2SO_4 , и содержащие до 3% серы и 65% Fe. Употребление такой шихты конечно вынуждает выплавлять марганцовистый чугун.

Томасирование при недостатке извести

Расчет количества извести для томасирования ведется по нижеследующей схеме; предполагается, что SiO_2 и P_2O_5 связываются в $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$ и $(\text{CaO})_4\text{P}_2\text{O}_5$; сера связывается CaS ; окислы MgO , MnO и FeO считаются свободными и растворенными в шлаке, или может быть связанными отчасти с Al_2O_3 , которого очень немного.

Сделаем подсчет (в процентах) для нормального томасовского чугуна.

Чугун: C — 3,354; Si — 0,481; Mn — 0,85; P — 2,009; S — 0,177.

Известь: SiO_2 — 0,55; $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ — 1,45; CaO — 93,05;

CO_2 — 3,2; H_2O — 1,75.

Флюсующая способность извести определится, если мы из заключающейся в ней CaO вычтем то количество извести, которое пойдет на нейтрализацию заключающегося в извести кремнезема.

В $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$ заключается 112 ч. CaO и 60 ч. SiO_2 или

$$\text{на 1 ч. SiO}_2 - \frac{112}{60} \text{ ч. CaO} = 1,87 \text{ ч. CaO};$$

на 0,55% SiO_2 нужно CaO:

$$1,87 \cdot 0,55 = 1,028 \%$$

Откуда флюсующая способность извести будет

$$93,05 - 1,03 = 92,02 \% \text{ CaO.}$$

Для флюсовки примесей чугуна нужно CaO (считая на 100 ч. чугуна и предполагая, что в продуте металле количества Si, P и S равны нулю).

$$\text{Si } 0,48 \frac{112}{28} = 0,48 \cdot 4 = 1,92$$

$$\text{P } 2,009 \frac{224}{62} = 2,009 \cdot 3,61 = 7,25$$

$$\text{S } 0,177 \frac{56}{32} = 0,177 \cdot 1,75 = 0,31$$

$$\Sigma = 9,48 \% \text{ CaO}$$

или извести:

$$9,48 : 92,02 = 10,3 \% \text{ веса чугуна.}$$

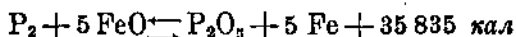
Так как часть извести до подсадки в конвертор успеет расплыться, обратится в Ca(OH)_2 и выдунется из конвертора, то в шихту подбрасывают обыкновенно 12 — 14%. На практике для

упрощенного расчета количества извести пользуются таким правилом: количество извести должно быть равно сумме кремния и фосфора, умноженной на пять. Для нашего примера:

$$(0,481\% \text{ Si} + 2,009\% \text{ P}) \cdot 5 = 12,45\%.$$

Однако в заводах иногда могут быть случаи, что в расчете извести оказалась ошибка; или потому, что известь слишком кремниста или плохо выжжена, или потому, что чугун оказался более фосфористым или кремнистым. Тогда во время переудвки в шлаке будет извести недостаточно для получения $(\text{CaO})_4\text{P}_2\text{O}_5$ — фосфорный ангидрид.

Результатом же недостатка основания явится горение фосфора в P_2O_5 , не связанный с известью. Это уменьшает полную термичность реакции окисления фосфора с 530 100 кал до 369 400 кал, а вторичная реакция



пойдет с небольшим тепловым эффектом 448 кал на 1 кг O_2 вместо 2457 кал.

При небольшом тепловом эффекте эта реакция потребует большей концентрации закиси железа в ванне, что внешним образом выразится в увеличении дыма Fe_2O_3 , вылетающего из горла реторты. Таким образом по внешности получается вид идущей слишком горячо операции, но, если положить реторту на спину, то по виду пенистого¹ шлака, нетрудно выяснить причину горения железа. Прибавка в это время извести делает ход передувки нормальным, если же кончить передувку, не прибавляя извести, то металл получится горелый и потребует усиленного раскисления.

Но если недостаток извести вреден для томасирования, то и избыток ее также не полезен. Он излишне охлаждает влитый в конвертор чугун, дает густой шлак, трудно удаляемый из реторты и способствующий потере железа в виде корольков, понижает ценность шлака как удобрительного тука и, вообще, увеличивает расход производства.

Поэтому желательно работать всегда на возможном minimum'е извести.

Окончание процесса томасирования

Для окончания дефосф-ризации нет ясного признака. Только по мере уменьшения концентрации фосфора дыма окиси железа все более и более сгущается, но конец передувки обыкновенно определяется, как я уже указывал, или по времени, или по

¹ Пеннистость шлака происходит от излишней его густоты, вследствие недостаточно высокой температуры.

числу оборотов воздуходувной машины. Моментом для начала счета берут момент падения пламени углерода.

Единственным надежным способом для определения того, что операция кончилась, и металл достаточно освободился от фосфора, является взятие пробы металла, до прибавки марганца. Проба зачерпывается ложкой через горло реторты, причем по возможности так, чтобы захватить полную ложку металла и очень мало шлака; шлак задерживается в ложке, и заливают пробу без него.

Явления при застывании металла пробы в изложне могут указать нам на степень окисленности металла. А именно: если закиси железа нет, — проба спокойна; чем больше закиси железа в металле, тем менее спокойна проба; она пузырится, пенится, иногда металл даже вылезает из изложни. Так как нужная дефосфоризация, до 0,05—0,04%, P, неизбежно сопровождается горением железа в конце передувки, то при правильно законченной операции проба не должна быть совершенно спокойна. Она должна пузыриться и дать несколько искр.

Проба пузырится вследствие выделения газов, а газы выделяются из металла вследствие ликвации. Мы увидим ниже при рассмотрении ликвации, что из жидкого металла при остывании его прежде всего выпадают кристаллы более чистого железа, образующего корку пробы. В центре же пробы остается еще жидкий металл, в котором концентрируются примеси, между ними FeO, C, P и S. Увеличение концентрации FeO и C дает толчок реакции раскисления с выделением CO, последняя же в свою очередь облегчает выделение из металла растворенных в нем водорода и азота.

Вот почему проба пузырится. Если передувка была не кончена, то фосфора в пробе много. Благодаря этому при нормальной температуре передувки, концентрация FeO в металле очень мала; вот почему фосфористая проба стынет спокойно. В ненормальных же плавках концентрация FeO бывает велика, и тогда проба очень беспокойна.

Та же ликвация пробы дает и второй признак полной дефосфоризации металла. Я уже упоминал, что в центре пробы концентрируется между прочими примесями фосфор. Фосфористый же металл отличается склонностью давать очень крупные кристаллы железа. Поэтому, если дефосфоризация не кончена, фосфора в металле около—0,1%, то в центре изломанной пробы будут видны крупные кристаллы железа.

Другие испытания пробы на проковку и изгиб прокованной закаленной полосы субъективны для каждого завода и зависят от приемов и способа взятия и испытания проб. Как общее указание можно сказать только, что рванины на кромках прокованной пробы свидетельствуют о красноломкости металла, сообщаемой ему FeO и S. Но вообще, чтобы судить о качестве стали по пробам, надо очень много опытности, которая дается только практикой.

Раскисление и обуглероживание металла при томасировании

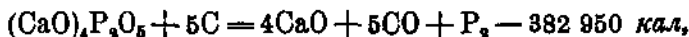
Материалом, чаще всего применяемым для раскисления томасовского металла, служит ферроманган, реже с прибавкой ферросилиция. Материалом для обуглероживания мягкого железа, полученного передувкой, для производства твердой рельсовой стали является или углерод, или чаще жидкий зеркальный чугуи с 12—20% марганца.

Эти два процесса, раскисления и обуглероживания металла при томасировании приходится вести отдельно, потому что как ни крепко удерживается фосфор в шлаке в виде $(\text{CaO})_3\text{P}_2\text{O}_5$, однако при обуглероживании некоторая часть его восстанавливается.

Объяснение этому факту найти нетрудно. Как известно, прибавка к чистому железу углерода сильно понижает температуру его плавления. Следовательно, вводя в мягкий томасовский металл углерод, мы резко понижаем температуру плавления ванны, и ванна, не повышая своей температуры, очень сильно перегревается. Она получает таким образом резкий термический удар. Следствием такого резкого перегрева является склонность в ванне к развитию реакций с поглощением тепла и прежде всего к восстановлению фосфора.

Увеличение концентрации марганца и кремния в металле температуры плавления железа значительно не понижает, а потому процесс раскисления можно вести прибавкой 80% FeMn до спуска шлака. Богатый ферроманган предпочитается бедному в расчете на то, что им вводится в ванну немного углерода¹.

Напротив того, обуглероживание ванны в присутствии фосфористого шлака совершенно недопустимо. В горячей ванне оно дает толчок эндотермической реакции:



или на 1кг O_2 — 4,787 кал.

Чем горячее сталь и чем выше концентрация углерода, тем охотнее идет реакция восстановления фосфора. Вот почему, если раскисление иногда ведут в конверторе и даже без спуска шлака, то обуглероживание ванны обязательно делается в ковше, в отсутствии шлака. В этом случае момент перегрева ванны, вследствие обуглероживания металла, совпадает с моментом физического остуживания ее воздухом и холодными стенками ковша, и таким образом металл не перегревается сильно. Когда весь металл перелит из реторты в ковш и обуглероживание закончено, то поверхность уже обуглероженной стали можно безопасно прикрыть нетолстым слоем фосфористого шлака. В стынущем шлаке и в стынущей ванне не может уже разви-

¹ Вводя 0,5% Mn, мы введем только около 0,046% C.

ваться эндотермическая реакция восстановления фосфора, несмотря на наличие углерода в ванне.

Из вышеизложенного очевидно, что приемы раскисления и обуглероживания томасовского металла строго соотносятся с законами подвижного равновесия и еще раз подтверждают важность знания их для понимания приемов сталеварения, употребляемых на практике.

На практике по окончании передувки, когда проба укажет, что дефосфоризация закончена, с поверхности металла до раскисления ванны спускается по возможности больше шлака. Для этого конвертор медленно наклоняется, и шлак тонкой струйкой стекает в подставленный вагон.

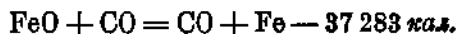
Струйка эта постоянно пересекается подвешенным ломиком, чтобы во-время увидеть, когда со шлаком начнет вытекать и металл, по внешности не отличный от шлака, но дающий при этом характерные искры. Как только появится в шлаке металл, реторта поднимается и останавливается в горизонтальном положении для раскисления.

Приемы раскисления и обуглероживания ванны сводятся следующему.

Твердые раскислители забрасываются в реторту раскаленными докрасна в крупных кусках по возможности дальше от горловины. При этом мелкие холодные куски обволакиваются коркой шлака, не тонут в шлаке, поздно плавятся и обыкновенно теряются, как раскислители¹.

Если шлак густ, то даже крупные куски запутываются в шлаке. В этих случаях иногда смачивают куски ферромангана водой и холодными забрасывают в реторту. Касаясь шлака, такой кусок производит легкий взрыв, разбрызгивающий шлак.

Потеря раскислителей при прибавлении их твердыми настолько значительна, что окупает вполне содержание электрической печи Натузиуса (Natusius) для расплавления раскислителей и введения их в жидком виде. Так как FeMn содержит углерод, то введение его в ванну всегда сопровождается кипением металла, ибо равновесие между C и FeO в металле нарушается, и возбуждается эндотермическая реакция:



Кроме того реакция эта является и как следствие перегрева ванны понижением температуры ее плавления.

После раскисления металл выливают в ковш, по возможности не смешивая его со шлаком. Для этого на шлак в горле реторты кидают несколько лопат холодной мелкой извести. Шлак застывает ею и тогда легко задерживается «пехлом» в конверторе, а металл стекает из под-образовавшейся плотинки шлака в ковш.

¹ Мелочь раскислителя, запутавшаяся в шлаке, может восстановить из шлака железо и фосфор за счет своего кремния и марганца, поэтому мелочь лучше бросать не в реторту, а на дно ковша.

В это время к нему прибавляется богатый FeSi, Al, или струя его опыливается углеродом по способу Дербя.

Если готовится рельсовая сталь, то в это же время обыкновенно прибавляют в ковш и расплавленный зеркальный чугун, стараясь совместить обе струи.

Реакция обуглероживания всегда сопровождается кипением, шумом и ярким пламенем горячей окиси углерода. Слишком энергичная реакция указывает на сильную окисленность металла и возможность получения беспокойного металла в изложницах. Тогда делают дополнительную прибавку в ковш богатого FeSi или Al. Последний иногда прибавляют прямо в реторту.

Когда весь металл спущен в ковш, на его поверхность сливается тонкий слой шлака (около 30 мм толщиной). Шлак этот быстро застывает в корку, предохраняющую от остывания металл во время разлива.

О предварительном подогреве дутья

Остается сказать несколько слов о предварительном подогреве дутья, который, как предполагалось, будет благоприятно отзываться на тепловом хозяйстве реторты. Горячее дутье было предположено еще Бессемером, а впервые испытано по настоянию профессора Туннера (Tunner) в Австрии. Сравнительно недавно вопрос этот вновь был выдвинут проф. Виборгом (Wiborgh) и некоторыми техниками, которые дали расчет экономии в топливе (Si, P) и указали на сравнительно небольшие расходы по оборудованию. Приблизительные размеры экономии в расходе Si и P видны из следующего примерного подсчета.

Примем, что на 1 т чугуна в среднем расходуется 350 кг воздуха в кислом процессе и 400 кг в основном. Дутье нагревается, допустим, до 500°. Теплоемкость воздуха C_{500}^{500} (табл. Павлова) равна 0,24.

Предварительный нагрев дутья, считая на 100 кг садки, дает в таком случае для кислого процесса экономию ¹ в

$$C_{500}^{500} = 0,24 \cdot 500 \cdot 35 = 4\,200 \text{ кал.}$$

Согласно данным, приведенным в табл. V, 1 кг сжигаемого кремния дает ванне, в пределах температур 1200—1600°, от 5531 до 4987 кал. Подогрев дутья дает следовательно возможность уменьшить содержание Si в чугуне на

$$4\,020 : (5\,531 \text{ или } 4\,987) = 0,76 - 0,84\% \text{ Si.}$$

Аналогичный подсчет дает для основного процесса экономию в

$$0,8\% - 1\% \text{ P.}$$

¹ В действительности и без подогрева дутья поступающий из воздухоудви воздуха имеет температуру иногда значительно выше нуля, вследствие сравнительно больших давлений, которым он подвергается в цилиндре воздухоудви машины.

Получается таким образом возможность работать на чугуна, содержащем менее 0,5% Si и 1% P.

Однако такое уменьшение содержания Si и P не представляет удобств в смысле облегчения работы доменных печей: в коксовых доменных печах например восстановление такого количества Si делает получение чистых малосернистых чугунов затруднительным и не уменьшает расходов производства по сравнению с выплавкой чугуна с 1% Si и более; оно может быть выгодно лишь для древесноугольных печей.

Затем предварительный нагрев дутья требует дополнительных затрат на необходимые для него устройства. Главнейший же недостаток работы с подогревом дутья кроется в тех трудностях практического характера, которые были встречены при попытке провести его в жизнь. Нагретое дутье вызывает чрезвычайно быстрое изнашивание днищ, которое исключает возможность работы на горячем дутье и заставляет отказаться от теоретически полезной идеи Бессемера.

Предварительный подогрев чугуна является гораздо более целесообразным средством воздействия на ход процесса, не имеющим указанного крупного недостатка работы на горячем дутье и отличающимся многими положительными качествами, как это было выяснено в одной из предыдущих глав (см. например описание русского бессемерования, стр. 100).

Заключение

В заключение укажу, что бессемерование имеет глубокий теоретический интерес, являясь иллюстрацией правильности взглядов, основанных на много раз упомянутом принципе Вант-Гоффа — Ле-Шателье. С этой точки зрения изучение его крайне поучительно и возможен, как было показано, теоретический разбор всех сторон бессемерования.

Что же касается жизненности этого метода, практической его ценности в настоящее время, то нужно сказать, что он, сыграв в свое (и очень недавнее) время громадную роль¹ в железнотопительной промышленности, уступает место более сильным конкурентам — мартеновской и электрической печам. Даже там, где бессемерование достигло особенно высокого развития и громадной производительности (Германия, Америка), оно умирает. Швеция, где работа в ретортах отличалась, как мы видели, тщательностью и высоким совершенством, переходит к мартеновским печам.

Уже беглый обзор материальных балансов бессемерования указывает на главный, недочет этого способа, поглощающий все

¹ «Нельзя даже представить себе, — пишет Ледебур (90-е годы), — нашу современную грандиозную железнотопительную промышленность без способов Бессемера и Томаса с их огромной производительностью».

его преимущества в других отношениях. А именно: в графе «выход стали» обыкновенно фигурируют цифры — 92, 88 иногда 85 и ниже, т. е. выход болванки в среднем равен 88%, веса чугуна, уклоняясь в разных случаях в ту или другую сторону (для основного процесса средняя цифра еще ниже).

Угар следовательно всегда значителен, а иногда и чрезвычайно велик, что тяжелым бременем ложится на производство, и выгода так называемого передела чугуна без горючего, что особенно привлекало в бессемеровании, теряется. Величина угара зависит от состава продуваемых чугунов, характера операций и способа их ведения. Она складывается из статей: 1) выгорание примесей чугуна — Si, Mn, C, P.; 2) потеря железа в шлаке (в виде соединений и механически увлекаемого); 3) потеря на выбросы и дым и 4) скрап неудачных операций. Если операцию ведут из заграники, то и там происходит некоторый угар. В отдельных случаях величины каждой статьи варьируют, но в общем угар является необходимым спутником бессемерования, вытекающая из самой сущности процесса.

Мартеновский процесс дает другую картину. С развитием рудного процесса выход металла в мартеновских печах повысился до 102—106%, веса чугуна, т. е. мы имеем пригар, а не угар. Эта разница в 15%, по выходу в сравнении с ретортой является главной причиной успеха мартеновского производства. Но и помимо этого характер самой печи как прибора для передела какого угодно материала и получения каких угодно отливок, в смысле размеров и сортов, сравнительная простота, а главное эластичность устройства, дающая возможность работать в самых разнообразных масштабах производства, наконец качества получаемого продукта — все это дает печи Сименса-Мартена несравненные преимущества и делает борьбу с ней реторты невозможной. Сравнительные расценки слитков бессемеровского и мартеновского передела различных заводов с наглядной убедительностью это показывают.

Впрочем, нужно сделать оговорку для малого бессемерования, где, как мы видели, возможно получение «горячей» здоровой стали. Для стального литья малое бессемерование пока распространено широко, но даже и в этой области оно быстро вытесняется электрической печью.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ВВЕДЕНИЕ

Краткий очерк возникновения производства

Теоретический подсчет температуры горения каменного угля указывает, что если бы нам удалось мгновенно сжечь каменный уголь теоретическим количеством воздуха, то мы получили бы температуру выше 2000° (для дров температура получилась бы около 1900°), т. е. температуру, вполне достаточную для расплавления железа. Однако на практике мы этого не получаем. В самом деле температура горения угля с теоретическим количеством воздуха очень невысока, так как последние остатки горячих газов и воздуха соединяются уже тогда, когда концентрация их в печных газах очень мала. Только в особо благоприятных условиях теоретическое горение дает температуру в $1400-1450^{\circ}$. Обыкновенно же она не превышает 1100° .

Примером теоретического горения в очень благоприятных условиях может служить горение в печи для обжига огнеупорного кирпича, например динаса, где оно ведется с теоретическим количеством воздуха, или с очень небольшим его избытком, среди раскаленного кирпича при малом лученопускании, но и здесь при всем старании поднять температуру печи выше $1440^{\circ}-1450^{\circ}$ не удается. Опыт указывает, что время совершения реакции горения растягивается на несколько секунд; пламя получается очень объемистым, но невысокой температуры.

Для повышения температурного эффекта пламени до середины XIX века оставалось одно средство: ускорить реакцию горения увеличением концентрации реагирующего кислорода. Горение велось в избытке воздуха, реакции горения шли гораздо скорее, но зато в продукты горения вводилась масса нейтрального воздуха, требовавшего для своего нагревания тепло и понижавшего температуру пламени.

Этим путем пришли к пламенным или отражательным печам для сварочного производства с температурой до 1400° . Уменьшая лученопускание печи помещением нагреваемых предметов в самой топке, удалось повысить температуру печи до 1600° . Так создались тигельные горна для плавки стали, работающие на коксе при избытке воздуха не более 50%, теоретически необ-

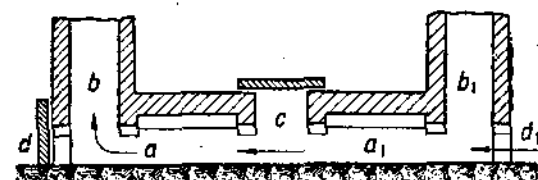
ходимого. Попытки создать пламенную печь, способную расплавить сталь на поду, не удавались и не могли удасться вследствие громадного лучеиспускания таких печей. Задача эта была решена введением в технику идей регенерации тепла.

Если подогреть реагирующие газ и воздух, то этим путем можно увеличить количество тепла, нагревающего продукты реакции горения, а следовательно можно поднять температуру горения. Например хороший генераторный газ, будучи сожжен холодным при полутонном, против теоретического, расходе воздуха, дает теоретическую температуру около 1300° — 1500° ; если же газ и воздух предварительно подогреть до 1100° , то теоретическая температура пламени в этом случае подымается до 2300° ¹, хотя диссоциация продуктов горения (CO_2 и H_2O) не позволяет реакции произойти моментально, и лучеиспускание понижает температуру пламени, тем не менее на практике в мартеновской печи нетрудно получить температуру факела пламени выше 1800° .

Для предварительного нагрева газа и воздуха Сименс (Friedrich Siemens) воспользовался теряющимся жаром пламени, покидающего рабочее пространство печи; этою теплотой он нагревал камеры, заполненные кирпичной решеткой, исполняющей в печи Сименса по очереди: то роль поглотителей тепла пламени, то — нагревателей газа и воздуха, т. е. роль посредников по передаче теряющегося жара, реагирующим газу и воздуху. Камеры, с нагреваемой пламенем кирпичной решеткой, охлаждаемой вслед

затем поступающим в печь газом и воздухом, названы регенераторами, т. е. «возродителями» теряющегося тепла.

Ф. Сименс следующим образом описывает в письме к одному из своих братьев



Фиг. 31. Первая регенеративная печь Сименса.

первые попытки применения явившейся у него идеи регенеративной печи², патент на которую был взят им 2 декабря 1856 года:

« aa_1 — канал из огнеупорного материала, который с обеих сторон открыт и находится в соединении с дымовыми трубами bb_1 . В средней части канала aa_1 находится яма c для угля. Весь канал aa_1 до боков пространства с углем я наполняю небольшими кусками огнеупорной глины. Пространство c , равно как и оба открытые конца d и d_1 канала aa_1 , может быть закрываемо заслонками, связь между дымовыми трубами, однако, не уничтожается. Когда я бросаю раскаленный уголь в c и закрываю от-

¹ При условии, если реакция совершается моментально, без лучеиспускания.

² «St. u. Eis.», 1906, стр. 1422.

верстия *c* и *d*, возникает тяга в направлении, указанном стрелками. И регенератор или куски глины в *a* нагреваются. Спустя приблизительно полчаса убираю заслонку у *d*, закрываю *d*₁, тяга меняет направление, и начинает действовать труба *b*₁. Таким образом я меняю заслонки каждые полчаса и постоянно поднимаю нагрев; с конечно всегда должно быть наполнено углем. Несмотря на незначительную тягу, какая была у меня, я получил после 6 час. указанных операций такой жар¹, что плавил стальные напильники, причем сгорали наиболее огнестойкие тигли».

В. Сименс весьма заинтересовался идеей брата, стал работать в этой области и первый применил принцип регенеративного нагревателя к плавке, очищению металла и пудлингованию железа².

Ф. Сименс продолжал работать главным образом в области стеклоделия в Германии, где, благодаря применению своего принципа, достиг значительных успехов. В. Сименс работал в Англии в области производства железа и стали³. Своими работами в этом направлении он возбудил широкий интерес к новому принципу и создал целую школу инженеров, работавших вместе с ним над применением принципа регенерации к определенным практическим целям. Один из его помощников инж. Е. Коупер применил принцип регенерации для нагрева воздуха в доменном производстве, создав воздухонагреватели Коупера⁴.

Несмотря на массу затраченной энергии и труда, В. Сименсу не удалось получить железа и стали на подду своих регенеративных печей, что впервые было достигнуто братьями П. и Э. Мартенами (P. et E. Martin) во Франции⁵.

На выставке 1867 года в Париже завод Sireuil уже экспонировал наделия, полученные Мартеном.

Идея получения стали на подду не была новой; напротив, перед Мартеном был целый ряд неудачных изобретателей, патенты которых не дали ничего ценного для промышленности, но позволяли промышленникам легко обходить патенты Мартена, следствием чего был тот грустный факт, что человек, создавший процесс, являющийся почти единственным для получения железа во всем мире, в девяностолетнем возрасте, оказался в крайне бедственном материальном положении.

¹ В пространстве *c*, которое служило у него горном.

² Английский патент от 11 мая 1857 г.

³ Он является создателем «рудного процесса», который впервые применил на своей собственной фабрике The Siemens Sams & Steel Works в Бирмингеме.

⁴ Патент 19 мая 1857 г.

⁵ Французский патент 8 апреля 1864 г. и английский 15 августа 1865 года. Братья Martin признавали, что путь к их изобретению был начертан трудами В. Сименса (первые печи их были построены инженером, присланным Сименсом) и потому по своей инициативе заключили с ним договор, в силу которого Сименсу надлежало получать часть прибыли. Производство таким образом из праву должно называться «Сименс-Мартеновским».

Первая печь Мартена имела площадь пода 3 м^2 и садку около 2000 — 2200 кг. Под был набитый из желтовато-красного очень огнеупорного песка; на заправку пода употреблялось после каждой плавки $3 \frac{1}{2}$ часа. После заварки пода в печь садилось 700 кг чугуна, состоявшего наполовину из шпигеля¹, наполовину из гематита²; по расплавлении чугуна (через $1 \frac{1}{2}$ часа) делалась подсадка подогретых пудлинговых криц и обрезков железа по 100 кг каждые полчаса (всего 1400 кг), на что употреблялось около $6 \frac{1}{2}$ часов; по окончании подсадки ванна кипела $1 \frac{1}{2}$ часа и наконец 1 час употреблялся для раскисления ванны шпигелем (100 кг). Всего плавка шла 14 часов. Угар был 10,5%. Скрапу получалось 5,5%. Расход каменного угля 170 кг на 100 кг металла. Печь выдерживала 70 плавов.

Все первые плавильщики были непосредственными учениками П. Мартена. Из завода Sireuil они разошлись по всему свету, распространив приемы ухода за печью и ванной, усвоенные ими у П. Мартена, который должен быть признан истинным творцом способа, справедливо носящего его имя. С именем Мартена связывается имя гениальнейших изобретателей регенеративной печи Ф. и В. Сименс, заслуги которых в металлургии и в истории человечества не менее заслуги Бессемера и Томаса.

В России заслуга введения мартеновского производства всецело принадлежит горн. инж. А. А. Износкову, пустившему первую мартеновскую печь на $2 \frac{1}{2} \text{ т}$ в Сормовском заводе в феврале 1870 года. Заслуга А. А. Износкова особенно велика потому, что, будучи знатоком тигельного производства стали³, он сразу достиг в Сормове блестящих технических результатов. Из Сормова мартеновское производство распространилось по другим заводам России, причем успеху этого производства заводы много обязаны школе плавильщиков и мастеров А. А. Износкова и его ученика Н. Н. Кузнецова.

Эволюция во взглядах на сущность мартеновской плавки

При самом возникновении мартеновской печи на плавку в ней смотрели, как на род тигельной плавки. О фришевании, т. е. очищении чугуна от примесей в мартеновской печи, никто не думал. Как сам П. Мартен, так и его современники на мартеновскую печь смотрели как на прибор, предназначенный только для сплавления в нем чугуна и железа с целью получения более или менее углеродистой стали.

¹ Зеркальный марганцовистый чугун.

² Чистый графитный чугун.

³ Он заведывал тигельной мастерской Златоустовского завода, который должен почитаться колыбелью стального производства в России. Отцом же всего русского стального производства надо считать одного из замечательнейших людей первой половины XIX века — горн. инж. Аносова, получившего в Златоусте настоящие булатные клинки.

Работа в мартеновской печи первоначально производилась следующим образом. В приготовленную для операции печь загружали известное количество чугуна; по расплавлении этой закладки в печь прибавляли подогретый в другой печи пакет за пакетом железный скрап и давали ванне кипеть до тех пор, пока не получали металл желаемого состава. Нужно заметить, что на мягкий металл в мартеновской печи работали очень редко, главным же образом получали рельсовый металл и инструментальную сталь.

Высказанный выше взгляд на сущность мартеновской плавки имеет под собою некоторое основание. Действительно, очищение переплавляемого металла в кислой мартеновской печи идет очень слабо. Оно имеет место преимущественно во время расплавления загруженных материалов; во время же кипения окисление примесей происходит сравнительно в незначительном размере, и первые мартеновцы, видевшие назначение мартеновской печи в расплавлении и смешивании чугуна и скрапа, были отчасти правы.

С самого же начала введения мартеновского процесса делались попытки работать в печи на жидком доменном чугуне с целью экономии топлива. Но эти попытки потерпели неудачу, главным образом потому, что хотя введение в печь жидкого чугуна сокращало период расплавления скрапа, но увеличение содержания примесей в ванне значительно затягивало второй период плавки — период кипения, и вся экономия топлива, полученная от применения жидкого чугуна, целиком покрывалась излишним расходом его во время удлиненного периода кипения ванны.

Одновременно с развитием кислого скрап-процесса в Англии производились попытки фришевать примеси чугуна кислородом руды, иначе говоря — вести в печи с кислой футеровкой рудный процесс (ore-process). Но он сразу не получил широкого распространения, потому что в кислой печи фришевание рудой находилось в неблагоприятных условиях. Как известно, шлак кислой печи не может быть основнее бисиликата; прибавление же окислов железа делало шлак более основным, благодаря чему он начинал разъедать откосы ванны; получалось большое количество шлака, которое затрудняло нагрев ванны. Для того чтобы избежать растворения руды в шлаке, ее обыкновенно старались употреблять в крупных кусках, чтобы руда не оставалась в шлаке, а погружалась в чугун и производила бы его фришевание непосредственным с ним соприкосновением.

Нигде, кроме Англии, рудный процесс не получил в то время развития, потому что он мало отвечал условиям производства того времени. Все промышленные города были завалены старым железом. Сварочные печи не могли перерабатывать крупной железной ветхости, и кроме того передел в них был сравнительно дорог. По этой причине цена на железную ветхость была очень низка, спрос же на литой металл все возрастал. Передел чугуна

в мартеновских печах не мог получить развития, так как приходилось конкурировать с бессемеровским способом передела, который в это время уже имел под собой твердую почву. Переделывать скрап в конверторе Бессемера тогда еще не умели.

Естественно, что мартеновское производство занялось переделом железного скрапа, так как только на этом пути оно не встречало соперников и могло свободно развиваться. Иногда процентное содержание скрапа в шихте благодаря его дешевизне достигало чрезмерной величины. Так например на Путиловском заводе одно время установился способ работы даже с 85—90% железного скрапа и 15—10% чугуна. На некоторых заводах пошли еще дальше: плавки делали на одном скрапе, прославив загрузаемую в печь ветхость антрацитом или коксом.

При таком способе работы никогда не получали металла хорошего качества; он всегда содержал большое количество закиси железа, т. е. был плохо раскислен. На основании опыта первые мартеновские мастера скоро убедились, что, работая почти на одном скрапе, они нарушили основной принцип получения хорошего металла; для этого необходимо, чтобы обезуглероживание ванны следовало бы шаг за шагом за повышением температуры ее, так что каждому процентному содержанию углерода в ванне должна отвечать своя определенная температура. При несоблюдении этого условия металл получается стылым с большим содержанием окислов железа. Шихта, составленная из одного скрапа или из скрапа с небольшим количеством чугуна, т. е. с ничтожным содержанием C, Si и Mn, при продолжительном нагревании окислительными газами мартеновской печи дает полную свободу образованию и растворению FeO в ванне, в результате такой плавки получается металл, чрезмерно богатый окислами железа. Сделать этот металл хоть сколько-нибудь пригодным для производства можно только прибавлением значительного количества зеркального чугуна.

Повседневная практика мартеновских печей показывает, что застуженная во время фриппевания операция всегда дает плохо раскисленный пузыристый металл, весьма невысоких качеств. Вот почему способ работы на одном скрапе почти совершенно оставлен и имеет только историческое значение.

Самый лучший металл, который давала в 70—80-х годах мартеновская печь, получался из шихты, составленной из чугуна и пудинговых криц. Способ этот еще недавно практиковался на Обуховском заводе для выделки очень чистой кислой стали, причем шихта составлялась из 30% чугуна и 70% криц. Крица всегда содержит достаточное количество железистого шлака, кислород которого и сжигает часть углерода, имеющегося в ванне, отчего фриппевание ванны идет очень успешно. Но такой способ работы теперь уже редок, так как для заводов, работающих на рынок, он является безмерно дорогим.

Итак история мартеновской плавки выдвинула нам одно из главных условий приготовления мартеновского металла. Стале-

вары убедились, что главным и необходимым условием получения хорошего металла в мартеновской печи является достаточно продолжительное кипение ванны, т. е. надо нагревать ванну и в то же время предоставить возможность воздействия образующейся за счет кислорода пламени FeO на углерод ванны. Нагревание ванны вне фришевания оказалось невозможным — получался металл, содержащий слишком много FeO . В этом главное отличие мартеновской плавки от электроплавки, где за отсутствием содержащих кислород газов в печи металл под толстым слоем шлаков может нагреваться вне фришевания.

Опытом найдено, что период кипения, т. е. время с момента полного расплавления шихты до выпуска, должен длиться по крайней мере $1\frac{1}{2}$ часа. Является вопрос: сколько надо иметь в ванне углерода и других примесей, чтобы фришевание их кислородом пламени продолжалось нужное для нагревания ванны время? Дать точный ответ на этот вопрос в высшей степени трудно: эти величины субъективны не только для каждой печи, но субъективны даже для данного момента работы печи. Когда печь работает горячо, период кипения можно сократить и уменьшить количество примесей. Когда же печь работает холодно, то период плавления затягивается и усиливается фришевание во время расплавления, нагревание металла по расплавлении тоже затягивается; фришевание некоторых примесей, например углерода, идет вяло, и в общем, чем холоднее идет печь, тем более углерода, Si и Mn требует она для возможности получения удовлетворительного металла. Вот почему при рассмотрении мартеновской плавки в различных заводах мы находим такое разногласие в результатах и в перерабатываемых шихтах.

Итак металл в мартеновской печи, так же как и в бессемеровской реторте, во-первых, подвергается фришеванию и, во-вторых, — нагреванию. Разница с бессемерованием только та, что там все тепло, нужное для нагрева ванны в реторте, дается ванне горением примесей; в мартеновской же печи теплота, нужная для нагрева ванны, получается ею не только от горения составных частей ванны, но главным образом извне.

Если конструкция печи хороша, генераторный газ хорошего состава, то мартеновская печь очень мало нуждается в теплоте, даваемой окислением Si , Mn и других элементов. Напротив того, если печь работает плохо, то реакции фришевания значительно облегчают работу печи.

Вот почему в некоторых заводах требуют мартеновский чугун по возможности с меньшим содержанием Si и Mn , повышающих только без пользы угар. Другие же заводы употребляют чугун *сильно* кремнистый и марганцовистый — непременно серый. Кроме того иногда, при горячо работающих печах, заводы ведут горение примесей не за счет кислорода воздуха, а за счет кислорода руды, и тогда очищение ванны идет двумя путями: во-первых, путем окисления кислородом пламени и, во-вторых, путем взаимодействия с окислами руды.

Таким образом мы постепенно подошли к выяснению следующих основных принципов мартеповской плавки.

1) Рассматривать мартеповскую печь как прибор для сплавления железного скрапа, с целью получения жидкого металла, нельзя.

2) Главный источник теплоты — это горение генераторного газа. Для плохих печей теплота фришевания примесей есть хороший подсобник плавки. Хорошие печи в помощи теплоты реакций фришевания не нуждаются. Отсюда требования со стороны нормального мартеповского производства на чугуны белые, с небольшим содержанием Si и Mn.

3) Наконец в горячо идущих печах явилась возможность почти пренебречь теплотой реакций фришевания и вести фришевание за счет кислорода руды, причем, чем горячее работает печь, тем меньшую роль в процессе играет окисление примесей кислородом воздуха. Явился *oxygen-process*.

Таким образом идея мартепования исторически дважды видоизменилась коренным образом.

Начальная идея сплавления (подобно тигельному производству) сменилась идеей сплавления и фришевания газами (скрап-процесс), а эта последняя сменилась идеей фришевания кислородом руды и отчасти кислородом газов, т. е. в конце концов мартеповское производство из тигельного обратилось в пудлинговое, но не в тестообразном, а в огненно-жидком состоянии, на основном поду.

Основные задачи мартеповского процесса

Мартеповская печь должна во время плавки исполнить две работы:

- 1) окислить примеси чугуна,
- 2) расплавить завалку и поднять температуру ванны от 1200° до 1600°.

Те же две работы исполняются и конвертором Бессемера, Томаса или конвертором бокового дутья; но разница между печью Мартена и конвертором громадная. Окисление примесей в конверторе идет крайне напряженно, всего в несколько минут; почему в единицу времени выделяется громадное количество тепла при ничтожном лучеиспускании конвертора. Поэтому температура ванны быстро поднимается до 1600°. Условия работы мартеповской печи совсем иные: окислительная способность печи Мартена ничтожна, а лучеиспускание громадно. Поэтому о самом нагревании ванны в печи Мартена можно говорить только в исключительных случаях. Правильнее смотреть на дело так, что вся работа нагревания ванны и возмещения потерь на лучеиспускание должна быть исполнена печью. Печь должна хорошо греть — вот первое условие мартепования. В зависимости от способности печи нагреть ванну до температуры 1600° регулируется состав ванны так, чтобы время окисления

примесей чугуна равнялось бы времени нагревания ванны. Если печь греет плохо, операцию растягивают, искусственно делая ванну более богатой примесями. Для этого есть два средства: 1) прибавить к чугуну большее или меньшее количество железа, в виде ломы, скрапа или в прежнее время пудлинговых криц; 2) окислить примеси рудой. По шихте мартеновской печи всегда можно сказать, как работает печь. Например: в двух печах работают на одном и том же чугуне металл одного и того же качества; в одном случае держатся шихты 40% чугуна и 60% железной ломы; в другом — 25% чугуна и 75% ломы; безошибочно можно сказать, что вторая печь работает горячее, чем первая¹. Мало того, нередко, пока печь новая, она идет на одной шихте, по мере ее разгара и ухудшения ее работы в шихте увеличивают процент чугуна.

Увеличивая процент железа в шихте, или работая с рудой, мы можем в широких пределах менять, смотря по надобности, состав и сокращать время кипячения ванны.

Итак центр тяжести процесса лежит в задаче нагреть ванну, а потому надо уметь выстроить печь так, чтобы она хорошо грела; надо уметь управлять печью так, чтобы она дала максимум тепла, на который способна, и не оплавилась бы сама. Вместе с тем надо дать себе точный отчет о работе, которую мы возлагаем на печь; надо уметь точно учитывать термичность реакций, происходящих в ванне печи.

Вот вопросы, выдвигаемые требованиями дешевизны передела чугуна в сталь, вопросы производительности печи.

Другая сторона дела — качество стали. Как в бессемеровании и томасировании, так и в мартеновании мы должны уметь готовить здоровую сталь и должны точно учитывать все факторы, способствующие получению такой стали или вредящие ему.

Механизм окисления ванны печными газами

Вопрос о том, как окисляется ванна печными газами, до сих пор остается не затронутым. Хотя бы выражение «ванна окисляется через шлак» ничего не говорит, ибо слой шлака, по существу дела, должен бы играть роль изолятора углеродистой ванны от кислорода пламени.

С другой стороны, содержание кислорода в пламени правильно ведомой мартеновской печи очень невелико (при полуторном расходе вторичного воздуха кислорода в пламени около 5% по объему); поэтому окисление пламенем находится в неблагоприятных условиях. Между тем в действительности ванна окисляется, примеси выгорают; металл насыщается закисью железа.

Начнем с выяснения физических условий реакции окисления ванны пламенем. Пламя мартеновской печи неоднородно. Если

¹ За исключением случая, когда операцию нарочно затягиваются для получения высоких сортов металла.

мы поднесем к заслонке мартеновской печи зажженную лучину, то мы увидим, что под заслонку печи засасывается воздух в то время, когда в верхней части заслонки выбивается ореол пламени. Холодный воздух в 6—7 раз тяжелее печных газов, занимающих рабочее пространство печи; вот почему он стелется очень тонким слоем по поверхности плака. Если поместить свой глаз на уровне ванны и, по возможности не поднимая заслонки, смотреть на поверхность ее, то легко увидеть, что между пламенем и ванной находится тонкий прослойка прозрачного воздуха.

Итак хотя в самом пламени кислорода очень мало, обыкновенно около двух объемных процентов, но шлак в мартеновской печи омывается чистым воздухом. Направляя при помощи протетов пламя на уровень ванны, мы отчасти смешиваем этот студящий ванну холодный поток воздуха с пламенем, но его не уничтожаем. В результате на жидкий шлак мартеновской печи воздействует кислород воздуха.

По составу шлак кислой печи есть бисиликат железа и марганца; шлак основной печи, вероятно, есть раствор моносилкатов извести, железа и марганца, основной фосфорнокислой извести и периклаза, представляющего изоморфную смесь окислов типа RO (MgO , FeO , MnO) и CaO .

Поставим себе вопрос так: что делается с огнежидкими силикатами железа и марганца от воздействия на них кислорода воздуха?

Каждому металлургу случалось наблюдать изменения силикатов на поверхности шлаков, текущих из горна печей и стывущих на воздухе. Марганцовистые доменные шлаки имеют на своей поверхности бурую корочку; железистые, сварочные, пудлинговые, медеплавильные шлаки — матовые металлические пятна. Особенно характерна на бессемеровских шлаках, богатых закисью марганца, поверхностная глазурь цветов от светлорубого (цвета корочки белого хлеба), через вишнево-красный, до цвета сливы и наконец черного с металлическими пятнами. Медистые, бедные железом шлаки иногда имеют корочку кирпично-красную.

Корочка эта, как глазурь, проникает на доли миллиметра в глубину. Вид кусков шлака с корочкой на местах воздействия воздуха не оставляет никакого сомнения в том, что мы имеем перед собою продукты воздействия кислорода на силикаты металлических окислов или растворенные окислы.

Исследование, произведенное над причиной изменения окраски шлаков под влиянием воздуха, принадлежит Мюллеру¹. Он так описывает свои наблюдения:

«Шлаки получают как в аморфном (при быстром охлаждении), так и в кристаллическом состоянии (при медленном остывании). С поверхности окрашены обыкновенно в более или менее бурый цвет — от окисления. Очень интересна способность

¹ E. Müller, „V. D. I.“, XXII, 1878, 385, 454, „Горн. журн.“, 1878, т. III, 175; описываются бессемеровские шлаки.

аморфных шлаков легко окисляться. Порошок их на воздухе еще раньше каения быстро темнеет и увеличивается в весе,

Состав исследованных шлаков (в процентах)

Шлак	№ 1	№ 2	№ 3
SiO ₂ . . .	43,37	53,5	52,7
MnO . . .	45,41	36,5	33,2
FeO . . .	9,04	8,7	6,5
Al ₂ O ₃ . . .	1,99	—	—
CaO . . .	Следы	—	—

Порошок же шлака № 1 при быстром накаливании на платиновой чашке просто тлеет.. Приращение веса при прокаливании пропорционально содержанию FeO и MnO. Содержание в окисленном шлаке высших окислов марганца видно из того, что при нагревании его с соляной кислотой образуется хлор. При накаливании шлака в струе хлористого водорода выделяется также хлор, и в холодной части трубки осаждаются Fe₂Cl₃ и вода, что подтверждает существование в шлаке окиси железа..

Аморфный шлак, окисленный накаливанием на воздухе, быстро и вполне восстанавливается водородом при слабом накаливании. Это легкое восстановление наводит на мысль, что присоединенный кислород должен снова выделяться при сильном накаливании. Это находит подтверждение в том, что накаленная до плавления проба вскипает от выделяющегося кислорода..

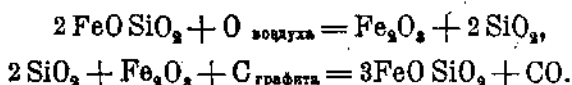
Кристаллические шлаки получают при накаливании только незначительное приращение веса. Отсюда следует, что кристаллический шлак при накаливании не окисляется.

При исследовании их под поляризационным микроскопом порошок их оказывается состоящим из просветляющих обломков двупредомляющих кристаллов, в смеси с непрозрачными аморфными частицами».

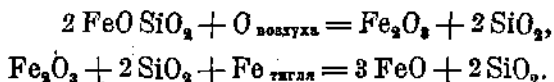
В лабораториях Ленинградского политехнического института делались неоднократные исследования силикатов железа¹; при сплавлении их в графитовых и стальных тиглях неизменно получались силикаты пузыристые настолько, что возникали сомнения о возможности делать выводы из полученных результатов. Только в тиглях из мягкого железа удавалось получать малопузыристые силикаты: анализы полученных силикатов обнаруживали постоянно присутствие около 1—2% Fe₂O₃ при работе в железных тиглях и 1½—7,7% Fe₂O₃ при работе в графитовых тиглях. Постоянное присутствие Fe₂O₃ даже при плавке

1. Ж. Р. М. О. 1912, I. 1) Работа Н. Константинова и В. Селиванова, стр. 767; 2) работа И. Цмеля, стр. 783.

в графитовых тиглях свидетельствует о том, что силикаты в графитовых и стальных тиглях разлагались по реакции:



При сплавлении силикатов в железных тиглях происходило обогащение силикатов закисью железа по реакции:

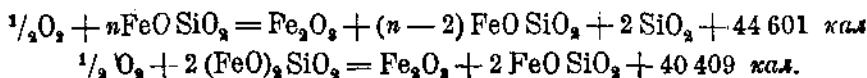


Чтобы компенсировать это обогащение силикатов железом, в шихту силиката вводилось 5—6% излишнего SiO_2 .

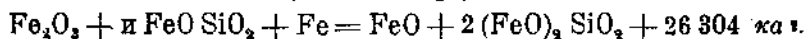
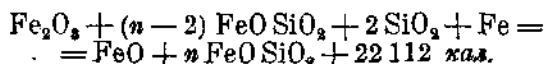
При анализах шлаков металлургических печей в лабораториях на реакцию разложения силикатов воздухом не обращается никакого внимания; вот почему в анализах шлаков, полученных в восстановительной атмосфере (например шлаки бессемерования), можно нередко встретить Fe_2O_3 . В этих случаях несомненно происходит ошибка при взятии пробы шлака; очевидно в пробу попала окисленная корочка шлака.

Напротив того, в анализах шлаков малого бессемерования и в мартеновских шлаках определение Fe_2O_3 только подтверждает нижеследующую гипотезу механизма передачи кислорода через шлак: кислород воздуха, засасываемого через заслонки, разлагает силикаты Fe и Mn, с образованием высших степеней их окисления Fe_2O_3 и Mn_2O_3 , эти последние, растворяясь в шлаке, окисляют железо ванны в закись железа и вновь превращаются в силикаты; образовавшаяся закись железа или просто растворяется в железе или окисляет C, Si, Mn и P. Таким образом силикаты Fe и Mn передают кислород воздуха ванне, в конечном итоге не меняясь в своем составе. Устанавливается равновесие между процессом разложения силиката и процессом окисления им примесей ванны; поэтому некоторое количество металлических окислов шлака всегда находится в виде Fe_2O_3 и Mn_2O_3 . В анализах мартеновских шлаков лабораториями весьма часто количество Fe_2O_3 указывается в 1—2,5%, причем по способу определения нельзя быть уверенным, что мы имеем Fe_2O_3 , а не Mn_2O_3 , или, что вероятно, раствор их магнитных окисей.

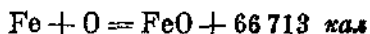
Напишем реакцию распада силикатов:



Реакции обратного образования силикатов за счет окисления железа ванны будут:



В конечном результате мы получим для каждой пары реакций окисление железа по реакции:



и действительно:

$$44\,601 + 22\,112 = + 66\,713 \text{ кал}$$

$$40\,409 + 26\,304 = + 66\,713 \text{ кал.}$$

Для написания реакций окисления ванны марганцовыми силикатами, к сожалению, нам не хватает данных, но несомненно результат должен быть такой же, как и в случае железных силикатов.

Экзотермичность реакции распадаения силикатов порождает то чрезвычайно странное тление порошка силикатов при накаливании на воздухе, которое было замечено Мюллером в 1878 году.

Выводы, к которым приводит нас изучение термичности реакций окисления ванны через шлак, чрезвычайно важны:

а) реакция распадаения силикатов железа экзотермична, а потому высокая температура ванны будет тормозить эту реакцию, напротив того, она очень охотно пойдет в стылой ванне;

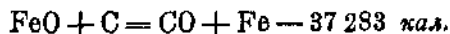
б) реакция окисления железа и восстановления силиката опять-таки пойдет неохотно в горячей ванне и очень охотно в стылой ванне.

Итак окисление ванны через шлак идет тем охотнее, чем ниже температура ванны. В горячей ванне эта реакция идет неохотно замедленным темпом.

Вывод этот дает нам ключ к пониманию основ мартеновской плавки. Всякий плавильщик знает, что если ему не удастся хорошо нагреть ванны, то металл, им полученный, будет пеститься в изложнях. Он будет богат закисью железа, которая при остывании реагирует с углеродом и дает обильное выделение газов.

Сейчас мы нашли одну из причин этого явления: окисление через шлак замедляется с повышением температуры ванны; т. е. когда ванна нагревается, то она начинает получать в единицу времени все меньше и меньше закиси железа.

Эта закись железа разлагается в ванне углеродом металла по реакции:



Реакция эндотермичная, а потому идущая тем охотнее, чем выше температура.

Итак чем выше температура, тем меньше ванна получает закиси железа и тем охотнее эта закись железа разлагается углеродом. Обе реакции помогают друг другу уменьшить содержание FeO в металле и способствуют таким образом получению здоровой стали.

Итак повышенная температура ванны во время горячих плавов замедляет окисление составных частей кислой ванны через шлак и в то же время способствует развитию реакции разложения закиси железа металла углеродом ванны, т. е. повышение температуры в конце плавки содействует получению здорового металла.

Если прибавить к этому, что чем горячее ванна, тем шлак беднее металлическими окислами (как мы увидим ниже), а следовательно тем слабее реакция окисления силикатов, то мы увидим полную зависимость получения здоровой стали от температуры, царящей в кислой печи.

В очень известковистых шлаках основных мартеновских печей трудно предполагать существование силикатов железа и марганца. Вероятнее предположить, что окислы типа RO образуют соединения, подобные «периклазу», в состав которых входит кроме MgO и CaO также FeO и MnO . На поверхности ванны под влиянием кислорода воздуха FeO окисляется в Fe_2O_3 , MnO в Mn_2O_3 и дают соединения типа минерала магноферрита ($MgOFe_2O_3$)¹ или феррат $CaO Fe_2O_3$. Такое превращение периклаза в магноферрит мы имеем случай наблюдать при обжиге и работе магнезитового кирпича. Если прокаливать магнезитовый кирпич в восстановительной атмосфере, то он делается белым, вследствие восстановления Fe_2O_3 в FeO . При продолжительном прокаливании при очень высокой температуре он становится весьма твердым и кристаллического строения со спайностью периклаза. При обратном прокаливании белого магнезитового кирпича в воздухе FeO окисляется в Fe_2O_3 , белый кирпич делается бурым, связь между частицами периклаза нарушается и кирпич разбивается трещинами.

Надо полагать, что когда основной шлак мартеновской печи, в растворе коего находится периклаз, подвергается окислению воздухом пламени, то периклаз переходит в магноферрит; последний растворяется в шлаке, приходит в соприкосновение с поверхностью углеродистого металла и восстанавливается этим последним в периклаз. Таким образом кислород пламени передается ванне. Тепловые эффекты образования периклаза и магноферрита нам неизвестны, а поэтому термичности этого превращения здесь не даются, но с несомненностью можно сказать, что окисление FeO в Fe_2O_3 идет с выделением тепла, а обратная реакция с поглощением тепла, а потому в холодной ванне окисление пойдет очень энергично, восстановление же закиси железа в металле замедлится. Напротив того, в горячей ванне окисление пойдет

¹ Вообще Fe_2O_3 обладает при высоких температурах как бы кислотными свойствами, легко образуя соединения с основаниями типа шпинели: например хорошо образованные кристаллы феррата $mCaO \cdot nFe_2O_3$ без труда получают сплавлением известки и Fe_2O_3 и часто встречаются при опытах плавления Fe_2O_3 в известковых тиглях (Н. А. Цмелъ, «Ж. Р. М. О.», 1912, I, 767).

плохо, восстановление же будет очень энергично. Поэтому низкая температура ванны будет способствовать получению очень окисленного шлака и нездоровой ванны под ним. Высокая температура, напротив того, будет способствовать получению мало окисленного шлака и здорового металла под ним. Вывод тот же, что и для кислой печи.

Реакции окисления примесей чугуна кислородом пламени

В главе «Механизм окисления ванны кислородом пламени» мы уже вполне выяснили себе, что посредничество шлака в передаче кислорода ванне не оказывает влияния на термичность реакций окисления примесей. Окисление примесей через шлак дает мартеновской ванне совершенно то же количество тепла, как и в бессемеровании, и в данном случае мы должны руководствоваться теми же табличками теплот, отдаваемых ванне единицей сгорающего элемента (табл. IV, V, XXIV).

Эти таблицы совершенно определенно указывают нам, какое количество калорий дает ванне каждая, сгорающая при разных температурных условиях, примесь. Из нее мы видим, что в кислом процессе прекрасным топливом является кремний, в основном — фосфор. Весьма плохим топливом является для ванны углерод, ибо в ванне идет горение только в CO ; но окись углерода сгорает в угольную кислоту только над поверхностью ванны, нагревая печь, что и дает впечатление нагрева ванны. Это обстоятельство часто создает среди неопытных сталеваров убеждение, что ванна сильно нагревается во время кипения, т. е. во время горения углерода, и что, заставив ванну кипеть (например подсадкой руды, см. ниже), мы нагреем металл; это конечно является грубым заблуждением. Сама по себе реакция окисления углерода ванны не нагревает, но она затягивает процесс окисления примесей ванны и таким образом дает время ванне позаимствовать нужное ей тепло от пламени.

Несмотря на то, что абсолютное количество тепла, даваемого ванне горением кремния, фосфора и других примесей, велико, это количество тепла является часто величиной незначительной в общем тепловом хозяйстве плавки, так как окисление примесей через шлак идет очень замедленным темпом. Если мартеновская печь сконструирована правильно, то она совершенно не нуждается в теплоте окисления примесей кислородом пламени, и все нагревание ванны от температуры 1200° (плавления чугуна) до 1600° (температуры литого железа) производится за счет теплоты печи.

Введение излишка Si и Mn затягивает плавку и увеличивает угар передела, поэтому заводы, обладающие горячо работающими печами, требуют для передела малокремнистый белый, так называемый мартеновский переделный чугун (Si менее 1%, Mn менее 1,5%, P и S поменьше, C до 4%).

Однако в прежнее, еще недавнее время, а местами и сейчас, некоторые заводы работают на чугунах с 1,5—2,5% Si и 1,5—2,5% Mn. Печи этих заводов работают так холодно, что окисление примесей является желанным помощником при нагреве ими ванны. Слабая нагревательная способность таких печей особенно ясно видна в ошибочно проведенных плавках, когда плавку «заквасили», или плавка «закисла» ранее, чем нагрелась, т. е. неумеренной прибавкой руды плавку обезуглеродили, а нагреть не успели. Такая заквашенная плавка при хорошо работающей печи быстро исправляется подсадкой некоторого количества штыкового чугуна, который обуглеродит ее настолько, чтобы дать время нагреть ее во время окисления введенного углерода. При плохо работающей печи подсадки одного чугуна мало. Приходится помогать печи в нагреве ванны прибавкой кремнистого чугуна, иначе плавка неудачно разольется.

На некоторых заводах прибавка кремнистого чугуна перед разливкой производится постоянно. Цель такой прибавки — подогреть ванну перед выпуском.

Мы увидим, что причиной слабой нагревательной способности печи обыкновенно являются плохого качества, влажный генераторный газ, маленькие регенераторы, а часто и просто неумение правильно пропорционировать количество газа и воздуха. К этому надо прибавить слабое питание печи газом и воздухом, при разгара ее вследствие засорения регенераторов, так же неправильное направление фонтанов пламени на ванну и другие конструктивные недостатки печей.

Реакция окисления примесей чугуна рудой в кислой печи

Руда, употребляемая для окисления примесей, может быть холодная, подогретая или расплавленная. При описании рудного процесса мы увидим, что работа на расплавленной или сильно подогретой руде на практике не применяется, и рудный процесс ведется на холодной руде, что мы и примем во внимание при расчете термичности реакций окисления.

Все руды, применяемые для окисления примесей, принадлежат или к типу богатых красных железняков (например руды Кривого Рога, которыми очень охотно пользовались до войны даже в Германии), магнитных железняков и бурных железняков. Последние так легко обжигаются¹ и так легко обращаются в безводную окись железа, что реагируют на ванну в виде окиси железа, потому их можно причислить к группе Fe_2O_3 (красных железняков).

В нижеследующей табл. XXXII сосредоточены данные термичности окисления примесей чугуна при помощи Fe_2O_3 и Fe_3O_4 ; в первой графе дана общая теплота реакций окисления,

¹ Температура обжига бурных железняков 400° (И. А. Соколов, О восстановлении железных руд, стр. 4).

ТАБЛИЦА XXXII.
Теплота окисления примесей чугуна в кислой печи.

Реакции	Теплота реакции ' кал		Расход тепла в кал на нагрев руды до температуры ванны				Остаток тепла реакции в кал в пользу ванны при ее тем- пературе				Теплота ($\pm$) в кал ванне на 1 кг реагирующего кислорода при температуре ванны			
	Удельн. теплота реакции	на 1 кг реагиру- ющего кисл. O_2	1200°	1400°	1600°	1200°	1400°	1600°	1200°	1400°	1200°	1400°	1600°	1800°
			3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$Si + Fe_2O_3 = FeSiO_3 + Fe_2O_3$	+ 75 046	+ 1 563	71 270	91 571	114 278	+ 8 776	- 16 525	- 39 232	+ 78,7	- 344,8	-	817,3	-	-
$4Si + 3Fe_2O_3 = 4FeSiO_3 + 5Fe_2O_3$	+ 268 872	+ 1 400	212 976	264 062	319 603	+ 55 896	+ 4 810	- 50 731	+ 291	+ 25	-	264	-	-
$3Mn + Fe_2O_3 = 3MnO + Fe_2O_3$	+ 97 288	+ 2 027	71 270	91 571	114 278	+ 26 018	+ 5 717	- 16 930	+ 542	+ 119	-	354	-	-
$4Mn + Fe_2O_3 = 4MnO + Fe_2O_3$	+ 119 280	+ 1 864	70 992	88 021	106 534	+ 48 288	+ 31 259	+ 12 746	+ 754	+ 488	-	199	-	-
$3C + Fe_2O_3 = 3CO + Fe_2O_3$	- 109 877	- 2 289	5 6071	64 521	79 092	- 149 705	- 154 843	- 159 999	- 3 119	- 3 226	-	3 332	-	-
$4C + Fe_2O_3 = 4CO + Fe_2O_3$	- 156 940	- 2 452	7 9771	91 662	103 714	- 215 053	- 222 528	- 229 934	- 3 360	- 3 477	-	3 593	-	-
Реакция в полости печи:														
$CO + 1/2O_2 = CO_2$	+ 69 230	+ 4 264	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-

¹ Теплота плавления руды между отсутствием данных и приближенности расчета не учитывается.

² SiO_2 предполагается нагретым до температуры ванны.

³ Учитывается расход тепла на плавление жидкого, распав 68 кал на 1 кг (см. Приложение I).

⁴ Кислород предполагается нагретым до температуры ванны.

в 3, 4 и 5 графах расход тепла для подогрева руды, или продуктов реакции, до температуры ванны, причем мы пользуемся для вычисления теплоемкостей:

окиси железа — формулой Ричардса (Приложение I, B—VI)

$$C_p = 1,1456 + 0,000188t,$$

откуда

$$C_p^{1200} = 0,3712 \text{ кал/кг}$$

$$C_p^{1400} = 0,4088 \text{ »}$$

$$C_p^{1600} = 0,4464 \text{ »}$$

и магнитной окиси — формулой Бека¹ (Приложение I, B—V)

$$C_p = 0,159 + 0,00008t,$$

откуда

$$C_p^{1200} = 0,255 \text{ кал/кг}$$

$$C_p^{1400} = 0,271 \text{ »}$$

$$C_p^{1600} = 0,287 \text{ »}$$

Количество тепла, которое останется на нагревание ванны (или на понижение ее температуры) будет равно приблизительно разности между теплотой реакции и теплотой нагрева руды.

Например для более или менее точного вычисления теплоты, выделяемой реакцией



при употреблении холодной руды надо бы знать теплоемкости Si, FeSiO₃ и жидкого железа. Для приблизительного же подсчета этой величины можно предположить, что сумма теплоемкостей продуктов реакций примерно та же, что сумма теплоемкостей реагирующих веществ, т. е. предполагая, что расход тепла на нагрев Fe и FeOSiO₃ будет равен расходу на нагрев Fe₂O₃ и Si. Это метод, применяемый Ричардсом во многих его вычислениях и использованный уже нами в отделе бессемерования.

При вычислении термичности реакции $3\text{C} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3\text{CO} + 2\text{Fe}$, мы можем сделать более точный подсчет, ибо теплоемкости CO и Fe нам известны.

Подсчитаем термичность этой реакции, полагая например, что холодная руда забрасывается в ванну при 1400°.

Количество тепла, необходимого для нагрева 3 м-мол CO² при 1400° 10 240·3 = — 30 720 кал.

Нагрев и плавление 2 Fe — (233,80 + 68)·112 = — 33 801 кал.²

Реакция дает: + 29 430·3 — 198 167 = — 109 877 кал.

Финическая теплота углерода + 543,20·12·3 = + 19 555 кал.³

Ванне остается (— 109 877 + 19 555) — (30 720 + 33 801) = — 154 843 кал, что дает 3 226 кал на единицу реагирующего кислорода.

Путем подсчетов такого рода получена табл. XXXII.

¹ Она дана Беком только в пределах 0—800°, однако за отсутствием данных она применяется для расчетов и при более высоких температурах.

² См. Приложение I, D.

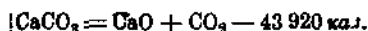
³ См. Приложение I, E.

Реакции окисления примесей чугуна рудой в основной печи

Окисление примесей чугуна рудой в основных печах может быть произведено: а) расплавленной рудой с прибавкой извести (способ Горяиновых); б) нагретой рудой и в) холодной рудой (обыкновенный рудный процесс). Для оплавления кремния и фосфора может быть введена или обожженная известь или известняк. Поэтому тепло реакций окисления должно пойти на нагревание продуктов этих реакций до температуры ванны, на разложение известняка, и только за покрытием этих расходов теплота может расходоваться на нагревание ванны.

Полного баланса тепла реакций мы сделать не можем по незнанию всех теплоемкостей, приблизительный же баланс можно вывести на основании следующих соображений. Беру случай употребления холодной известняка.

Реакция разложения известняка:



Принимая теплоемкость извести приблизительно равной теплоемкости основного мартеновского шлака, берем количества тепла, нужные для нагревания 1 кг из таблицы (см. Приложение I, Е).

Для CO_2 можно брать из таблиц (Приложение I, D) количество тепла, нужное для нагревания 1 моль CO_2 .

Исходя из этих данных, получаем, что для нагревания продуктов разложения известняка до $1\,300^\circ$ и $1\,600^\circ$ нужно будет затратить тепла:

При $1\,300^\circ$

на нагрев извести	56 · 353,6 = 19 802 кал.
на нагрев CO_2 от 0° до $1\,300^\circ$	15 280 »
	35 082 кал.
Общий расход тепла при $1\,300^\circ$:	$43\,920 + 35\,082 = 79\,002 \text{ кал.}$

При $1\,600^\circ$

на нагрев извести	56 · 472,0 = 26 432 кал.
на нагревание CO_2 от 0° до $1\,600^\circ$	19 270 »
	45 702 кал.
Общий расход тепла при $1\,600^\circ$:	$43\,920 + 45\,702 = 89\,622 \text{ кал.}$

Теплоемкость Fe_2O_3 согласно указанным выше формулам (Прилож. I, В) $C_0^{1300} = 0,3900$, $C_0^{1600} = 0,4464$. На нагревание Fe_2O_3 до $1\,300^\circ$ и $1\,600^\circ$ будет употреблено тепла:

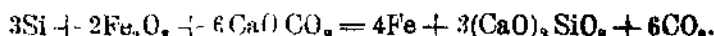
$$\begin{aligned} 160 \cdot 0,3900 \cdot 1\,300 &= 81\,120 \text{ кал.} \\ 160 \cdot 0,4464 \cdot 1\,600 &= 114\,278 \text{ »} \end{aligned}$$

Теплоемкость Fe_2O_3 по формуле Бека $C_0^{1300} = 0,263$ и $C_0^{1600} = 0,287$. На нагревание Fe_2O_3 до $1\,300^\circ$ и $1\,600^\circ$ будет употреблено тепла:

$$\begin{aligned} 232 \cdot 0,263 \cdot 1\,300 &= 79\,321 \text{ кал.} \\ 232 \cdot 0,287 \cdot 1\,600 &= 106\,534 \text{ »} \end{aligned}$$

Термичность реакций окисления примесей чугуна окисью железа

Реакция окисления кремния



Термичность этой реакции при 1300°:

$$+219\cdot460\cdot3 - 198\,167\cdot2 - 81\,120\cdot2 - 79\,002\cdot6 = -374\,206 \text{ кал.}$$

На единицу реагирующего кислорода — 3898 »

При 1600° получим:

$$+219\,460\cdot3 - 198\,167\cdot2 - 114\,278\cdot2 - 89\,622\cdot6 = -504\,242 \text{ кал.}$$

На единицу O_2 — 5258 »

Если вместо известняка употреблять CaO (как в процессе Тальбота), то эндотермичность этой реакции уменьшается.

При 1300° получим:

$$+219\,460\cdot3 - 198\,167\cdot2 - 81\,120\cdot2 - 19\,802\cdot6 = -19\,006 \text{ кал.}$$

На единицу O_2 — 198 »

При 1600° получим:

$$+219\,460\cdot3 - 198\,167\cdot2 - 114\,278\cdot2 - 26\,432\cdot6 = -125\,102 \text{ кал.}$$

На единицу O_2 — 1303 »

Вот причина, почему в печах, работающих холодно, известняк нередко заменяется известью.

Реакция окисления марганца.



Идет с тепловым эффектом при 1300°:

$$+90\,760\cdot3 - 198\,167 - 81\,120 = -7\,007 \text{ кал.}$$

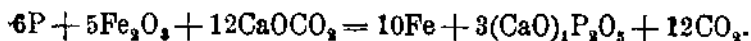
На единицу O_2 — 146 »

При 1600°:

$$+90\,760\cdot3 - 198\,167 - 114\,278 = -40\,165 \text{ кал.}$$

На единицу O_2 — 837 »

Реакция окисления фосфора



При 1300°:

$$+530\,100\cdot3 - 198\,167\cdot5 - 79\,002\cdot12 - 81\,120\cdot5 = -754\,159 \text{ кал.}$$

На единицу O_2 — 3142 »

При 1600°:

$$+530\,100\cdot3 - 198\,167\cdot5 - 89\,622\cdot12 - 114\,278\cdot5 = -1\,047\,389 \text{ кал.}$$

На единицу O_2 — 4364 »

При употреблении CaO вместо $CaCO_3$ (процесс Тальбота) получим: при 1300°:

$$+530\,100\cdot3 - 198\,167\cdot5 - 81\,120\cdot5 - 19\,802\cdot12 = -43\,759 \text{ кал.}$$

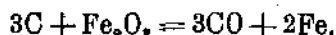
На единицу O_2 — 182 »

При 1600°:

$$+530100.3 - 198167.5 - 114278.5 - 26432.12 = -289109 \text{ кал.}$$

На единицу O_2 — 1205 »

Термичность реакции горения углерода



При 1300°:

$$-198167 + 29430.3 + 0382^1 \cdot 12 \cdot 3 \cdot 1300 - (216 + 68) \cdot 112^2 = -9450.3 = -152158 \text{ кал.}$$

На единицу O_2 — 3170 »

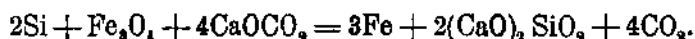
При 1600°:

$$-198167 + 29430.3 + 0,400 \cdot 12 \cdot 3 \cdot 1600 - (0,167 \cdot 1600 + 68) \cdot 112 = -11850.3 = -159929 \text{ кал.}$$

На единицу O_2 — 3332 »

Термичность реакций окисления примесей чугуна магнитной окисью железа

Окисление кремния



При 1300° получаем:

$$+219460.2 - 274660 - 79002.4 - 79321 = -231069 \text{ кал.}$$

На единицу O_2 — 3610 »

При 1600°:

$$+219460.2 - 274660 - 89622.4 - 106534 = -300762 \text{ кал}$$

На единицу O_2 — 4699 »

При употреблении CaO вместо $CaCO_2$ получаем при 1300°:

$$+219460.2 - 274660 - 79321 - 19802.4 = +5731 \text{ кал.}$$

На единицу O_2 + 90 »

При 1600°:

$$+219460.2 - 274660 - 106534 - 26432.4 = -48002 \text{ кал.}$$

На единицу O_2 — 750 »

Окисление марганца



При 1300° дает:

$$+90760.4 - 274660 - 79321 = +9059 \text{ кал.}$$

На единицу O_2 + 141 »

¹ Теплоемкость углерода (Приложение I, С).

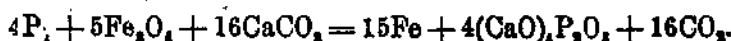
² Расход тепла на нагрев железа (Приложение I, Е) с добавлением 68 кал скрытой теплоты плавления.

При 1600°

$$+ 90\,760 \cdot 4 - 274\,660 - 106\,534 = - 18\,154 \text{ кал.}$$

На единицу O_2 — 284 »

Окисление фосфора



При 1300°:

$$+ 530\,100 \cdot 4 - 274\,660 \cdot 5 - 79\,002 \cdot 16 - 79\,321 \cdot 5 = - 913\,537 \text{ кал.}$$

На единицу O_2 — 2855 »

При 1600°:

$$+ 530\,100 \cdot 4 - 274\,660 \cdot 5 - 89\,622 \cdot 16 - 106\,534 \cdot 5 = - 1\,219\,522 \text{ кал.}$$

На единицу O_2 — 3811 »

При употреблении CaO вместо $CaCO_3$ получаем при 1300°:

$$+ 530\,100 \cdot 4 - 274\,660 \cdot 5 - 79\,321 \cdot 5 - 19\,802 \cdot 16 = + 33\,663 \text{ кал.}$$

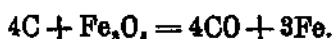
На единицу O_2 + 105 »

При 1600°:

$$+ 530\,100 \cdot 4 - 274\,660 \cdot 5 - 106\,534 \cdot 5 - 26\,432 \cdot 16 = - 208\,482 \text{ кал.}$$

На единицу O_2 — 652 »

Окисление углерода



При 1300°:

$$29\,430 \cdot 4 - 274\,660 + 0,382 \cdot 12 \cdot 4 \cdot 1\,300 - 3 \cdot 56 \cdot 284 = - 9\,450 \cdot 4 = - 218\,615 \text{ кал.}$$

На единицу O_2 — 3416 »

При 1600°:

$$+ 29\,430 \cdot 4 - 274\,660 + 0,400 \cdot 12 \cdot 4 \cdot 1\,600 - 3 \cdot (0,167 \cdot 1\,600 + 68) \cdot 56 - 11\,850 \cdot 4 = - 229\,934 \text{ кал.}$$

На единицу O_2 — 3593 »

Расчет ведется, как было указано, на известиях и известии теоретического состава; в действительности конечно приходится учитывать наличие некоторого количества примесей, что несколько усложняет расчет. Общий характер термичности вышеприведенных реакций тем не менее останется примерно таким же. Диссоциация CO_2 не принята во внимание ¹.

Общий вывод, из рассмотрения реакций окисления примесей чугуна рудой в кислой и основной печи, следующий: 1) все примеси чугуна окисляются за счет кислорода руды или

¹ Пользоваться данными о степени диссоциации CO_2 для различных парциальных давлений и температур в данном случае едва ли представляется возможным ввиду присутствия в газовой смеси свободного кислорода избыточного воздуха.

с весьма малым положительным тепловым эффектом, большею же частью с значительным отрицательным тепловым эффектом; поэтому обогащение чугуна кремнием, марганцем, фосфором и углеродом при рудном процессе не выгодно. Этим путем мы не способствуем более горячему ходу плавки, как в скрап-процессе при окислении примесей кислородом пламени; 2) введение избытка Si и P, кроме того увеличивает количество подсадки руды и флюса; а следовательно увеличивает количество шлака и задерживает нагревание ванны под толстым слоем шлака; 3) увеличенное количество шлака и эндотермичность реакций окисления рудного процесса предъявляют к печи требования очень горячей работы, сравнительно со скрап-процессом. Удача рудного процесса всецело зависит от того, насколько горячо работает печь; 4) при работе на горячей руде и на извести вместо известняка, эндотермичность реакций окисления примесей чугуна заметно уменьшается: некоторые реакции делаются при этом слабо экзотермичными, поэтому предварительная подсадка руды и известняка до влияния чугуна способствует более горячему ходу плавки и сокращает время нагревания металла. Напротив того, подсадки руды и известняка во время кипения ванны и пелесования ее крайне вредны, как сильно студящие ванну. Практика подтверждает этот вывод: завалка всей руды, известняка и скрапа, в начале операции, практикуется ныне всеми заводами.

Ввиду этого при рассмотрении термичности реакций окисления примесей чугуна кислородом руды при рудном процессе, введомо нормально, я буду прикидывать, что реагирующим флюсом являются CaO , а не CaCO_3 , а потому буду считать, что реакции окисления рудой в основной печи, при нормальной работе, дают следующие термические эффекты.

Окисление кремния	при 1300°	— 198 кал на 1 кг O_2 .
» марганца	» 1300°	— 146 »
» фосфора	» 1300°	— 182 »
» углерода	» 1300°	— 3170 »
» »	» 1600°	— 3332 »

Напротив того, при рассмотрении термической роли подсадки руды и известняка во время кипения ванны надо считать реагирующим CaCO_3 , что значительно изменит некоторые цифры.

Для окисления Si	при 1300°	— 3898 кал на 1 кг O_2 .
» Si	» 1600°	— 5253 »
» Mn	» 1300°	— 146 »
» Mn	» 1600°	— 837 »
» P	» 1300°	— 3142 »
» P	» 1600°	— 4364 »
» C	» 1300°	— 3170 »
» C	» 1600°	— 3332 »

ГЛАВА ВТОРАЯ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОКИСЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В МАРТЕНОВСКОЙ ПЕЧИ

Работа мартеновской печи складывается из следующих процессов.

1) Расплавление твердой завадки и окисление примесей при этом.

2) Окисление примесей кислородом пламени под слоем шлака; влияние окислов железа, введенных в шлак.

3) Окисление металла под слоем шлака; получение окисленной, нездоровой стали (зависимость порядка окислительных реакций от температурных условий).

4) Цикл восстановительных реакций между шлаком и металлом:

- a) восстановление железа из шлака и период обеднения шлака окислами железа;
- b) восстановление закиси железа, растворенной в металле и условия получения спелой здоровой стали;
- c) восстановление кремния в кислой печи;
- d) восстановление марганца в кислой печи;
- e) восстановление марганца в основной печи;
- f) восстановление фосфора в основной печи;
- g) получение нездоровой перегретой стали;

5) Раскисление стали добавкой раскислителей (условия очистки металла от кислорода).

6) Очистка металла от фосфора.

7) Очистка металла от серы.

8) Очистка металла от хрома.

Дальнейшее изложение следует приведенной схеме.

Расплавление твердой завадки и окисление примесей при этом

Если нагревать в печи штыковой чугуи и железную ломь, то весьма скоро начинается плавление в кромок штык чугуна и кусков железа, сопровождаемое весьма сильным горением

железа в окалину. Затем на поду печи получается бассейн жидкого чугуна, в котором железо растворяется без значительного окисления. Получившиеся окислы железа реагируют на примеси чугуна, очищают его от Si, Mn, частью P и углерода и образуют шлак. Благодаря этому процессу во время расплавления происходит энергичное рафинирование шихты и окисление ее примесей.

Чем горячее работает печь, тем скорее расплавляется шихта, тем меньше окисление ее примесей.

Вялая работа печи затягивает процесс расплавления и увеличивает окисление примесей.

Так как все расходы по мартенованию прямо пропорциональны времени, затрачиваемому на передел, то на практике расплавление ведется как можно быстрее: в печь пускается максимум газа и воздуха, тяга усиливается. В это время кладка печи холодная и при обыкновенных условиях особой опасности сжечь печь нет¹.

Скорость плавления шихты зависит как от состава шихты, так и от качества работы печи. Шихта, содержащая значительное количество чугуна, плавится конечно скорее, чем шихта, состоящая почти из одного железа.

В первые годы мартенования в печах с вогнутым сводом емкость рабочего пространства печи была незначительна, печи работали сравнительно не очень горячо и была принята такая система работы: в печь садили весь чугун и его расплавляли; подогретый в отдельной печи скрап² подсаживался частями в жидкую ванну и растворялся в ней. Это очень затягивало плавку, и потому, такая система работы в настоящее время оставлена.

Емкость рабочего пространства современных печей настолько велика, что вся завалка, не исключая руды и известняка (если они идут в завалку), делается сразу и в 2—3 часа времени доводится до полного расплавления. На некоторых заводах по старинке растягивают подсадку руды и известняка, но эта старая привычка постепенно выводится.

Раз в заводах устанавливается метод завалки всей шихты сразу, то пред нами является очень серьезная задача — дать руководство для составления твердой шихты заваливаемых материалов.

Рассмотрим сначала вопрос об окислении примесей чугуна во время расплавления шихты и кипения ванны. С этой целью разберем нижеследующие примеры.

1) Исследование Кэмпбелем 19 плавов на кислом поду из шихты 80% скрана и 20% чугуна (табл. XXXIII).

¹ При завалке одновременно всей шихты возможен случай отражения фонтана пламени от расплавляемой груды в свод, что может вызвать повреждение свода.

² В первой печи в России, в Сормовском заводе, скрап подогревался в особом муфеле при печи, но эта конструкция была затем оставлена.

ТАБЛИЦА XXXIII.

	Металлы				Шлак		
	C	Si	Mn	Fe	SiO ₂	MnO	FeO
Вычисленный состав шихты . . .	1,01	0,40	0,90				
Проба по расплавлению	0,54	0,03	0,09		50,2	21,7	23,9
Угар при расплавлении	0,47	0,38	0,81	0,89 ¹			
При расплавлении поглощено примесями	кислорода 0,63 0,43 0,24 0,25 Σ = 1,55% O ₂						
Проба при выпуске	0,13	0,02	0,04		49,5	16,5	29,8
Угар во время кипения	0,41	—	0,05	0,66 ²			
При кипении поглощено	кислорода 0,55 — 0,01 0,19 Σ = 0,75% O ₂						

Из всего количества 2,80% O₂ (считая угар железа) во время расплавления поглощено 67%, во время кипения — 33%. Предпологая время расплавления 3 часа, кипения 2 часа, окислительная способность печи: во время расплавления 0,51% O₂ в час, во время кипения 0,37% O₂ в час.

2) Исследование Кэмпбеллом 6 последовательных плавок на нефтяном газе: скрапа 64%, чугуна 36% (табл. XXXIV).

¹ Угар железа определяется по весу шлака: 0,81 Mn дает $0,81 \frac{71}{55} = 1,045$ MnO. Вес шлака = $\frac{1,045 \cdot 100}{21,7} = 4,815\%$ веса металлической ванны; количество FeO = $4,815 \cdot 0,239 = 1,15\%$; количество Fe = $\frac{56}{72} \cdot 1,15 = 0,89\%$.

² Угар железа во время кипения определяется так.

Угар Mn: $0,81 + 0,05 = 0,86$; количество MnO = $\frac{0,86 \cdot 71}{55} = 1,11$.

Количество шлака: $\frac{1,11 \cdot 100}{16,5} = 6,73\%$.

FeO: $6,73 \cdot 0,298 = 2\%$; Fe: $\frac{2 \cdot 56}{72} = 1,55\%$.

во время расплавления выгорело 0,89% Fe, во время кипения $1,55 - 0,89 = 0,66\%$.

ТАБЛИЦА XXXIV.

	М е т а л л				Ш л а к		
	C	Si	Mn	Fe	SiO ₂	Mn	FeO
Вычисленный состав шихты . . .	1,5	0,65	0,85				
Проба по расплавлению	0,64	0,05	0,06		49,5	13,2	33,3
Угар при расплавлении	0,86	0,60	0,79	2,00 ¹			
При расплавлении поглощено примесями	к и с л о р о д а 1,14 0,69 0,23 0,57						
	$\Sigma = 2,63\% \text{ O}_2$						
Проба при выпуске	0,13	0,01	0,02		49,4	11,3	34,1
Угар во время кипения	0,51	0,04	0,01	0,51			
При кипении поглощено примесями	к и с л о р о д а 0,68 0,05 0,01 0,14						
	$\Sigma = 0,88\% \text{ O}_2$						

Из всего количества 3,51% O₂ (считая угар железа) во время расплавления поглощено 75%, во время кипения 25%. Предполагая время расплавления 3 часа, кипения 2 часа, получим окислительную способность печи в час: во время расплавления 0,7% O₂, во время кипения 0,44% O₂.

3) Исследование основной плавки скрап-процесса Дихманом²: 30% чугуна и 70% скрапа (табл. XXXV).

ТАБЛИЦА XXXV.

	C	Si	Mn	P	Fe
Вычисленный состав шихты	1,27	0,3	0,95	0,22	—
Проба перед выпуском до раскисления	0,10	—	0,30	0,05	—
Угар примесей	1,17	0,3	0,65	0,17	1,02
При расплавлении и кипении поглощено . . .	к и с л о р о д а 1,56 0,34 0,19 0,22 0,29				
	$\Sigma = 2,60\% \text{ O}_2$				

Плавка шла 6 часов, а потому окислительная способность печи в 1 час в среднем 0,43% O₂.

¹ Угар железа определен по весу шлака (7,73%).

² Стр. 140 его книги, «Der basische Herdofenprozess».

4) Исследование основной плавки скрап-процесса Дихманом: 33% чугуна и 67% скрапа, или в час 0,46% O_2 (табл. XXXVI).

Таблица XXXVI.

	C	Si	Mn	P	Fe
Вычисленный состав шихты	1,20	0,89	0,59	0,04	—
Перед выпуском до раскисления	0,99	—	0,25	0,01	—
Угар примесей	1,11	0,89	0,34	0,03	0,37
При расплавлении и кипении поглощено	1,48	1,02	0,10	0,04	0,10
$\Sigma = 2,64 + 0,10 \text{ (железа)} = 2,74\% O_2$					

5) Плавка на основном поду в 5-тонной печи, исследованная Гарбордом. Шихта: 67% чугуна и 33% скрапа.

Во время расплавления в продолжение 4 часов поглощено 69,5% всего кислорода, необходимого для очищения чугуна. Во время кипения поглотилось кислорода 2,64% веса ванны, или в час поглощалось 0,63% O_2 .

6) Плавка в основной печи скрап-процессом в заводе Гужон (теперь «Серп и молот»), подсчитанная Длугачем.

Всего поглощено ванной 2,3% кислорода, из них 80% общего количества поглощено во время расплавления и 20% во время кипения. Ванна поглощала во время расплавления 0,40% кислорода в час.

7) Плавка в электрической печи Путиловского завода. Работа без руды (табл. XXXVII).

Таблица XXXVII.

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
Вычисленный состав шихты	0,33	0,52	0,39	0,010	0,021	3,77	1,25
Проба до расплавления	0,30	0,09	0,10	0,005	0,016	3,77	0,93
Угар при расплавлении	0,3	0,43	0,28	0,005	0,004	—	0,82
Поглощено примесями	0,04	0,49	0,03	0,006	—	—	0,147
$\Sigma = 0,763\% O_2$							

В шлаке: SiO_2 — 16% и Fe — 8%; делая расчет шлака по кремнезему найдем, что железа угорело: $\frac{0,92 \cdot 8}{16} = 0,46\%$, т. е. железом поглощено 0,13% O_2 .

Всего ванной поглощено кислорода 0,893%.

Во время расплавления в течение 5 часов; окислительная способность печи во время расплавления 0,178% O_2 в час.

8) Плавка в электрической печи Путиловского завода. Работа с рудой (табл. XXXVIII).

ТАБЛИЦА XXXVIII.

	C	Si	Mn	P	S
Вычисленный состав шихты	0,35	0,40	0,60	0,040	0,040
Проба по расплавлению	0,09	сл.	—	0,014	0,030
Углерод при расплавлении	0,26	0,40	0,60	0,026	0,010
Поглощено примесями	к и с л о р о д а				
	0,35	0,46	0,17	0,032	—
	$\Sigma = 1,01\% O_2$				

В шлаке SiO_2 — 16,2% и Fe — 8%; делая расчет шлака по кремнезему, найдем, что железа угорело: $\frac{0,857 \cdot 8}{16,2} = 0,423\%$, и железом поглощено кислорода 0,122%.

Руды (Fe_2O_3) было введено 1,25%; кислорода в ней:

$$1,25 \cdot \frac{48}{160} = 0,375\%.$$

Вычитая из общего количества кислорода, поглощенного примесями и железом $1,01 + 0,122 = 1,132\%$, кислород, введенный рудой, найдем, что печь во время расплавления дала $1,132 - 0,375 = 0,757\% O_2$.

9. Подсчет шихты Обуховского завода дал общее количество кислорода, пошедшее на окисление только примесей чугуна (без окисления железа):

$$1,77\% \text{ и } 1,45\% O_2.$$

Из рассмотрения этих немногих примеров операций¹, сделанных скрап-процессом из твердой завадки, мы можем извлечь для руководства составления шихт такие правила.

1) Для того чтобы металл успел нагреться во время кипения, вычисленная шихта должна требовать для своего очищения около 2,5—3,5% кислорода; чем быстрее идет плавление материалов и нагревание ванны, тем меньше нужно кислорода. Окисление примесей, выделяющих значительное количество тепла, ускоряет плавление и нагревание ванны и сокращает количество требуемого кислорода.

¹ Исключая плавку Горбарда, ввиду исключительно малых размеров печи и крайне медленного плавления завадки, а также примеры электроплавки, при которых ванна находится не в обычных условиях.

Если данная печь работает очень горячо, можно брать количество кислорода, необходимого для очищения шихты от 2 до 2,5%; при печах, работающих холоднее, и примесях, дающих мало тепла, надо брать 3,5% и более кислорода для очищения шихты.

2) Во время расплавления шихты поглощается около 70% всего кислорода, нужного для очищения шихты; во время кипячения около 30%.

3) В час кипящая ванна скрап-процесса поглощает обыкновенно около 0,4% O_2 .

Исходя из этих правил, сделаем два примера расчета шихты скрап-процесса. Пример шихты для очень чистого чугуна и для очень грязного.

Пример I. Чугун древесноугольный:

C — 4,2%; Mn — 0,5%; Si — 0,6%; P и S — следы.

Кислорода требуется:

$$\begin{array}{rcl} \text{C} & \dots & 4,2 \frac{16}{12} = 5,586\% \\ \text{Mn} & \dots & 0,5 \frac{16}{55} = 0,145\% \\ \text{Si} & \dots & 0,6 \frac{32}{28} = 0,684\% \\ \hline & & \Sigma = 6,415\% O_2 \end{array}$$

В шихту придется употреблять около 40—50% чугуна, в зависимости от степени интенсивности работы печи. Ванна потребует кислорода пламени.

$$6,415 \cdot 0,4 = 2,566\% O_2$$

или

$$6,415 \cdot 0,5 = 3,207\% O_2$$

Пример II. Чугун томасовский Лонгем:

C — 2,8%; Si — 0,5%; Mn — 1,5%; P — 2,05%; S — 0,05%.

Кислорода требуется:

$$\begin{array}{rcl} \text{C} & \dots & 2,8 \frac{16}{12} = 3,724\% \\ \text{Si} & \dots & 0,5 \frac{32}{28} = 0,570\% \\ \text{Mn} & \dots & 1,5 \frac{16}{55} = 0,435\% \\ \text{P} & \dots & 2,05 \frac{80}{62} = 2,644\% \\ \hline & & \Sigma = 7,373\% O_2 \end{array}$$

Вследствие богатства чугуна примесями, дающими большое количество тепла при окислении, время расплавления сокращается, и более 30% чугуна в шихту употреблять не приходится.

$$7,373 \cdot 0,3 = 2,2119\% O_2$$

1 При более детальном расчете шихты нужно учесть количество остающихся примесей, а также кислород, идущий на окисление железа, переходящего в шлак. Количество железа в шлаке в значительной степени зависит от количества SiO_2 набойки, переходящей в шлак. На основании работы Г. Гильбарда («Ж. Р. М. О». 1916, II, 84) можно принять, что шлак из набойки составляет при скрап-ручном процессе 49,1—57,8% веса всего шлака, откуда количество SiO_2 набойки около 2—2,5% веса шихты.

Нообль дает 1,68%, а по подсчетам плавков Обуховского завода от 1,67% до 1,94%.

Окисление кислородом пламени примесей чугуна под слоем шлака; влияние окислов железа, введенных в шлак

Мы уже видели, что в кислых печах кислород пламени разлагает силикаты железа, превращая закиси (FeO и MnO) в окиси, а в основных печах эти же закиси, входящие в состав периклазов, превращаются в соединение типа магноферритов. Таким путем шлак мартеновских печей обогащается окисью железа и марганца, передающими кислород пламени примесям чугуна.

Интенсивность этой передачи есть функция температуры: в более холодных ваннах она должна идти с гораздо большей энергией, чем в ваннах горячих, и в начале плавки энергичнее, чем в конце, когда температура выше, а шлаки беднее металлическими окислами.

Но кроме того интенсивность передачи кислорода зависит от состава шлака.

Представим себе довольно частый случай, что во время плавки мы подбрасываем в печь руду, т. е. все время поддерживаем в шлаке довольно значительную концентрацию Fe_2O_3 . Ясное дело, что шлак будет настолько богат окисью железа, что кислород пламени на него действовать уже не будет и окислительное влияние пламени, если не сведется к нулю, то значительно ослабится. Действительность подтверждает этот вывод. Подсчеты рудных плавков показывают значительное ослабление окислительной способности пламени в рудных плавках.

Итак мы видим, что окислительная способность пламени есть функция многих переменных: температуры, состава ванны и метода работы, а потому дать рецепт для расчета окислительной способности пламени весьма трудно.

Следующие примеры укажут нам справедливость этих заключений:

1) Дихман¹ дает пример рудной операции на жидком чугуне. Для окисления всех примесей нужно было 8,01% O_2 . Руда дала 7,06%, пламя в 260 минут дало 0,95% O_2 , т. е. 0,22% в час; ванна снабжалась рудой перед загрузкой жидкого чугуна и два раза во время кипения.

2) Наске (Naske) сделал подобную же плавку, но скупо прибавлял руду; в результате оказалось, что пламя давало примесям ванны в час 0,465% O_2 , т. е. такое же количество в скрап-процессе.

3) Плавка Дихмана Ванна непрерывно подкармливалась рудой, поглощательная способность ванны оказалась в час 0,15% O_2 .

4) Плавка очень богатого кремнием чугуна (3,78% Si) прошла при окислительной способности пламени в час, равной 0,167% O_2 , руда введена в начале плавки.

Итак, окислительная способность кислорода пламени в руд-

¹ Der basische Herdofenprocess, 1910, стр. 205.

ном процессе, при постоянном обогащении шлака окисью железа, значительно меньше, чем при ванне скрап-процесса; вместо 0,4% O_2 в час ее надо принять 0,15%—0,25 O_2 в час. Окислительная способность ванны может быть увеличена и уменьшена в зависимости от способа ведения плавки. Задерживая своевременную подсадку руды, можно увеличить окислительную способность пламени и, наоборот, непрерывно подсаживая руду, можно уменьшить влияние пламени на ванну¹.

Окисление металла под слоем шлака; получение окисленной нездоровой стали

До появления бессемеровского и мартеновского производства, когда рынок располагал только кричным и пудлинговым железом, металлурги не имели ясного представления о вредном влиянии закиси железа на его свойства. Мы знали, что у неискующего кричного мастера железо бывает «сухим» или «горелым». Такое железо обладало в большей или меньшей степени краснотомкостью, причина этого была не ясна. Только с появлением массового производства литой стали выяснилось, что сталь, не будучи раскислена подсадкой марганца, оказывается содержащей в растворе закись железа, делающую ее негодной для употребления. Открытие это сделано Мэшет (Mushet), объяснение же явления раскисления дано французским инженером Вальтоном. Однако получение железа, насыщенного закисью железа, совершенно ясно только в процессах кричном и бессемеровском; продувая воздух через металлическую ванну, или пропуская капли чугуна через струю дутья, мы сжигаем железо в закись и насыщаем его этой закисью.

Гораздо менее ясно получение «горелого», нездорового металла, насыщенного закисью железа, при работе в мартеновской печи, например на жидком чугуне в рудном процессе, когда чугун с самого момента загрузки в печь остается постоянно под слоем шлака и следовательно всегда предохранен шлаком от непосредственного окисления воздухом. Казалось бы, в этих случаях мы не должны бы были получать металл, нуждающийся в раскислении. Практика не оправдывает такой надежды: металл, никогда не соприкасавшийся с воздухом (например металл процесса бр. Горьяиновых или Тальбота), оказывается столь же сильно окисленным, как и металл бессемеровский, если при приготовлении его не будут приняты особые предосторожности.

Как объяснить окисленность металла в этом случае? Откуда он берет закись железа?

Единственное объяснение, которое возможно, состоит в сле-

¹ Исследования трех кислых плавок с рудой в Швеции Е. Форнвида («Ж. Р. М. О.» 1915, II, 252) дали окислительную способность пламени в час 0,47% O_2 , 0,22% O_2 и 0,16% O_2 в зависимости от количества подкачиваемой руды.

Подобное же исследование Колянга («Ж. Р. М. О.» 1916, II, 86) дало окислительную способность в час 0,19%, 0,14% и 0,23% O_2 .

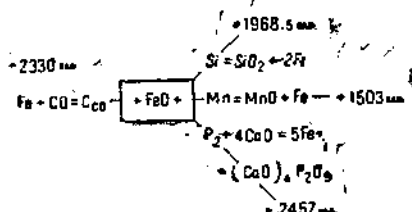
дующем: ванна мартеновской печи представляет два слоя, шлак и жидкое железо, между которыми возможны реакции.

Оксид железа, получившийся от разложения силикатов и периклаза, окисляет железо ванны в закись, растворяющуюся в ванне; закись железа, способная растворяться и в шлаке, и в ванне распределяется в том и другом слое в совершенно определенном отношении, благодаря чему ванна непрерывно обогащается закисью железа шлака.

Эта закись железа, растворившаяся в ванне, может быть частично, или вся, разложена примесями чугуна, в зависимости от концентрации этих примесей и температуры.

Таким образом между непрерывно получающейся через шлак закисью железа и примесями железа устанавливается ряд равновесий, к рассмотрению которых мы и переходим.

Зависимость порядка окисленных реакций от температурных условий. Закись железа, непрерывно получающаяся на поверхности соприкосновения шлака с металлом, реагирует с примесями ванны по схеме, которую мы уже приводили в томасировании,



Фиг. 32. Схема вторичных реакций мартенования.

Схема эта говорит следующее: реакции правой стороны экзотермичны, идут с громадной интенсивностью, когда ванна холодная или при понижении температуры; реакция левой стороны, окисления закисью железа углерода, эндотермична, имеет место при подъеме температуры ванны и вообще при очень высокой ее температуре.

Мы уже видели в бессемеровании и томасировании, что все реакции этих процессов управляются основным положением подвижного равновесия Вант-Гоффа — Ле-Шателье.

То же должны сказать мы и о ходе процессов в мартеновании. Когда ванна холодная, идут реакции окисления Si, Mn и фосфора, поскольку окислению последнего не мешает кислотность шлака. Когда температура ванны поднимается, начинается окисление углерода и остатков фосфора, если к тому времени шлак будет заключать достаточно извести для его ошлакования. Вот в этих немногих словах и заключается весь закон порядка выгорания примесей в мартеновской ванне. Ванна холодная — горят примеси, дающие тепло. Ванна горячая — горит углерод. Исключений из этого правила нет.

Но этого мало: мартеновское производство дает нам возмож-

ность подвергнуть проверке самый принцип Л е-Шателье. Сделаем такой опыт: возьмем большое количество расплавленного чугуна, богатого Si, Mn и дадим ему возможность реагировать на большое количество руды: какие примеси будут гореть и по какому закону?

Такие опыты делал Дихман. Вот некоторые из них:

В ковш клали от 7 до 20% чистой, сухой руды и на нее пускали струю доменного чугуна различного состава и температуры от 1200° до 1400°. В ковше начиналась очень интенсивная реакция, состав чугуна радикально изменялся в несколько минут, затем все успокаивалось, и получившийся чугун и шлак оказывались в полном равновесии. Шлак подергивался корой и с поверхности застывал.

Соответствующие анализы можно видеть из следующей таблицы:

ТАБЛИЦА XXXIX.

№№ по порядку	Чугун из	Металл				Ш л а к						Взято руды в % веса чу- гуна
		Si	Mn	P	C	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe	Mn	P ₂ O ₅	
		в п р о ц е н т а х										
1	Домен. печи. Ковша . .	1,30 0,37	2,19 0,81	0,17 0,14	4,23 4,21	35,35	—	—	16,20	19,62	0,43	7
2	Домен. печи. Ковша . .	1,75 0,14	2,79 0,42	0,16 0,11	3,82 3,80	31,60	—	—	31,44	18,91	0,64	12
3	Домен. печи. Ковша . .	3,27 0,49	1,52 0,38	0,06 0,03	3,79 3,71	36,10	—	—	41,52	6,29	0,11	20
4	Домен. печи. Ковша . .	3,50 0,42	0,88 0,33	0,46 0,36	3,93 3,74	34,00	2,37	54,36	43,89	3,35	1,52	20,5

Несмотря на различный состав чугунов и различную их температуру, мы видим, что шлак, как продукт этой реакции, имеет весьма постоянный состав:

31,6—36,1% SiO₂¹.

Окислились главнейшие примеси, дающие тепло. Заметное количество углерода окислилось только в опыте № 4

По принципу Л е-Шателье, ванна стремится удержать свою температуру; в силу этого в стывущей ванне идут реакции, выделяющие тепло и препятствующие охлаждению ванны. Они однако идут в такой мере, чтобы не перешагнуть на другую сторону, т. е. чтобы не поднять температуры. Если это так, то все количество тепла, которое дали реакции окисления Si, Mn и P, должно быть поглощено реакцией восстановления железа

¹ FeO SiO₂ содержат 45,4% SiO₂; (FeO)₂ SiO₂—29,4 SiO₂.

и теплотой нагревания руды, т. е. если принцип Ле-Шателье верен, то подъема температуры не будет: для этого по расчету не окажется свободной теплоты. Я игнорирую лучеиспускание, ибо реакция шла так быстро, что лучеиспускание особо большой роли не должно было играть, и его влияние находится в пределах ошибки наших приблизительных расчетов.

Итак делаю расчет прихода и расхода теплоты всех четырех опытов и получаю полное подтверждение принципа Ле-Шателье: теплоты на подъем температуры ванны не оказывается¹, ванна не нагревается.

Для примера расчета беру опыт 4 из табл. XXXIX.

Чугун доменный	Si — 3,50	Mn — 0,88	P — 0,46	C — 3,93
После реакции	Si — 0,42	Mn — 0,33	P — 0,36	C — 3,74
Угар	Si — 3,08	Mn — 0,55	P — 0,10	C — 0,19

Руды было прибавлено 20,5%.

Состав руды в процентах:

SiO₂—34,0; Fe₂O₃—2,37; FeO—54,36; Fe—43,89; Mn—3,35; P₂O₅—1,52.

Расчет-веса шлака по марганцу:

$$(0,55 : 3,35) \cdot 100 = 16,41\%$$

Железа в шлаке:

$$\text{в виде FeO} \dots\dots\dots 0,5436 \cdot 16,41 \frac{56}{72} = 6,94\%$$

$$\text{в виде Fe}_2\text{O}_3 \dots\dots\dots 0,0237 \cdot 16,41 \cdot 0,7 = 0,27\%$$

$$\Sigma = 7,21\%$$

Всего было железа в руде²:

$$20,5 \cdot 0,7 = 14,35\%$$

Восстановлено до железа 14,35 — 7,21 = 7,14% (веса чугуна).

Приход тепла.

Горение Si	3,08 · 7375	= 22715 кал	(горение в бисиликат).
» Mn	0,55 · 1650	= 907 »	
» P	0,1 · 5958,5	= 596 »	
» C	0,19 · 2452,4	= 468 »	

Итого: 24684 кал.

Расход тепла.

A. Восстановление руды.

Восстановление Fe ₂ O ₃ до Fe	1769,3 · 7,14	= 12633 кал
Восстановление до FeO	578 · 6,94	= 4011 кал
		16644 кал

¹ Маленькие невязки во всех расчетах, основанных на анализах заводских лабораторий, есть, но эти невязки незначительны.

² Руда была Fe₂O₃ почти теоретического состава.

³ На 1 ед. железа FeO.

В. Предполагаем нагрев руды до 1200° .

Теплоемкость $C_p^{1200} = 0,37$.

$$Q_{1200} = 20,5 \cdot 0,37 \cdot 1200 = 9102 \text{ кал}$$

$$\text{Итого: } 16644 + 9102 = 25,746 \text{ кал.}$$

Сделав предположение, что окончательная температура ванны была 1200° , мы приходим к выводу, что расход тепла был выше прихода (25 746 кал против 24 684), т. е. реакции не только не нагрели ванну, но температура ванны вероятно еще понизилась, т. е. температура доменного чугуна была выше 1200° . Но во всяком случае горение Si и Mn температуру ванны не подняло. Эти экзотермические реакции дали возможность развиться реакции эндотермичной, сполна поглотившей выделенную ими теплоту.

Совершенно к тем же выводам приводит расчет остальных трех примеров. Ванна горением Si и Mn не нагревается. К этим именно результатам мы пришли на стр. 166, и опыт вполне подтверждает расчет и сделанное уже указание, что 1-й период рудного процесса, т. е. горение Si и Mn идет в ничью. Следовательно присутствие их в чугуне совершенно бесполезно в термическом отношении. Для рудного процесса выгоднее совсем не иметь в чугуне Si и Mn, требующих только увеличенную прибавку руды; кремний кроме того требует прибавки флюса, а все вместе увеличивает количество шлака и тем затрудняет прогрев ванны. Для рудного процесса выгоднее иметь белый, малокремнистый и маломарганцовистый чугун.

Что касается 2-го периода рудного процесса, т. е. горения углерода за счет окислов, растворенных в шлаке, то этот период всецело ложится на печь. Вся теплота тут дается печью, и для того чтобы горение углерода шло энергично, печь должна горячо работать. Отсюда мы видим, какая громадная роль ложится в рудном процессе на печь, весь процесс есть функция работы печи.

Если бы мы захотели помочь печи подогреванием руды или даже ее расплавлением, то мы ничего не достигли бы. Правда, в 1-й период стал бы окисляться не только Si и Mn, но также и углерод, но окисление углерода, при весьма сильной концентрации FeO и Fe₂O₃ в шлаке идет в этом случае так бурно, что плавка может уйти из печи. После такого бурного периода наступает полное затишье и ванна окисляется постольку, поскольку она нагревается печью.

Поэтому единственный способ хорошо вести рудный процесс — это иметь горячо работающую печь.

Что касается скрап-процесса в основной печи, то порядок выгорания в нем совершенно тот же, что в бессемеровании и томасировании. Горит сначала Si и Mn. Когда образуется достаточно основной шлак, т. е. в состав шлака войдет известь, то

начинает гореть фосфор. Углерод же горит последним, когда ванна достаточно нагреется.

В кислом процессе наблюдается та же последовательность, но здесь вследствие кислотности шлака фосфор не окисляется.

Итак окисление углерода, во время 2-го периода мартенования, идет тем энергичнее, чем лучше греет печь. Поэтому вялое кипение ванны во все продолжение плавки служит для плавильщика явным признаком низкой температуры в печи, причины могут быть очень разнообразны (см. ниже). По мере выгорания углерода и уменьшения в шлаке окислов железа, для того чтобы поддержать энергичное кипение, надо поднимать температуру все выше и выше.

Задержка в подъеме температуры ванны сейчас же окажется на характере кипения, и таким образом по кипению плавильщик может правильно судить о температуре ведомого им процесса. Прокипев $1\frac{1}{2}$ —2 часа, нагревшаяся ванна вступает в новый период.

Если можно считать, что во время 2-го периода количество закиси железа в шлаке было приблизительно постоянным, а горение углеродашло за счет окислов железа, растворенных в шлаке, то теперь вследствие подъема температуры начинается период мартеновской плавки, который можно характеризовать, как период обеднения шлака закисью железа. К рассмотрению его мы переходим.

Цикл восстановительных реакций между шлаком и металлом

а) Восстановление железа из шлака в период обеднения шлаком окислами железа. Цель мартенования — получение здоровой стали, т. е. стали не содержащей FeO. Такая сталь может быть получена только в том случае, когда шлак беден FeO, ибо в мартеновской ванне находится система шлак—металл, в которой отношение концентраций закиси железа в шлаке и в металле при данных условиях есть величина постоянная.

$$\frac{C_{\text{FeO}}^{\text{шлака}}}{C_{\text{FeO}}^{\text{металла}}} = \cos nt; \quad C_{\text{FeO}}^{\text{шлака}} = C_{\text{FeO}}^{\text{металла}} \cdot \cos nt.$$

Таким образом концентрация FeO в металле будет тем менее, чем меньше концентрации FeO в шлаке, или чем крепче FeO связана в шлаке. Концентрация FeO шлака может быть уменьшена действием на нее углерода ванны. Реакция воздействия углерода ванны на закись железа шлака может быть для кислой печи написана так:



Получающийся при этом кремнезем обогащает нормальный шлак кислого мартеновского процесса (состава бисиликата железа и марганца) кремнеземом, увеличивая степень

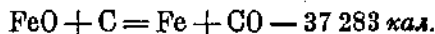
кислотности этого шлака от бисиликата до трисиликата и даже еще кислее. Бисиликат железа и марганца (авгит и родонит) содержит около 44—45% SiO_2 ; мартеновский же шлак кислых печей, идущих очень горячо, обедняется закисью железа и содержание кремнезема в нем доходит до 57% SiO_2 и выше.

Ниже приводится кислая плавка, исследованная Гадфильдом и Вильямом¹, которая иллюстрирует постепенное увеличение содержания SiO_2 в шлаке с 48,6% до 54,6%, и соответственное обеднение железом, несмотря на постоянную подкидку небольших порций руды. Количество закиси железа в шлаке находится в равновесии с количеством углерода в металле; чем больше углерода и чем выше температура ванны, тем богаче шлак кремнеземом и беднее закисью железа.

Таким образом богатство кислого шлака кремнеземом есть пирометр кислой ванны. Кончена плавка горячо — шлак богат кремнеземом; кончена она холодно — шлак приближается по составу к бисиликату, т. е. содержит около 45% SiO_2 .

Шлаки мягких плавков более богаты закисью железа, чем шлаки твердых плавков; шлаки очень марганцовистые беднее кремнеземом, чем бы следовало, ибо MnO в кислых печах почти никогда не восстанавливается в металл, и концентрируясь в шлаке, придает ему вид шлака не очень горячих операций (о чем см. ниже).

Шлаки основного мартенования точно так же, с повышением температуры ванны постепенно делаются все беднее закисью железа. Реакция, при этом происходящая, может быть изображена так:



Чем тверже металл ванны и чем выше температура, тем беднее железом получающийся шлак. В этом отношении крайнее место занимает шлак, получаемый в 1-й период при методе работы завода Hoesch (см. ниже).

Металл: C — 1,27; P — 0,3; Mn — 0,26; S — 0,106%.

Шлак: FeO — 5,13; MnO — 5,41; Al_2O_3 — 1,1; CaO — 47,72; MgO — 4,11; P_2O_5 — 25,68; S — 0,399; SiO_2 — 9,2%.

Нормальный шлак основных печей при работе на мягкий металл содержит $\Sigma(\text{FeO} + \text{MnO})$ около 20—25%, шлак горячих плавков содержит менее 20%, и шлак стыловатых плавков до 30 и даже больше процентов.

Вышеприведенная плавка зав. Hoesch кончена на мягкий металл, причем состав конечного шлака и металла был следующий.

Металл: C — 0,1; P — 0,025; Mn — 0,52; S — 0,06.

Шлак: FeO — 20,28; MnO — 8,08; Al_2O_3 — 0,55; CaO — 49,79; MgO — 5,84; P_2O_5 — 6,50; S — 0,716; SiO_2 — 10,00%.

В этой плавке $\Sigma \text{MnO} + \text{FeO} = 28,36\%$, т. е. плавка кончилась не очень горячо.

¹ «St. u. Eis.», 1902, стр. 640

В случае более горячего окончания плавки шлак, при мягком металле, получается гораздо богаче железом.

Например плавка зав. Hubertusnütte кончена так ¹.

Металл: C—0,087; Mn—0,499; P—0,067; Si—0,004; S—0,042%.

Шлак: SiO₂—20,29; FeO—9,45; MnO—9,24; P₂O₅—5,73%.

$$\text{FeO} + \text{MnO} = 18,69\%.$$

Эта плавка несомненно была горячее предыдущей.

Таким образом богатство шлаков мягких операций металлическими окислами есть пирометр основных мягких плавов.

При работе в основных печах на рельсовый металл шлак получается беднее закисью железа, чем при работе на мягкий металл. Это особенно характерно для плавов, где мастер добивался успокоения ванны перед выпуском. Примером может служить нижеследующий анализ шлака Надеждинского завода, при работе на рельсовую сталь состава:

C—0,45; Mn—0,8—1,2; Si—0,10—0,25; P—0,04—0,05%;

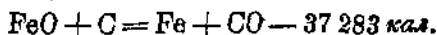
шлак имел состав:

SiO₂—28,23; Al₂O₃—4,87; CaO—43,59; MgO—10,61; Fe₂O₃—0,69;

$$\text{FeO}—4,73; \text{MnO}—4,41\%.$$

Этот чрезвычайно бедный металлическими окислами шлак [2 окисл.(FeO + MnO)=9,8%] мог получиться только при достаточно горячем ходе печи и долгом выдерживании металла как перед, так и после посадки раскислителей,—путь, которым в Надеждинском заводе совершенно правильно идут для получения спелой, здоровой стали. Однако обеднением шлаков металлическими окислами не следует чрезмерно увлекаться: при бедности шлаков закисью марганца из шлака может восстановиться фосфор, признаки чего мы увидимому в только что приведенном примере имеем, ибо фосфора могло бы быть при чистых рудах Надеждинского завода менее 0,04—0,05%.

Итак при всякой данной температуре шлак и металл в конце концов приходят к равновесию. Такое равновесие между шлаком и ванной сопровождается почти полным прекращением реакции:



Ванна «затишает». Она перестает кипеть ². Такое равновесное состояние легко нарушить и заставить ванну кипеть; для этого можно применить два метода.

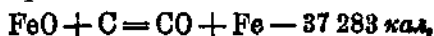
1) Поднять температуру, и равновесие между раствором углеродистого железа и раствором закиси железа в шлаке сейчас же нарушится, возбудится реакция воздействия закиси железа на

¹ «Ж. Р. М. О.», 1910, стр. 472.

² Совершенно «затахивая» не должно быть, так как ванна продолжает окисляться, хотя и очень незначительно, кислородом пламени.

углерод, продолжится процесс обеднения шлака закисью железа и по всей ванне пойдут пузыри выделяющейся окиси углерода — ванна закипит. Так как, во все время нормального хода всякой операции температура ванны непрерывно поднимается с 1200° до 1600°, то кипение ванны происходит непрерывно. Это нормальный вид поспевающей мартеновской ванны. Напротив того, совершенно необычно затихание ванны в середине плавки. Такое затихание случается, при какой-либо катастрофе, случившейся с печью. Например в генераторы попало сырое топливо, или уровень топлива в них был сильно опущен, или была какая-нибудь остановка, или провалилась часть свода, одним словом почему-нибудь печь временно перестала правильно питаться, правильно функционировать. Следствием этого явится конечно остановка в повышении температуры ванны. Шлак быстро придет в равновесие с металлом и ванна «затихнет». Это зловещий признак для каждого сталевара. Сперва ванна затихнет, потом у заслонок появятся «забережки» кристаллов железа, подобно тому как появляются «забережки» льда у стывшего озера воды. Какие при этом надо принимать меры для спасения операции, мы увидим ниже.

2) Другое средство вызвать кипение ванны — это изменить соотношение FeO , растворенного в шлаке, и углерода в ванне. Изменение соотношения можно достигнуть двумя способами: или подбросив в шлак руды, или в ванну чугуна. Как в том, так и в другом случае ванна ответит энергичным кипением. Однако это кипение никоим образом не указывает на нагревание металла ванны, как это нередко принято думать. Наоборот такое кипение понижает температуру ванны, ибо это искусственный вызов кипения, изменением концентрации реагирующих тел эндотермической реакции



тогда как нормальное кипение есть естественное следствие повышения температуры.

Повседневная практика дает нам постоянные доказательства высказанных положений. Например прибавка углеродистых раскислителей всегда сопровождается кипением ванны. Ослабление кипения ванны в то время, когда ванна нагревается, есть вернейший признак, что необходимо подбросить руды, иначе плавка без нужды очень затянется. Однако после такой прибавки руды ванна хотя и закипит очень сильно, но температура ее понизится, что необходимо учесть вперед.

Поэтому подкидку руды перед самым выпуском, на так называемую «полировку плавки» никоим образом нельзя одобрить. Ниже мы увидим, что надо поступать как раз наоборот, — под конец плавки необходимо задержать прибавку руды.

б) Восстановление закиси железа, растворенной в металле, и условия получения здоровой спелой стали. Мы видели, что в момент, когда наступит равновесие между закисью железа в шлаке

и углеродом ванны, кипение ванны затихает. Обыкновенно в середине плавки такого «затихания» не наблюдается, ибо температура ванны все время поднимается, а потому «затихание» служит зловещим признаком, что наступила остановка в нагревании ванны. Напротив того, «затихание» ванны в конце плавки при доводке металла есть явление в высшей степени желательное. Действительно, если нам удастся в конце плавки выравнять температуру шлака с металлом, т. е. получить шлак, находящийся в полном равновесии с металлом, то этим самым мы остановим непрерывное обеднение углеродом верхнего слоя металла, непосредственно соприкасающегося со шлаком. Мы дадим возможность во всей ванне установиться одинаковому содержанию примесей. Равномерность в содержании примесей вызовет равновесие в ванне между растворенной в металле закисью железа и углеродом. Обыкновенно равновесия нет, а отсутствие его весьма часто является основной причиной пузыристости и пенистости металла.

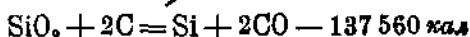
Для того чтобы добиться затихания ванны перед выпуском, нужно вести конец плавки очень горячо; очень сильно обеднить шлак закисью железа; после же добавок марганца прекратить подъем температуры, уменьшив приток газа и воздуха в печь и выдержать так некоторое время ванну. Ванна постепенно начнет затихать, реакция между шлаком и металлом начнет останавливаться. В это время полезно произвести энергичное перемешивание ванны крушками¹, а еще лучше деревянным шестом, опускаемым на самое дно ванны. Продукты сухой перегонки, дерева шеста, с силой прорываясь через толстый слой металла, его энергично перемешивают. Дав ванне возможность успокоиться, можно выпускать металл. Равновесие между шлаком и металлом и между FeO и C в самом металле достигнуто и максимальное возможное к разложению количество FeO разложено. Получен здоровый, спелый металл².

в) Восстановление в кислой печи кремния. Если процесс обеднения шлака закисью железа продолжить очень далеко, то по пути с этой реакцией возбуждаются и другие реакции горячего хода печи, а именно: восстановление Si в кислой печи и Mn в основной печи.

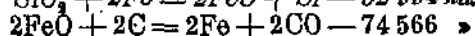
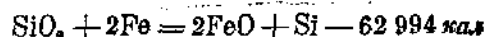
¹ Любопытно, что опускание даже железной крушки в металл и перемешивание ею металла возбуждают кипение ванны. Это кипение есть результат, во-первых, воздействия окисным, покрывающей крушку, а, во-вторых, нарушения целого ряда местных равновесий между FeO и C в различных частях металлической ванны, в зависимости от различной температуры на разных глубинах и разных участках ванны.

² Понятие о «здоровой», «спелой» стали унаследовано мартеновскими мастерами от тигельных. Как Мартен научился «варить» сталь, заведя в заводе Sireuil до мартеновской тигельную сталь, так и в России в Сормово, а затем в Путиловский завод, искусство варить сталь и понятие о «спелой», «здоровой» стали (хорошо раскисленной) принесено из Златоуста А. А. Износковым и теми плавильщиками, которых он с собой оттуда привез. Из Златоуста же привез Обухов тигельных мастеров и понятие о спелой и здоровой стали в Обуховский завод.

Восстановление кремния в кислой печи из шлака начинается, когда этот последний так обедняется закисью железа, что содержание в нем SiO_2 поднимается до пределов 51—57%.¹ При такой концентрации раствора кремневой кислоты в бисиликате, при очень горячем ходе печи, начинается восстановление кремния в металлы по реакции:



или по реакции:



137 560 кал.

Связь реакции восстановления кремния и кислотности, обедненного закисью железа шлака, видна из нижеследующей табл. XL результатов нескольких плавов, исследованных М. Вильямом и Гадфильдом.

ТАБЛИЦА XL

Металл		Шлак	
C	Si	$\Sigma \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	SiO_2
0,28	0,06	27,9	51,6
0,29	0,08	21,2	53,6
0,29	0,10	25,9	53,6
0,36	0,14	23,8	55,8
0,22	0,26	19,9	57,2

Количество восстановленного кремния тем больше, чем кислее шлак. Эта закономерность так постоянна, что количество кремния может быть предсказано сталеварами по виду шлака в печи. Дело в том, что шлак с содержанием около 51% SiO_2 жидок, шлак же с 55—57% SiO_2 густ и тянется в нити. Разница между шлаками по виду так велика, что оценивается легко совершенно неопытными людьми, сталевары же по виду шлака предсказывают количество восстановленного в металле кремния. С целью доказать справедливость этого положения М. Вильям и В. Гадфильд сделали две специальных плавки, при ведении которых задались такой программой:

1) вести плавку так, чтобы сначала получить минимум Si в металле,

2) затем повысить его содержание,

¹ Iron and Steel Inst., 1902; «St. u. Eis.», 1901, стр. 838.

3) и наконец вторично понизить перед разливкой.

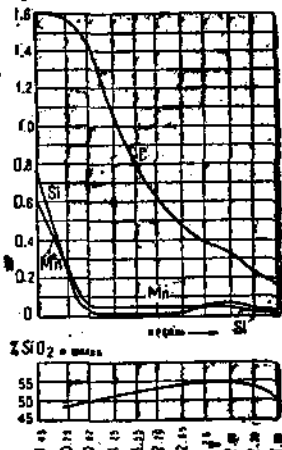
Приводимая плавка вполне удовлетворила этому заданию, как видно из табл. XLI¹.

Результаты этой же плавки представлены графически на диаграмме. Здесь мы видим удивительную согласованность кривых содержания кремния в металле и кремнезема в шлаке.

Во время этой плавки Вильяму и Гадфильду удалось опустить содержание Si до 0,016%, вновь поднять до 0,066%, и опять опустить до 0,032%. Конечно, если бы перед выпуском не прибавлялось руды, т. е. плавка искусственно не ступилась бы, содержание кремния было бы гораздо больше.

Гадфильду и Вильяму возразили, что печь их работала чрезмерно горячо, и случай, приводимый ими, исключительный. В ответ они сделали обыкновенную плавку, и в тот момент, когда кремний только что выгорел, т. е. температура ванны не была чрезмерно высокой, в шлак было прибавлено толченого динаса и таким образом содержание SiO_2 в шлаке было доведено до 55,64%. Кремний начал медленно восстанавливаться в металл.

Восстановление кремния в металл в кислой печи — явление, известное очень давно. В первой построенной в России А. А. Ианосковым в 1870 году мартеповской печи отливали стальные снаряды, металлы которых

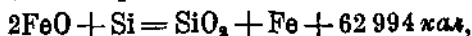


Фиг. 33. Диаграмма мартеповского процесса.

C — 0,8—0,95%,
Mn — 0,2—0,35%,
Si — до 0,2%,

без прибавления в ванну сплавов, содержавших кремний². Восстановление кремния также обычно при приготовлении кислой стали и в Обуховском заводе.

Непременным условием такой работы является очень горячо работающая печь, ибо реакция восстановления кремния эндотермична; обратная же реакция восстановившегося кремния, с непрерывно получающимся вследствие окисления ванны пламенем, закисью железа, экзотермична:



а потому, если бы в холодной ванне даже и восстановился кремний, он тотчас же был бы окислен закисью железа. Другим усло-

¹ «St. u. Eis.» 1902, стр. 640.

² Н. И. Кузнецов, Двадцатипятилетие введения мартеповского производства в России, стр. 67.

Таблица XIII.
Специальная яма, произведенная Вильмом и Габриэлем.

Время	Металлы			Подсадка	Вид шлака	III ряд		
	C	Si	Mn			FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
9 ч. 45 м.	1,60	0,80	0,64	расплавленная руда	—	—	—	—
10 » 25 »	1,58	0,28	0,27	руда	жидкий	22,1	2,5	48,6
10 » 52 »	1,47	0,028	0,064	—	дополнено жидкий	—	—	—
11 » 25 »	1,08	0,017	0,052	руда	жидкий	—	—	—
11 » 55 »	0,92	0,016	0,051	»	»	—	—	—
12 » 20 »	0,64	0,017	0,053	»	очень жидкий	20,5	2,1	53,0
12 » 55 »	0,47	0,035	0,059	—	густоватый	—	—	—
1 » 25 »	0,39	0,056	0,065	—	густой	—	—	—
2 » 00 »	0,33	0,058	0,071	—	очень густой	18,1	0,6	54,6
2 » 05 »	—	—	—	руда	—	—	—	—
2 » 30 »	0,24	0,032	0,056	»	доливается жидко	—	—	—
2 » 45 »	—	—	—	»	—	—	—	—
3 » 00 »	0,19	0,032	0,055	—	жидковатый	23,0	0,3	51,6

¹ Показано в центнерах (50,8 кг) заброшенной руды.

нием является бедность шлака окислами железа и богатство кремнеземом, растворенным в бисиликате железа и марганца.

г) Восстановление марганца в кислой печи. Реакция восстановления марганца в кислой печи почти никогда не имеет места в более или менее значительных количествах.

Бринель приводит плавку (табл. XLII) одного из шведских заводов¹, где марганец восстанавливался наряду с кремнием, но, к сожалению, не приводит анализа, вероятно, очень марганцовистого шлака.

ТАБЛИЦА XLII.

Плавка, исследованная Бринелем.

Время от начала обезуглероживания, часов	Содержание в ‰			Примечание
	C	Si	Mn	
1	2,20	0,611	0,36	Прибавлено 200 кг руды Температура повышалась до конца операции с целью получения безугристых слитков, что вполне удалось.
2	2,30	0,369	0,22	
3	2,30	0,187	0,16	
4	2,20	0,023	0,06	
5	1,80	0,028	0,07	
6	1,35	0,061	0,08	
7	1,00	0,187	0,12	
8	0,85	0,294	0,14	
9	0,72	0,383	0,18	

Других анализов, указывающих на одновременное восстановление в кислой печи и кремния и марганца мною встречено не было. В анализах Вильяма и Гадфильда это возрастание Mn не выходит из пределов ошибки анализа. Почему марганец не восстанавливается обыкновенно в кислой печи? Ответ довольно прост: он связан с кремнеземом в бисиликат-родонит; концентрация свободной MnO в шлаке равна нулю, а эндотермичность реакции восстановления Mn из бисиликата больше, чем эндотермичность реакции восстановления свободного кремнезема:

$MnOSi_2 + C = Mn + CO + SiO_2 - 69\,055 \text{ кал, или на } 1 \text{ кг } O_2 - 4\,316 \text{ кал.}$

$SiO_2 + 2C = Si + 2CO - 137\,560 \text{ кал, или на } 1 \text{ кг } O_2 - 4\,299 \text{ кал.}$

Разница в термичности небольшая, но зато концентрация SiO_2 в кислых шлаках велика, вот почему прежде восстанавливается кремний и только в случае исключительно большой концентрации в шлаке $MnO \cdot SiO_2$ будет отчасти восстановлен Mn, что вероятно и имело место в плавке, приводимой Бринелем.

д) Восстановление марганца из шлака основной печи и е) восстановление фосфора в основной печи. Если печь идет

¹ «*Met. u. Eis.*» 1903, стр. 48.

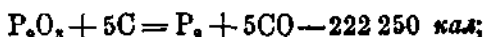
горячо, то, как мы видели выше, из шлака восстанавливается железо. Когда шлак обеднится железом, то следующим элементом для восстановления в основной печи является марганец. Почему не кремний и не фосфор? Ответ совершенно ясен. Если написать все реакции восстановления для основной печи, то мы получим нижеследующую таблицу:

ТАБЛИЦА XLIII.

Реакции восстановления в основной печи

Р е а к ц и и	На 1 кг O ₂
$\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO} - 37\,283 \text{ кал.}$	- 2 330 кал
$\text{MnO} + \text{C} = \text{Mn} + \text{CO} - 61\,330 \text{ кал.}$	- 3 833 »
$(\text{CaO})_2 \text{SiO}_2 + 2\text{C} = 2\text{CaO} + 2\text{CO} + \text{Si} - 160\,600 \text{ кал.}$	- 5 019 »
$(\text{CaO})_4 \text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{C} = 4\text{CaO} + \text{P}_2 + 5\text{CO} - 382\,950 \text{ кал.}$	- 4 787 »

из которой совершенно ясно, почему прежде всего восстанавливается из шлака железо; когда его концентрация в шлаке будет уменьшена, начинает восстанавливаться марганец. Фосфор, практически говоря, не восстанавливается из $(\text{CaO})_4 \text{P}_2\text{O}_5$. Но если он не связан с известью и находится в виде железной соли или свободного ангидрида, то восстановление его идет очень легко по реакции ¹:



на 1 кг O₂: - 2 778 кал.

и тогда фосфор начинает восстанавливаться раньше марганца.

Эта совершенно различная восстановимость фосфорного ангидрида в зависимости от того, связан ли он с известью или не связан, имеет громадное значение в вопросе об очистке металла от фосфора и необходимости спуска шлаков в основном мартеновании. Этот вопрос будет рассмотрен в отдельной главе, теперь же я только укажу, что действительно в тех случаях, когда P_2O_5 не связан с известью, он восстанавливается раньше марганца, как оно и должно быть. Не связанным P_2O_5 следует признать тогда, когда $\Sigma(\text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2)$ в шлаке более 34% (см. ниже). Приведем следующий пример.

Имеем плавку по способу Тиль-Бертраана ². В печь поступил жидкий доменный чугун, к которому подсаживали руду и известь. Из табл. XLIV видно, как шла плавка.

¹ Весьма вероятно, что реакцию восстановления фосфорного ангидрида можно написать так:

$$\text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{Fe} = \text{P}_2 + 5\text{FeO} - 35\,835 \text{ кал или на 1 кг O}_2 \text{ всего} - 448 \text{ кал.}$$

² «St. u. Eis», 1903, стр. 36.

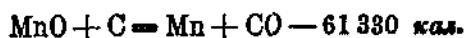
ТАБЛИЦА XLIV.

Плавка Тиль-Бертрана.

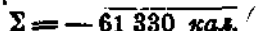
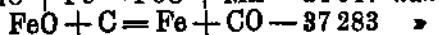
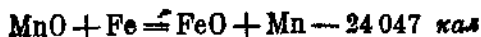
Время	В печь поступило	Содержание в процентах								
		Металл					Шлак			
		C	Mn	Si	S	P	Fe	SiO ₂	P ₂ O ₅	ΣSiO ₂ + P ₂ O ₅
10 ч. 00 м.	Дом. чугун	3,48	0,39	1,29	0,025	1,23	—	—	—	—
10 » 40 »	Руда, известь	3,65	0,21	0,59	0,02	1,04	—	—	—	—
11 » 00 »	»	3,50	0,20	0,31	0,02	0,09	13,00	26,00	10,37	36,37
11 » 20 »	Руда	3,60	0,05	0,02	0,02	0,32	10,00	21,00	14,63	35,63
11 » 40 »	»	3,40	0,05	0,01	0,02	0,092	14,15	18,00	16,04	34,04
12 » 00 »	»	2,90	0,05	0,01	0,02	0,125	7,20	21,00	16,94	37,94
12 » 08 »	выпуск из 1-ой печи	2,70	0,06	0,01	0,02	0,174	6,00	24,33	15,83	40,16

В шлаке этой плавки Σ (SiO₂ + P₂O₅) была все время более 34%, следовательно часть фосфорного ангидрида была не связана с CaO, а потому при подъеме температуры после последней подсадки руды (11 ч. 40 м.) началось обеднение шлака железом, а вслед за тем начал восстанавливаться в металл фосфор, и содержание его поднялось с 0,092% до 0,174%, тогда как содержание марганца увеличилось только с 0,05% до 0,06%. Но богатство этого шлака кислотами исключительное. Обыкновенно Σ (SiO₂ + P₂O₅) бывает менее 25%; весь фосфорный ангидрид связан с известью, и тогда, вслед за восстановлением из шлака железа, начинается восстановление марганца.

Анализ, доказывающих восстановление марганца в основной мартеновской печи, чрезвычайно много. Можно сказать просто, что во всякой протекшей нормально горячо мартеновской плавке можно наблюдать увеличение содержания марганца под конец плавки. Обыкновенно эту реакцию пишут так:



Хотя более вероятно:



Для иллюстрации восстановления марганца можно привести плавку Юрьевского завода (табл. XLV)¹.

¹ «Ж. Р. М. О.», 1910, стр. 477.

ТАБЛИЦА XLV.

Плавка Юрьевского завода.

Время взятия пробы	С о д е р ж а н и е в п р о ц е н т а х												
	М е т а л л					Ш л а к							
	C	P	Mn	Si	S	FeO	MnO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	S	SiO ₂
7 ч. 40 м.	4,44	0,08	2,28	0,88	0,03	—	—	—	—	—	—	—	—
8 » 00 »	4,28	0,08	2,39	0,84	0,03	—	—	—	—	—	—	—	—
8 » 30 »	2,04	0,03	0,11	следы	0,02	33,28	17,03	5,61	20,50	2,59	1,15	0,38	19,52
9 » 00 »	—	0,03	0,17	»	0,01	24,89	16,24	10,00	23,00	3,09	1,31	0,33	21,52
9 » 30 »	—	0,02	0,19	»	0,02	20,07	16,34	9,09	27,60	3,53	1,21	0,27	22,44
10 » 00 »	0,95	0,02	0,21	»	0,02	20,87	15,32	5,86	31,35	3,81	1,15	0,49	21,52
10 » 30 »	0,56	0,03	0,25	»	0,03	17,88	15,26	4,80	33,41	5,98	1,01	0,38	21,68
11 » 00 »	0,23	0,02	0,28	»	0,02	14,62	13,58	5,69	36,50	7,49	0,92	0,27	21,50
11 » 30 »	0,08	0,04	0,58	»	0,04	10,76	15,05	6,27	37,52	8,43	0,73	0,23	20,80

Примеров восстановления марганца так много, что я ограничиваюсь этим.

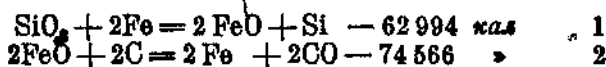
1) Получение перегретой нездоровой стали. Казалось бы, раз мы достигли в мартеновской печи не только энергичного восстановления FeO из шлака, но в кислой, как продукт восстановления, получили Si , в основной Mn , то о краснотомкости и пузыристости стали, вследствие содержания в металле FeO , и говорить не приходится. Конечно закись, растворенную в металле, легче восстановить, чем кремний или марганец.

Однако практика показывает, что если чрезмерно перегревать сталь, добиться чрезмерного восстановления Si и Mn , то можно получить нездоровую, краснотомкую и пузыристую сталь, содержащую восстановленную в печи Si и Mn .

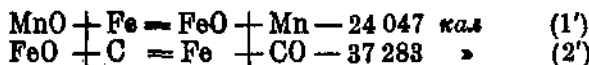
Указание на это мы найдем в цитированном выше докладе М. Вильяма и Гатфильда; то же говорит практика б. Обуховского завода, получавшего неоднократно нездоровую сталь не только в кислой мартеновской, но и в кислой электрической печи.

Это совершенно неожиданное явление можно объяснить следующим образом.

По закону действующих масс реакции восстановления, кремния и марганца, должны идти в двух фазах:



и



В случае относительно большой концентрации SiO_2 , или MnO в шлаке и малой концентрации углерода в металле, 1-е фазы могут идти быстрее, а тогда будет накапливаться в ванне FeO , и в результате получится нездоровая пузыристая сталь.

Таким образом легко объяснить, почему б. Обуховский завод, да и другие потребители кислой стали, боятся избытка кремния, восстановленного в мартеновской печи. Обуховский завод допускает содержание восстановленного кремния в пущечной стали только до 0,08—0,1%. Конечно, вреден не сам кремний, не его количество, а скорость его восстановления, опережающая раскисление ванны углеродом и обогащающая ее закисью железа. Подсадка небольшого количества руды или окалины, при условии дать ванне прокипеть и успокоиться перед выпуском, а лучше сбавка газа в печь и легкое подстуживание металла в печи исправляют металл от недостатков слишком высокой температуры конца процесса.

Кроме того выгодно связать свободный кремнезем кислых шлаков с другим основанием, а не с FeO . Понижение концентрации SiO_2 замедлит реакцию (1), не влияя на реакцию (2). Этим можно объяснить смысл прибавки огнеупорного шамотового порошка в Мотовилихе или магнезита в тигельной плавке.

Обыкновенно же, в правильно ведомых процессах, доводят до конца период обеднения шлака закисью железа, захватывая иногда самое начало восстановления Si и Mn. Этому моменту плавки соответствует наиболее свободный от закиси железа, наиболее здоровый мартеновский металл.

Раскисление стали добавкой раскислителей

Из вышесказанного ясно, что продуктом мартеновской плавки может быть металл различной степени окисленности.

Может получиться:

1) Металл стылый, сопровождаемый богатым закисью железа шлаком. Богатые железом шлаки обильно снабжают ванну закисью железа (согласно стр. 163), а температура получения этого металла не так высока, чтобы оставшийся в ванне углерод мог бы понизить содержание закиси железа в ванне до степени ее безвредности.

2) Металл нормальной температуры, сопровождаемый бедными закисью железа шлаками, которые передают ванне мало кислорода; температура ванны так высока, что обеспечивает почти полное разложение закиси железа в металле углеродом ванны и гарантирует почти совершенно здоровый, естественно раскисленный металл.

3) Металл сильно перегретый, сопровождаемый шлаками очень бедными металлическими окислами, содержащий восстановленные в печи кремний и марганец, наряду с закисью железа. Чрезмерно высокая температура металла препятствует разложению закиси железа, за счет восстановленных Si и Mn, и металл оказывается пузыристым в изложницах.

Условия реакции раскисления металла этих трех типов существенно различны. Очевидно легче всего окончательное раскисление стали нормальной температуры. Некоторое повышение концентрации Si, Mn или Al достаточно для получения совершенно покойной беспузыристой стали. Гораздо труднее раскисление стывшей стали. Низкая ее температура, повидимому, уменьшает скорость реакций разложения закиси железа; стывлость же ее не допускает возможности увеличить время раскисления, когда оно ведется в ковше. Напротив того, раскисление такой стали в печи может быть осуществлено с большим успехом, и хороший мастер всегда сумеет ее раскислить. Введение значительного количества раскислителей и выдерживание стали в печи, чтобы дать время раскислителям прореагировать на закись железа, имеет своим последствием получение спокойного металла.

Однако отсутствие ясных указаний, что металл достаточно раскислен, и боязнь, что сталь низкой температуры может затруднить разливку, заставляют предпочитать другой способ работы, а именно: вторичное обогащение стывшей ванны углеродом, кремнием и марганцем подсадкой обыкновенного кремни-

стого или зеркального чугуна, и вторичную доводку металла, во время которой печь успевает довести металл до степени нормальной горячности. Операция вторичной доводки удается тем легче, чем горячее работает печь; при печах, работающих негорячо, вторичная доводка удается довольно плохо, и раз «заквашенная» ванна с трудом исправляется.

Чрезмерно горячая, неадорная сталь представляет явление сравнительно редкое в мартеновском деле и может быть только продуктом неосведомленности мастера, ибо получается она при чрезмерном подъеме температуры печи, что всегда сопряжено с риском сжечь печь. Очевидно, что такая сталь не может быть раскислена Si, Mn и Al, ранее чем она остынет, ибо, благодаря высокой температуре, в ней легко уживаются все эти примеси без взаимодействия с закисью железа.

Любопытный пример отказа со стороны Si раскислить сталь дает Мюллер (табл. XLVI)¹. В металл прибавляли FeSi состава:

C—1,6; Si—9,86; Mn—2,05%.

ТАБЛИЦА XLVI

	C	Si	Mn
Металл перед прибавкой FeSi	0,033	0,003	0,140
» после прибавки по подсчету	0,092	0,358	0,217
» » » анализу	0,062	0,238	0,186
Выгорело	0,030	0,120	0,031

В результате сталь была так пузыриста, что через 7 минут по отливке можно было собирать газы состава:

CO—32,6; CO₂—5,9; H₂—54,0; N₂—7,5%.

Очевидно Мюллер в данном случае имел дело с очень горячей и очень окисленной сталью.

Если бы этой стали дать время выстояться, то она успела бы остыть, и тогда Si раскислил бы ее совершенно. В изложницах же выстояться она не имела возможности.

Раз причина плохого качества стали ясна для мастера, то очевидно нет никакой трудности избежать получения такой стали; если же она получилась, то остуживанием ее перед выпуском можно вызвать в ней реакции раскисления ее кремнием, марганцем и алюминием и сделать ее здоровой.

Итак в реакциях раскисления мартеновской ванны мы видим те же явления, как и в ванне бессемеровской. Разница в том,

¹ «St. u. Esm.», 1884, стр. 71.

что в мартеновской печи мы не стеснены временем, и если печь работает хорошо, то мы имеем все средства вызвать в металле реакции раскисления и получить здоровую сталь. Получение здоровой стали есть дело искусства сталевара, который может выпустить сталь «спелую» — хорошо раскисленную и «неприваренную», «сырую», «нездоровую», «дурную» — нераскисленную сталь.

Эта возможность выгодно отличает мартеновский процесс от бессемерования и томасирования. При продувке чугуна в конверторе можно получить прекрасную, здоровую сталь, но для этого нужно до момента продувки создать уже все необходимые условия. Во время самой продувки поправить операцию почти невозможно. Она так кратковременна, что изменить ее ход весьма трудно, и все меры, принимаемые для этого, не успевают повлиять на качество металла. Единственный способ управления продувкой, это подготовить операцию «погорячее», чем нужно, и своевременной подкидкой холодных концов довести ванну до желаемой нормальной температуры, неперменного условия получения здоровой стали.

В мартеновской печи не то. Самая неудачная операция может быть спасена, если печь работает достаточно горячо. Сталевар имеет время исправить все сделанные ошибки и направить плавку по верному пути получения здоровой стали.

В заводах очень часто злоупотребляют этой возможностью и смотрят на мартеновскую печь, как на свалочное место, куда можно завалить какой угодно железный материал и получить прекрасный металл. Шихты не составляют, а завалку делают из того, что подвезут. Подали чугун белый, заваливают белый; подвезли спелистый, горелый, подвезли много скрапа или мало — все идет без разбора в печь. Каждая плавка имеет свою шихту, свой метод работы, свою продолжительность. При такой организации дела надо иметь выдающееся искусство плавильщика, чтобы получить хороший металл, так как признаки холодного и горячего хода и степени мягкости металла не отличаются ясностью, но тем не менее и при таких, казалось бы, невозможных условиях хороший сталевар может справиться со своей задачей.

Нормальная работа мартеновской печи конечно организуется не так. Принимаются все меры, чтобы материалы, руда, флюс, горючее, все условия управления печью были бы одинаковы и плавки шли одна за другой, без малейших перемен; только при таком ведении работы легко могут быть уловлены тонкие признаки нормального хода плавки, дающего натуральную здоровую сталь, и с задачей получения хорошей стали справляются и средние мастера.

В дополнение ко всему этому надо сказать несколько слов о методе самого раскисления.

Раскисление ведется в печи, в ковше и в изложнях. Раскисление в печи ведется с выдержкой и без выдержки. Выдержка бывает различная, от одной минуты до 45 минут.

Чего держаться? Как работать? Вот вопросы, в которых надо дать себе ясный отчет, ибо практика заводов очень различна.

Раскисление углеродистыми добавками, делая металл более углеродистым, понижает температуру его плавления и тем сообщает ванне «термический удар», нарушающий равновесие между FeO и C , Mn , Si и P в металле и шлаке. То же нарушение равновесия происходит вследствие внезапно изменившихся концентраций примесей. Выведенная из равновесия ванна закипает. В ней начинается целый ряд перекрестных реакций как в самом металле, так и в шлаке. Все эти реакции имеют конечной целью уменьшение количества FeO в металле.

Поэтому выдержка металла в печи всегда полезна, а в некоторых случаях и совершенно необходима.

Если мы выпустим металл до того момента, когда наступит равновесие или самое раскисление поведем в ковше, то в ванну с незаконченными реакциями мы введем новый фактор — чрезвычайно быстрое охлаждение — и сократим время реакций.

Может ли быть полезен такой фактор? Резкое охлаждение полезно для чрезмерно горячей ванны. Сокращение времени реакций для установления всякого равновесия вредно. Для ванны со средней температурой или холодной остуживание и сокращение времени хода реакции — безусловно вредно.

Таким образом раскисление без выдержки или раскисление в ковше, имеет своим следствием всегда повышенное содержание закиси железа, с которой борются, вводя избыток раскислителей. Однако и раскислители, брошенные в ковш, не успевают хорошо смешаться со сталью и в ней распределяться, что конечно отзывается на ее качествах. Крупные ошибки делаются в заводах при прибавлении в желоб, ковш и изложни богатого кремнием чугуна. Диаграмма плавкости бинарной системы Fe-Si указывает на весьма различную температуру плавления различных сплавов Fe и Si : сплав Fe_3Si плавится при 1240° ; сплав состава FeSi — при 1450° ; эвтектика $\text{FeSi} + \text{Si}$ — при 1250° и чистый кремний при 1440° . Мастера, не справляясь с диаграммой плавкости, прибавляют тугоплавкие сплавы, так же, как легкоплавкие, и получают иногда слишком позднее расплавление прибавленных сплавов кремния и бесполезную их трату. Ввиду этого в заводах очень часто прибавляют сплавы кремния в виде измолотой в крупу массы.

В общем с раскислением не следует торопиться. Бояться, что раскислители выгорят, нечего. Раскислители с тем и прибавляются, чтобы они выгорали, ибо в конце концов всем нужна хорошо раскисленная сталь, десятые же доли процента марганца или кремния никому не нужны. Для специальных целей есть специальная сталь.

Вопрос о количестве раскислителей, которое необходимо для получения спокойной хорошо разливающейся стали, будет рассмотрен в главе о разливке; теперь же надо сказать несколько слов об угаре раскислителей, вводимых в металл. Явление рас-

окисления стали в конвертере и мартеновской печи совершенно одинаковы, а потому все, что было сказано относительно раскисления продутого металла, полностью надо повторить и относительно стали, полученной на подду. Отличие заключается в следующем: в мартеновской печи мы не стеснены временем и можем управлять температурой. В мартеновской печи нам предоставлена возможность: 1) затянуть раскисление, 2) нагреть металл и 3) остудить металл. Этих трех возможностей в конвертере нет. Поставим вопрос так: насколько времени можно затянуть раскисление? Тут нам может помочь вычисленная нами окислительная способность ванны. При высокой температуре конца плавки и бедности шлаков окислами металлов, можно считать, что ванна поглощает не более 0,4% O_2 в час, а следовательно, чтобы продержаться ванну один час без изменения ее состава, надо будет ввести марганца:

$$0,4 \cdot \frac{55}{16} = 1,4\% \text{ Mn}$$

или углерода:

$$0,4 \cdot \frac{12}{16} = 0,3\% \text{ C.}$$

В 15—20 минут выдерживания ванны выгорит 0,35—0,45% Mn, если будет гореть только марганец, и 0,075—0,1% C, если будет гореть только углерод.

Из сказанного ясно, что нет никаких оснований проявлять особую торопливость в выпуске стали после добавок FeMn и FeSi.

Раскислители выгорают совсем не так быстро, как это обыкновенно думают и, введя лишние 0,3% Mn, можно совершенно спокойно выдерживать ванну 15 минут.

Что касается вопроса, какой раскислитель горит прежде и сколько горит, то угар раскислителей подчиняется всецело закону подвижного равновесия. В холодной ванне горят Al, Si, Mn, в очень горячей — преимущественно углерод, как мы это видели в бессемеровании; поэтому рецепты, даваемые многими металлургами и практиками, имеют весьма мало цены, на что они и сами указывают.

Совинский дает угар раскислителей в кислой ванне:

$$\begin{array}{lll} \text{для Si} & - 60-80\% & \text{введенного в ванну} \\ \text{» Mn} & - 40-60\% & \text{» » »} \\ \text{» C} & - 50\% & \text{» » »} \end{array}$$

при этом оговаривается, что цифры эти меняются в очень широких пределах.

Для раскислителей мягкой основной стали он дает:

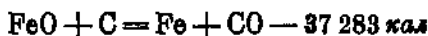
$$\begin{array}{lll} \text{для C} & - 10-20\% \\ \text{» Mn} & - 30-40\% \\ \text{» Si} & - 100\% \end{array}$$

Эти цифры конечно широко меняются в зависимости от того, как будет проведена операция раскисления.

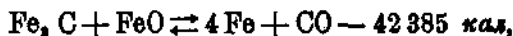
Так например в шведских плавках, исследованных Кал-лигтом¹ угар раскислителей был: Si—10%, Mn—15—30%; причем кислорода в ванне было 0,060%—0,065%.

На стр. 190 указано, что в ванне нормальной температуры углерод обеспечивает почти полное разложение закиси железа, но совершенного раскисления ванны при помощи углерода не достигается.

Из рассмотрения реакции воздействия углерода можно бы сделать нижеследующий вывод: так как реакция

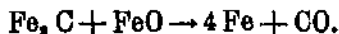


эндотермична, то для полного раскисления углеродистой ванны казалось бы достаточно только поднять температуру ванны, и тогда металл должен получиться здоровый и совершенно раскисленный. Такой метод раскисления был бы особенно удобно приложим к электроплавке, где имеются все средства для быстрого подогрева ванны. Практика не оправдывает этих ожиданий. Очень горячая, твердая плавка будет пузыристой, т. е. плохо раскисленной, если мы не прибавим к ней Al, Si и Mn, или других раскислителей и не остудим ее перед выпуском, чтобы облегчить Al, Si и Mn реакции воздействия на закис железа. Без прибавок обойтись нельзя. Доклад А. А. Байкова в Р.М.О. в 1914 г. и статья Гейке² дают полную возможность разобраться в этом кажущемся противоречии практики с нашими основными положениями. Эндотермическая реакция:



ввиду растворимости CO в железе, несмотря на высокую температуру ванны, не идет до конца в направлении верхней стрелки и не дает вполне раскисленного металла. Если бы CO не растворялось в ванне, то конечно в горячей ванне углерод был бы лучшим раскислителем. При этом необходимо указать, что ванна является всегда пересыщенной относительно растворенной в ней CO, как всякий раствор, в котором идут реакции, выделяющие газообразные продукты (см. главу о разливке стали).

Но чем больше будет находиться в растворе CO, тем скорее остановится реакция:



А так как отношение концентраций:

$$\frac{C_{\text{Fe}_3\text{C}} \cdot C_{\text{FeO}}}{C_{\text{CO}}} = \text{const.},$$

¹ «Ж. Р. М. О.», 1916, II, 87.

² «St. u. Eis.», 1914, стр. 433—439 и «Ж. Р. М. О.», 1914, стр. 121.

то в ванне останется сравнительно много закиси железа и ванна углеродом нацело никогда не раскислится.

Окончательное раскисление возможно только такими раскислителями, окислы которых не растворимы в железе, таковы — кремний и алюминий. Что касается MnO , то, повидимому, подобно FeO , она в железе несколько растворима, а потому Mn , как и углерод, не может совершенно раскислить металл. Беспыри-стость слитков достигается всегда присадкой сплавов Si или Al .

Однако при этом необходимо, чтобы температурные условия были подходящи. Сталь очень горячая будет пузыриста даже в случае значительной прибавки $FeSi$.

Определение температуры стали, полученной в мартеновской печи задача весьма трудная, ибо вид стали зависит еще и от степени ее раскисленности. Сталь, богатая FeO , густа даже при весьма высокой температуре. Напротив того, хорошо раскислен-ная сталь кажется горячее, чем есть на самом деле. Этим и объясняется, то большое количество рецептов, служащих для определения температуры и состава стали, которое можно встре-тить на заводах.

Вот некоторые из них:

Горячая и хорошо раскисленная сталь ведет себя в изложнице, как ртуть, и имеет выпуклый мениск; по остывании холодная плохо-раскисленная сталь «марает» изложницу для пробы, пузы-рится и дает вогнутый мениск.

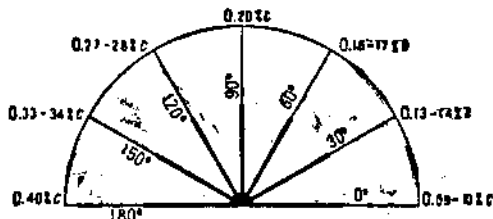
Стылая сталь не объедает железной мешалки, марает ложку, и при выливании на пол не дает впечатления полной подвиж-ности и жидкости.

Горячий металл, будучи вылит на железный пол, дает блин, прилипающий к полу; прилипшее место быстро темнеет, тогда как остальная часть темнеет значительно позже. При холодном металле блин не прилипает и темнеет с одинаковой скоростью во всех частях.

Вид искр может служить хорошим признаком для приближи-тельного определения содержания углерода. Искры, разлетаю-щиеся на воздухе, указы-вают на содержание углеро-да более 0,40%. Если же искры достигают пола, то по углу отражения можно судить о сравнительном со-держании углерода в ме-талле: чем меньше этот угол, тем мягче металл.

В Луганском заводе для суждения о содержании углерода берут пробу до присадки рас-кис лителей выковывают из нее кружок диаметром 120 мм и тол-щиной 5—7 мм и закалывают его в воде при 15°.

Кружок ломается при сгибании и, смотря по углу сгиба, опре-деляют согласно диаграмме (фиг. 34) содержание углерода.



Фиг. 34. Проба металла Луганского завода.

В Воткинском заводе испытывается подобная же лепешка, и по содержанию углерода судят по следующим признакам.

1. Лепешка разлетается при ударе молотка	— 0,7—1% С.
2. » » » » молота	— 0,6% С.
3. Лепешка начинает гнуться	0,5% С.
4. Появляется в изломе волокно	0,4% С.
5. Сгибается до 60—70°	0,3% С.
6. Сгибается пополам с большой трещиной	0,2% С.
7. Пополам с небольшой трещиной — надрывом	0,16—0,18% С.
8. » без трещины	0,13—0,16% С.
9. Вчетверо без трещины	0,08—0,12% С.

Для определения степени раскисления ванны FeMn, делают пробу на краснотомкость, указывающую на присутствие в металле FeO. В Макеевском заводе из пробы выковывается брусок 20×20 мм сечения. Брусок надсекается до половины и сгибается в состоянии красного каления. Если FeMn было прибавлено мало, проба разламывается или дает в горячем состоянии трещину.

Очищение металла от фосфора

Мы уже видели, что для перехода фосфора в шлак необходимо присутствие достаточного количества извести в шлаке для образования основной фосфорно-кальциевой соли $(\text{CaO})_2\text{P}_2\text{O}_5$. Если извести недостаточно, P_2O_5 чрезвычайно легко восстанавливается в металл (стр. 196).

Крепкая связь между P_2O_5 и CaO удерживает фосфор в шлаке в тех случаях, когда этого нельзя было бы даже предвидеть. Примеры удивительно полной очистки металла дает нам процесс Тиль-Вертрана¹. Например мы встречаем у него анализы такой ванны:

металл: C—2,65; Mn—0,058; Si—0,04; P—0,043%,
шлак: Fe—15,49; SiO₂—13,66; P₂O₅—20,90%.

ИЛИ ТАКОЙ ВАННЫ:

металл: C—0,22; Mn—0,13; P—0,01%
шлак: Fe—15,00; SiO₂—12,30; P₂O₅—10,53%.

или еще пример:

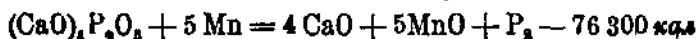
металл: С—1,00; Мп—0,05; Р—0,022%,
шлак: Fe—11,0; SiO₂—13,33; P₂O₅—14,4%.

Все это примеры удивительно высокой степени очистки металла от фосфора, объясняемые прочностью соли $(\text{CaO})_3\text{P}_2\text{O}_5$. Эти примеры дают мне смелость утверждать, что если в шлаке имеется достаточно извести, то фосфор из шлака в металл не воз-

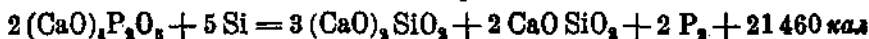
¹ «Ст. у. Ел.» 1908, стр. 40.

вращается, поэтому в спуске фосфористых шлаков нет никакой необходимости. Чистый металл может быть получен и при работе без спуска шлаков. Объясняется это очень просто громадным термическим интервалом между теплотой, которую необходимо затратить для восстановления марганца в одном случае (стр. 196) и фосфора из $(\text{CaO})_4\text{P}_2\text{O}_5$ в другом. На единицу кислорода для марганца имеем — 3833 кал, для фосфора — 4787 кал. Эта разность обеспечивает разновременность восстановления марганца и фосфора. Для получения здорового металла нам достаточно довести ванну до начала восстановления марганца.

Некоторое восстановление фосфора наблюдается обыкновенно при раскислении металла. Происходит это вследствие весьма плохого способа раскисления, принятого в заводах. С целью раскисления в ванну кидают куски FeMn и FeSi , которые плавают в шлаке, плавятся и вступают в реакции со шлаком. Тут открываются, благодаря громадным концентрациям, возможности восстановления фосфора за счет Mn и Si до реакций:



или на 1 кг O_2 — 954 кал;



или на 1 кг O_2 + 134 кал.

Восстановление фосфора за счет прибавляемых раскислителей ошибочно принимается сталеварами за восстановление фосфора из шлака углеродом ванны, во время кипячения, и заставляет их думать, что для получения свободного от фосфора металла, необходимо спускать фосфористый шлак и промывать ванну образованием нового чистого шлака. Необходимо одно: при сильно фосфористых шлаках работать на расплавленных раскислителях. Это вместе с тем дает такую громадную в них экономию, что вполне оправдывает расход на расплавление их в электрических печах¹.

Вопрос о спуске шлака имеет большое экономическое значение для заводов, расположенных далеко от рудников и не имеющих доменных печей. Это угар 4—5%, железа ванны, что при ценах на чугун в Ленинграде например составляет 2 р. — 2 р. 50 к. на тонну металла. Между тем заводы этого района работали всегда со спуском шлака.

Расчет шлака основного мартенования должен обеспечивать образование известковых солей кремневой и фосфорной кислоты.



$\downarrow \qquad \downarrow \qquad \qquad \downarrow \qquad \downarrow$
 61,2%, 38,8%, 65%, 35%.

¹ В заводе Friedenshütte для этой цели установлена печь Нутцгуса.

Мы уже видели, что в составе мартеновского шлака около 20—25% металлических окислов ($\text{FeO} + \text{MnO}$); если принять в расчет, что в шлаке имеется некоторое количество Al_2O_3 и MgO (из руды, доменного шлака и из наварки пода), то количество $(\text{CaO}), \text{P}_2\text{O}_5, (\text{CaO}), \text{SiO}_2$ и избытка CaO будет примерно около 76%, а извести должно быть не менее:

$$61,2 \cdot 0,7 = \approx 43\% \text{ или } 65 \cdot 0,7 = \approx 45\%.$$

В шлаках, в которых количество извести менее указанного, SiO_2 и P_2O_5 могут оказаться связанными не с известью, а с другими основаниями и при том менее прочно.

Таким образом мы совершенно логично подходим к нижеследующему анализу нормального мартеновского шлака:

$\text{FeO} + \text{MnO}$ — около 25%.

$\text{CaO} + \text{MgO}$ — около 50%.

$\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ — около 25%.

Обыкновенно металлических окислов в мало марганцовистых шихтах меньше 25%¹; при шихтах весьма марганцовистых эта сумма может дойти до 30% и выше. То же случается, если плавка кончена холодно. Действительность совершенно подтверждает этот теоретический вывод, который можно резюмировать так: основной шлак является дефосфорирующим при условии содержания $\Sigma (\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5)$ не более 25%. Все основные мартеновские печи всего мира работают на таких шлаках или близких им по составу.

В доказательство этого положения профессором М. А. Павловым собраны анализы конечных основных шлаков разных заводов, приводимые в таблице XLVII.

Таблица XLVII.

Шлаки конца основного процесса.

З	SiO_2	P_2O_5	FeO	$\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$
Кувшинский завод	4,90	0,31	10,13	25,21
Режаца	25,20	0,40	—	25,60
Локавид	25,00	0,80	17,00	25,80
Днепровский	5,15	1,06	12,19	26,21
Гутагоффриунгс	24,74	1,12	8,31	25,86
Юрьевский	23,00	2,35	13,25	25,35
Алапаевский	23,40	2,52	11,13	25,92
Чемстоховский	22,50	3,36	17,20	25,86
Лысовский	19,80	5,81	11,88	25,61
Фуршамбо	19,0	6,50	16,40	25,50
Пенкойд (способ Тальбота)	18,79	7,08	16,60	25,87
Сен Шамон	16,25	9,40	16,45	25,65
Декавиль	13,40	12,40	9,30	25,80
Фродингем (способ Тальбота)	12,70	13,30	18,40	26,00
Неназванн, английский	9,80	15,30	13,50	25,10

¹ Мы не учли в шлаках присутствия Al_2O_3 из руды и флюса рудного процесса. Его бывает до 5%.

Число таких анализов может быть увеличено анализами, опубликованными в статьях Петерсона¹, Шпрингорума и др. Эти анализы приведены на таблице XLVIII.

Мне остается доказать, что когда $\Sigma(\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5)$ более 25%, то фосфор легко переходит из шлака в металл или просто не шлакуется. Первый пример приведен нами на стр. 197, где содержание фосфора, во время кипения, поднялось с 0,092% до 0,174%. Вторым примером может служить то, что при работе способом Ноевсч был влит чугуна состава:

C—3,18; P—1,85; Mn—1,52; Si—0,6; S—0,104%;

была прибавлена известь, руда, окалина, и через 1 ч. 25 м. была получена ванна состава:

металл: C—1,85; P—0,30; Mn—0,32; S—0,056%;

шлак:

FeO—6,08; MnO—7,86; Al_2O_3 —0,46; CaO—42,66; MgO—5,04;
 P_2O_5 —24,86; S—0,35; SiO_2 —10,8%.

Мы видим, что шлак оказался столь насыщенным кислотами, что извести по расчету не хватает для образования солей $(\text{CaO})_4\text{P}_2\text{O}_5$, и $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$; ее нужно бы иметь:

$$24,86 \cdot \frac{0,612}{0,388} + 10,8 \cdot \frac{0,65}{0,35} = 39,21 + 20,05 = 59,26\%.$$

а в шлаке имеется только 42,66%, отсюда следует, что часть кремневой или фосфорной кислоты была соединена с другими основаниями не так прочно, как с известью, поэтому был возможен переход фосфора из шлака в металл и выделение фосфора оказалось в неполном.

Таким образом совершенно ясно, что чистота отделения фосфора зависит всецело от степени кислотности шлака, а не от чего-либо другого.

Каким же образом все заводы всего мира остановились на шлаке $\Sigma(\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5) \approx 25\%$? Анализы шлаков в заводах почти никогда не делаются, а потому такое однообразие работы должно иметь глубокие причины. Дело в свойствах основного шлака. Кислые кремнеземистые шлаки разъедают откосы ванны. После выпуска плавки с кислыми шлаками на уровне шлака остается резкая черта подъяденного откоса. При увеличении количества извести этого явления нет. Это явление всегда укажет плавильщику на недостаток извести в шлаке.

Если в шихте был фосфор, то при кислых шлаках освобождение металла от фосфора будет неполным. В результате необходимо опять-таки прибавить известь. Но увеличение содержания извести имеет свой предел. При содержании извести выше 50%,

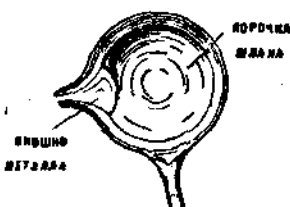
¹ «Ж. Р. М. О.», 1910, 466—193.

ТАБЛИЦА XLVIII.

Конечный состав ванны.

Завод	Металл				К о н с т а н т ы										
	C	Mn	P	S	FeO + Fe ₂ O ₃	MnO	FeO + MnO	P ₂ O ₅	SiO ₂	P ₂ O ₅ + SiO ₂	CaO	MgO	CaO + MgO	S	Al ₂ O ₃
Юрьевский . .	0,09	0,71	0,02	0,030	9,93	15,65	25,58	1,56	20,92	22,48	39,34	6,41	45,75	0,11	5,62
Hoesch	0,07	0,44	0,02	0,055	18,10	11,03	29,13	7,47	13,20	20,67	40,13	7,50	47,63	0,44	2,99
Hubertushütte .	0,087	0,50	0,067	0,042	9,45	9,24	18,69	5,73	22,29	26,02	—	—	—	—	—
Julienhütte . .	0,113	0,45	0,034	0,035	12,69	7,60	20,39	3,24	20,85	24,09	43,89	6,90	50,79	0,068	4,26
Юрьевский . .	0,08	0,58	0,04	—	10,76	15,05	26,81	0,73	20,80	21,53	37,52	8,43	45,95	0,33	6,27
Illinois Steel Co	0,15	0,34	0,039	0,051	11,80	15,70	27,50	3,75	20,93	24,73	37,81	6,86	44,67	0,32	2,91
Monterey . . .	0,42	0,12	0,083	0,025	5,01	—	—	9,82	14,70	24,52	43,00	2,52	45,52	0,35	24,83
Ensley	0,46	0,03	0,031	0,048	11,05	—	—	10,40	10,0	20,40	52,22	—	—	—	—

шлак делается густым. Степень густоты шлака определяется по величине окошка, которое образуется при заливке пробы в толщ корочки застывшего шлака, которая остается в ложке (фиг. 35). Нормальной жидкости шлак дает такое окошко в 2 см². При густом шлаке окошко меньше, при жидком больше, потому что чем гуще шлак, тем большим скоростям металла он противостоит.

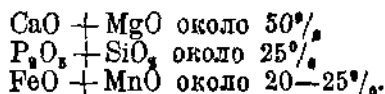


Фиг. 35. Проба густоты шлака.

Кислый шлак — жидок, чрезмерно основный — густ. Трудно проникаемый для выделяющейся СО, он лежит толстым, пухлым слоем на ванне и плохо проводит тепло. При остывании он рассыпается в порошок, как шлак доменный.

Собственно часто такой шлак получается при срывах подины. Работать на таком шлаке весьма трудно, почти невозможно и потому естественным образом приходится из шихты сбавлять извести. Наконец количество закиси железа и вообще металлических окислов в шлаке есть пирометр конца плавки, а так как лучшая сталь не очень горяча и не холодна, то количество металлических окислов устанавливается само собой, около 20—25%, при мягком металле, а при рельсовом металле около 15%.

Итак мы видим, что нормальный состав мареновского основного шлака устанавливается сам собой:



Очищение металла от серы

Сера образует с железом и марганцем следующие соединения:

- 1) MnS — с температурой плавления 1620°.
- 2) FeS — с температурой плавления выше 1200°.
- 3) Эвтектику (93% FeS — 7% MnS) с температурой плавления 1181°.
- 4) Эвтектику железосернистое железо (85% FeS — 15% Fe) с температурой плавления 980°.

Сера в виде FeS обладает значительной растворимостью в расплавленном чугуне и расплавленной стали. Сернистый марганец весьма слабо растворим в жидком металле. Малый удельный вес сернистого марганца¹ позволяет ему легко всплыть на поверхность металла и перейти в шлак. Отсюда ясно, что для очищения металла от серы надо постараться (по возможности) всю серу, находящуюся в виде FeS, соединить с Mn — в MnS,

¹ «Ж. Р. М. О.» 1910, стр. 596.

² Уд. вес сернистого марганца расплавленного 4,06 и кристаллического 3,92 (Handbuch der Anorganischen Chemie, C. Friedscheim, 1908, стр. 274).

т. е. поставить металл в условия, благоприятные для развития реакции: $\text{FeS} + \text{Mn} = \text{MnS} + \text{Fe}$.

а) Очистка металла от серы путем отщепления. Реакция $\text{FeS} + \text{Mn} = \text{MnS} + \text{Fe}$ идет с положительным тепловым эффектом в 44 101 кал¹, поэтому в сильно перегретом металле (очень горячем чугуна или горячей мартеновской ванне) большая часть серы находится в виде раствора сернистого железа в железе. При резком понижении температуры чугуна, во время выпуска чугуна из домы, его перевозки в ковше и наконец при охлаждении в миксере — очень охотно идет экзотермическая реакция образования сернистого марганца и выделение его из раствора вследствие тугоплавкости и малой растворимости его в чугуне при низкой температуре. Удельный вес сернистого марганца — 3,8, а потому он легко, всплывая на поверхность чугуна, дает в миксере богатый серой шлак, окисляющийся на воздухе. М. Циглер² приводит шлак такого состава:

MnS	— 15,105
Mn ₂ O ₃	— 19,659
Fe ₂ O ₃	— 25,298
P ₂ O ₅	— 1,298
SiO ₂	— 37,930
	99,390%

Дональд Леви («Ж. Р. М. О». 1910, стр. 433, Пч.) приводит шлак еще более богатый закисью марганца и сернистым марганцем:

MnS	— 28,01
MnO	— 20,23
FeO	— 25,46
SiO ₂	— 18,90
Al ₂ O ₃	— 5,00
CaO	— 3,53
MgO	— 0,43
	101,56%.

Отсюда ясно, что наилучшим способом очистки металла от серы является выдерживание и охлаждение доменного чугуна в миксере без отопления.

Однако мы видели в главах о бессемеровании и томасировании, что процесс продувки требует высокой начальной температуры чугуна, а потому комбинация реторты с миксером без отопления плохо удается.

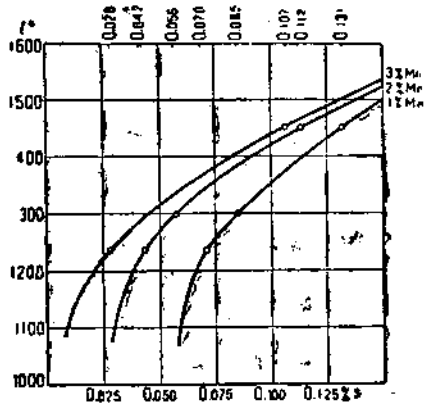
В этом отношении мартеновская печь представляет несомненное и крайне важное преимущество перед ретортой. При переработке чугуна в мартеновских печах температура чугуна не

¹ «Ж. Р. М. О.» 1913, 33, Пч., Mixter: $\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS} + 18\,800 \text{ кал.}$ «Ж. Р. М. О.», 1914, 169, С. П. Вологда и В. С. Пеллянич: $\text{Mn} + \text{S} = \text{MnS} + 62\,901 \text{ кал.}$

² Деление краснометалла, стр. 56.

играет никакой роли. Чем холоднее подан чугун в мартеновскую печь, тем пожалуй удобнее, ибо рудный процесс на холодном чугуне идет более спокойно.

Итак для очистки металла от серы надо выдерживать чугун в миксере без отопления, чтобы дать возможность развиваться экзотермической реакции $\text{FeS} + \text{Mn} = \text{MnS} + \text{Fe}$ и образовавшемуся сернистому марганцу перейти в шлак. При этом надо только стараться не наморозить очень толстой корки чугуна в ковше; тонкая же корочка — не опасна, ибо она расплавляется при следующем выпуске чугуна из домны.



Фиг. 36. Диаграмма растворимости S в чугуне.

Чтобы согласовать миксер с ретортой, в последние годы начали строить миксеры с отоплением.

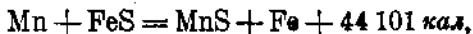
А priori можно сказать, что в миксерах с отоплением экзотермическая реакция образования MnS идет менее полно, чем при остуживании в миксерах без отопления. Это подтверждается исследованиями растворимости сернистого марганца и сернистого железа в железе, которые показывают, что растворимость их увеличивается с повышением температуры.

В. Гейке¹ брал томасовский чугун ($\text{C} = 3,5$, $\text{P} = 2,0$, $\text{Si} = 0,4\%$) с содержанием серы $0,15\%$, сплавлял его с ферромарганцем, выдерживал определенное время (10 мин.) и тогда закаливал, чтобы фиксировать серу, находившуюся в растворе. Результаты представлены графически на диаграмме фиг. 36.

Из этой диаграммы ясно, что если брать чугун при очень высокой температуре, то отстаиванием его серу удалить нельзя. Например при 1400° даже в присутствии значительного количества в чугуне марганца, серы останется в чугуне много:

при содержании	$\text{Mn} = 1\%$	— будет	$0,12\%$
»	$\text{Mn} = 2\%$	»	$0,08\%$
»	$\text{Mn} = 3\%$	»	$0,075\%$

Это вполне объясняется термичностью реакции:



каковая в перегретом чугуне (при 1400°) идет весьма неохотно, а потому сера остается в виде FeS и всплыть не может.

Отсюда ясно, что выдерживание горячего чугуна бесполезно; чугун должен стечь в миксере, тогда наступит десульфурация.

¹ «St. u. Eis.», 1913, 765—769, 811—817; «Ж. Р. М. О.», 1913, 366—370, II ч.

Из диаграммы фиг. 36 видно, что содержание серы в чугунах при 1100° в зависимости от содержания марганца будет:

при содержании	Mn = 1%	— S будет	0,06%
»	»	Mn = 2%	» 0,03%
»	»	Mn = 3%	» 0,02%.

Возможность применения миксера без отопления для десульфурации чугуна является чрезвычайно важным преимуществом мартеновской печи перед ретортной и способствует чрезвычайно быстрому развитию мартенования за счет бессемерования и томасирования.

Тот же процесс получения MnS и отстаивания имеем мы в тех случаях, когда в мартеновских печах перерабатывается много сернистый чугун.

Н. Н. Шелгунов описал¹ валовой способ работы на многосернистом чугуна в Сулинском заводе. Взяв среднее из 12 исследованных операций, мы можем дать такое описание этой работы.

В мартеновской печи на основном поду перерабатывался штыковой чугун в среднем такого состава:

Mn — 0,97, S — 0,35, Si — 0,96%.

В шихтушло 10,6% марганцевой Никопольской руды с 40% Mn; на доводку бросали иногда некоторое количество Криворожской руды. Затем шел известняк, но не в большом количестве, так что в среднем шлак по расплавлению содержал:

CaO — 28,76, MnO — 22,5, S — 1,35%.

Пробы чугуна, еще не совсем расплавившегося, имели в среднем такой состав:

Mn — 0,54, S — 0,238, C — 1,73, P — 0,145, Si — 0,6%.

Пробы чугуна, совершенно расплавившегося, имели состав:

Mn — 0,61, S — 0,15, C — 1,6, P — 0,05, Si — 0,02%.

Итак мы видим, что при расплавлении чугуна и при фришевании его марганцевой рудой, из чугуна выгорел почти весь кремний, около половины углерода и около $\frac{1}{2}$ марганца. Что касается серы, то количество ее уменьшилось с 0,35% до 0,15%, минимум до 0,1%, S, при содержании Mn — 0,61%. Такое содержание серы в ванне довольно хорошо соответствует диаграмме фиг. 36 и может быть объяснено всплыванием сернистого марганца. Действительно, при температуре чугуна 1300° и содержании Mn — 0,6%, в чугуна может быть в растворе серы лишь около 0,1%, поэтому очищение чугуна с 0,35% до 0,15% и до 0,1% S есть явление совершенно естественное. Под влиянием

¹ «Горн. журн.», 1904, I, 104.

марганца в расплавляемом чугуна получается MnS , который всплывает наверх и переходит в шлак. Остальное количество серы остается в чугуна в виде растворенного в нем FeS и MnS . Очевидно дальнейшее очищение от серы в мартеновской печи отстаиванием, как в миксере, уже является невозможным. Для осуществления его чугуна надо было бы выпустить в ковша и подвергнуть медленному остуживанию до начала замерзания; это подвинуло бы его обессеривание еще далее, вероятно до 0,08%. S. Но чугуна был оставлен в мартеновской печи и дальнейшее его обессеривание было произведено по другому процессу на основании законов равновесия между металлом и шлаком.

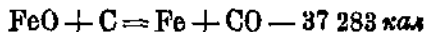
б) Способ очищения введением Mn в металл и шлак. Учение о растворах говорит следующее: если мы имеем две несмешивающиеся жидкости (металл и шлак) и примесь, способную растворяться как в той, так и в другой (MnS и FeS), то эта примесь так распределится в обеих жидкостях, что отношение концентраций этой примеси в них будет величина постоянная, т. е.:

$$\frac{(FeS, MnS)_{\text{в шлаке}}}{(FeS, MnS)_{\text{в металле}}} = \text{const.}$$

Мы же заинтересованы в том, чтобы величина этого отношения была бы возможно больше. Для этого нужно принять все меры, чтобы растворимость (MnS и FeS) в шлаке была бы максимальной и таким образом коэффициент распределения между шлаком и металлом был бы наибольший.

Известно, что сульфиды металлов наиболее растворимы в шлаке, содержащем окислы этих металлов. Поэтому для увеличения растворимости FeS и MnS шлак мартеновской печи должен содержать возможно большее количество FeO и MnO . Тогда FeS и MnS будут переходить из металла в шлак.

Мы знаем, что при нормальном ходе мартеновской плавки конец плавки характеризуется процессом обеднения шлаков окислами железа. Если бы мы основывали десульфурацию металла на извлечении серы в виде FeS , то в конце плавки, когда вследствие повышения температуры ванны развивается эндотермическая реакция:



и содержание FeO в шлаке уменьшается, сера могла бы вернуться в металл. Поэтому выгоднее работать на труднее восстанавливаемых соединениях марганца. Увеличивая марганцовистость мартеновского металла и шлака, мы несколько способствуем переходу FeS в MnS в металле, а затем переходу MnS в богатый MnO шлак. Так именно и работал Н. Н. Шелгунов в Сулине¹. Конечный шлак и металл у него имели состав (среднее из 8 плавов):

¹ «Горн. журн.», 1904, I, 101—139.

металл: Mn—0,41, S—0,094, C—0,115, P—0,05, Si—0,01%;
шлак: MnO—17,3, CaO—33,2, S—0,94%.

Но способ этот не очень надежный и мало достигает цели.

Мы увидим ниже, что при десульфурации очень часто, для разжижения шлака, применяется подсадка фтористого кальция (плавикового шпата). Шлейхер сделал предположение, что прибавка к мартеновскому шлаку фтористого кальция увеличивает растворимость FeS и MnS в шлаке и тем увеличивает десульфурующую способность шлака. Но это предположение оказалось неверным. Тот же Шлейхер приводит редкий случай, когда прибавка фтористого кальция, в количестве 10% веса шлака вызвала обратный переход серы из шлака в металл. Дело в том, что вначале шлак, вследствие своей густоты, был не в равновесии с металлом. Густой шлак содержал очень много Fe_2O_3 . Прибавка CaF_2 разжижила шлак; началось энергичное воздействие окислов железа как на углерод ванны, так и на CaS шлака. В результате ванна быстро смягчилась, но вместе с тем сера из сернистого кальция перешла в FeS и растворилась в ванне.

в) Способ работы сменной марганцовистого шлака. Другой способ использовать уравнение, это понизить содержание FeS и MnS в шлаке, тогда соответственно будет понижаться и содержание серы в металле, ибо:

$$\frac{(\text{FeS}, \text{MnS})_{\text{в шлаке}}}{(\text{FeS}, \text{MnS})_{\text{в металле}}} = \text{const.}$$

Вот причина, почему при извлечении серы шлак все время спускается, для образования же нового шлака подкидывается известь и руда. Если руда не подкидывается, то шлак образуется за счет увеличения угара.

На стр. 208 было указано, что для очищения металла от фосфора в спуске шлака нет никакой необходимости. Напротив того, для очищения металла от серы спуск шлака представляется чрезвычайно разумной мерой. Однако из работ Шелгунова видно, что, в конце концов, способом отстаивания многосернистой ванны, способом извлечения серы введением в шлак окислов марганца и сменной шлака, полного очищения ванны от серы добиться все же не удастся. Металл, полученный Н. Н. Шелгуновым, содержал редко менее 0,1% серы; вместе с тем, так работать очень дорого. Шелгунов указывает, что благодаря спуску шлака угар увеличивался с 4,2 до 8,8%, т. е. на 4,6%, что стоит 1 р. 80 к. на тонну стали; плавка сидит дольше на 30%, что стоит 1 р. 30 к.; 8% добавляемой марганцевой руды стоили 70 к. Итого очищение от серы с 0,34 до 0,09% обходилось на тонну стали около 4 руб., сумма очень большая, если считать, что нормальный мартеновский передел не должен стоить дороже 9 руб. на тонну металла. Но помимо всего этого металл, содержащий 0,09% серы, все же

только терпимый для самых грубых изделий металл. Это только рыночный товар.

г) Способ работы на известковых шлаках. Для более полной очистки металла применяется способ работы на сильно известковистых шлаках. Очевидно, в уравнении:

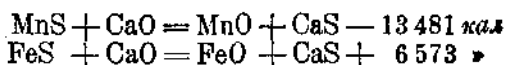
$$\frac{(\text{FeS}, \text{MnS})_{\text{в шлаке}}}{(\text{FeS}, \text{MnS})_{\text{в металле}}} = \text{const}$$

или

$$(\text{FeS}, \text{MnS})_{\text{шлака}} = (\text{FeS}, \text{MnS})_{\text{металла}} \cdot \text{const}$$

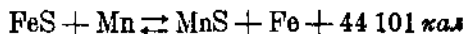
содержание FeS и MnS в металле можно сделать близким к нулю, если сделать близким к нулю содержание FeS и MnS в шлаке. Этого нетрудно достигнуть, если перевести MnS и FeS в такой сульфид, который не растворялся бы в металле, а именно в CaS. Если концентрация FeS и MnS в шлаке будет близка к нулю, то очевидно металл начнет терять свою серу до тех пор, пока концентрация FeS и MnS в металле тоже не будет близка к нулю.

Посмотрим, каковы же термические условия этих реакций¹:



Как видно, эти реакции идут с очень небольшим термическим эффектом и термичность их неблагоприятна удалению серы.

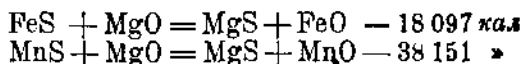
Условие распределения серы между марганцем и железом



показывает, что в горячей ванне главная масса серы будет находиться в виде FeS, тогда как в холодной — в виде MnS; следовательно в обоих случаях термические условия дальнейшего перехода серы в CaS неблагоприятны, и потому рассчитывать на хорошую очистку от серы при помощи указанных реакций нельзя.

Более вероятно, что десульфурация в мартеновской печи связана с присутствием в мартеновском шлаке магнезии.

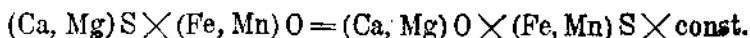
Напишем реакции:



Обе реакции с отрицательным тепловым эффектом следовательно могут идти в горячей ванне. Но для того, чтобы направить все четыре рассмотренных реакции в сторону образования CaS или MgS, надо еще соблюсти условия, вытекающие из уравнения равновесия системы.

$$\frac{(\text{Ca}, \text{Mg})\text{S} \times (\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}}{(\text{Ca}, \text{Mg})\text{O} \times (\text{Fe}, \text{Mn})\text{S}} = \text{const}$$

ИЛИ



Из этого уравнения следует, что мы получим максимум $(Ca, Mg)S$ и минимум $(Fe, Mn)S$ в шлаке в двух случаях:

- 1) когда содержание в шлаке $(Fe, Mn)O$ близко к нулю;
- 2) когда содержание в шлаке $(Ca, Mg)O$ будет увеличено, т. е. когда мы будем иметь шлаки, бедные металлическими окислами и богатые основаниями.

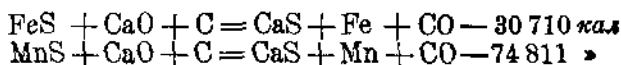
В мартеновской печи очень трудно соблюсти эти два условия. Над ванной стелется слой наружного воздуха, засасываемого через заслонку, поэтому сумма окислов $(Fe, Mn)O$ в шлаке при мягкой ванне, обыкновенно всегда близка к 20—30% веса шлака. Так же трудно соблюсти и второе условие, ибо основность шлаков увеличивает их трудноплавкость и соединена с опасностью сжечь печь. Поэтому и здесь надеяться на хорошее очищение мартеновской ванны от серы весьма трудно.

Ниже мы увидим, что вообще очистить шихту от последних 0,1% серы в мартеновской печи удается с трудом.

Совершенно другое дело представляет электрическая, особенно электродная печь. Горение электрода заполняет все пространство печи окисью углерода; слоя воздуха над ванной нет; температурой печи мы не стеснены.

Поэтому в электрической печи очень нетрудно получить белый шлак, т. е. шлак почти не содержащий металлических окислов и заключающий в себе много оснований, т. е. соблюсти оба вышепоставленные условия.

Если же, согласно проф. К. П. Григоровичу¹, соединить реакции обессеривания с восстановлением получающихся металлических окислов углеродом электродов, то мы получим:



т. е. мы сделаем эти реакции: 1) эндотермическими в большой степени, а потому охотно идущими в горячей ванне, и 2) необратимыми, вследствие удаления из системы CO . Затем восстановление металлических окислов углеродом электродов нетрудно в электрической печи соединить с обогащением шлаков известью и достигнуть полного превращения FeS , MnS шлака в CaS и MgS . Таким образом вследствие нерастворимости CaS и MgS в металле можно очистить последний от следов серы.

Практика вполне подтверждает эти теоретические рассуждения. Вот результаты работы электрических печей завода «Электросталь», приводимые Григоровичем.

1. Белый шлак имел состав:

- а) SiO_2 — 31; $\Sigma (CaO, MgO)$ — 60,5; $\Sigma (FeO, MnO)$ — 3,5; S — 0,15%.

В металле: S — 0,008%.

¹ «Вестник Глав, вып. металлопром.», 1921, № 2.

2. Шлак имел состав:

SiO_2 — 35; $\Sigma (\text{CaO}, \text{MgO})$ — 53,8; $\Sigma (\text{FeO}, \text{MnO})$ — 3,7; S — 0,41%.

В металле: S — 0,007%.

В мартеновских печах такое очищение недостижимо. Для очищения от серы здесь ограничиваются спуском сернистых и марганцовистых шлаков периода расплавления. Затем под конец плавки, когда должно поднять температуру ванны, заводят сильно известковистые шлаки, содержащие от 55 до 63% извести. Так как эти шлаки очень густы, то их делают более жидкими и легкоплавкими введением 1—2% плавикового шпата (CaF_2) или хлористого кальция (CaCl_2)¹ (способ Санитера). Этим путем удается понизить содержание серы в ванне до нескольких сотых процента. Однако способ этот сильно затягивает плавку и потому стоит дорого.

Примером способа обессеривания в мартеновских печах, со сменой трех шлаков, может служить операция, приводимая в докладе Миньо².

Расплавленный чугун был состава:

Si — 1,75; Mn — 1,4; P — 0,6%; S — 0,19%.

Первый шлак имел состав:

SiO_2 — 28,9; Al_2O_3 — 1,1; CaO — 37,8; MgO — 0,4%.

FeO — 13,4; MnO — 12,7; P_2O_5 — 5,0; S — 0,3%.

Шлак очень кислый ($\Sigma \text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 = 33,9\%$), предназначался для удаления продуктов окисления кремния. Его спустили и завели второй, очень основной, шлак для десульфурации. Получили шлак состава:

SiO_2 — 14,4; Al_2O_3 — 1,9; CaO — 60,8%;

MgO — 0,9; FeO — 4,6; MnO — 8,7%;

P_2O_5 — 7,2; S — 1,05%.

Шлак очень богатый известью, а потому густой; для его разжижения введено 2% CaF_2 .

$\Sigma (\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5) = 21,6$,

однако металл содержал еще:

P — 0,12; S — 0,045%.

Такое высокое содержание фосфора, вероятно, объясняется слишком высокой температурой ванны, что всегда затягивает окисление фосфора. Что температура была высока, видно из небольшого

¹ Г. де-Шателье удалось получить хлор-силикат $[(\text{CaO})_2\text{SiO}_2 + \text{CaCl}_2]$, температура плавления всего оказалась всего 800°. La silice et les silicates, стр. 422.

² A. Mignot, La fabrication de l'acier au four Siemens-Martin à sole chaude, Compt. Rend., 1906, 198.

содержания $\Sigma (\text{FeO} + \text{MnO}) = 13,3\%$ (что способствовало переходу MnS в CaS). Этот шлак скачали. Завели третий шлак, на котором кончили плавку.

$\text{SiO}_2 - 12,5; \text{Al}_2\text{O}_3 - 2,0; \text{CaO} - 52,2\%;$

$\text{MgO} - 0,8; \text{FeO} - 20,0; \text{MnO} - 6,1\%;$

$\text{P}_2\text{O}_5 - 5,8; \text{S} - 0,4\%.$

Шлак, почти нормального для конца операции, состава

$\Sigma (\text{FeO} + \text{MnO}) = 26,3\%.$

что говорит за невысокую температуру конца плавки. Металл был состава:

$\text{P} - 0,022, \text{S} - 0,038\%.$

что надо признать хорошим результатом, хотя и несравненным с электрической печью.

Резюмируя все сказанное о процессах обессеривания мы можем сделать выводы, что сера удаляется следующими способами:

а) Отстаиванием при низкой температуре чугуна в миксерах, причем на поверхность чугуна всплывает MnS .

б) Отстаиванием чугуновой ванны при расплавлении в мартеновской печи, причем MnS всплывает и растворяется в основном шлаке.

в) Спуская сильно марганцовистый шлак и заводя новый, можно удалить значительную часть серы, которая все время распределяется между шлаком и металлом и переходит из металла в шлак. Результатом такой работы получается металл, содержащий около $0,1\%$ S.

д) Для очищения до сотых процента серы является необходимым работать на сильно известковистых (свыше 60% CaO) шлаках, бедных металлическими окислами (FeO и MnO). Для придания этому шлаку подвижности и понижения температуры его плавления надо прибавлять $1-2\%$ CaF_2 или CaCl_2 .

е) Идеалом работы является работа в электрических печах на белых карбидных шлаках, сильно известковистых и не заключающих в себе заметного количества окислов MnO и FeO , в восстановительной, благодаря горению электродов, атмосфере. Здесь можно добиться полного очищения металла от серы.

Из всего сказанного об очищении металла от серы видно, какой драгоценный дар природы имеем мы в древесноугольном, из чистых уральских руд, чугуне со следами серы. Благодаря этому мы избавлены от весьма дорогой работы десульфурации в электрических печах, которая в лучшем случае ложится лишь на $12-18$ рублями на стоимость тонны металла.

д) Десульфурация при продувке чугуна в томасовском конвертере. Очищение чугуна от серы в томасовском конвертере происходит только частично. Нижеследующие анализы плавки завода Hörde, помещенные Юптерером в его *Сидерологии*

(III, стр.331), указывают, что сера до периода передувки полностью удерживается металлом. В реторте в это время нет жидкого, сильно основного шлака, который мог бы обессерить чугун. Только, начиная с $10\frac{1}{2}$ минуты, шлак получается настолько жидкий, что энергичное перемешивание его дутьем вызывает обессеривание продуваемого металла. Это видно из анализов проб операции.

Здесь мы имеем в чистом виде процесс очищения металлической ванны вабальтыванием ее со шлаком, богатым известью и металлическими окислами.

Согласно уравнению равновесия:

$$\frac{(\text{Fe,Mn}) \text{ S}_{\text{шлака}}}{(\text{Fe,Mn}) \text{ S}_{\text{металла}}} = \text{const}$$

увеличение количества металлических окислов шлака под конец передувки увеличивает растворимость в нем металлических сернистых соединений, т. е. происходит увеличение const и потому количество серы в металле падает с 0,33 до 0,12%. Содержание серы в шлаке к этому моменту достигает 1,04%, т. е. const равно 8,66.

ТАБЛИЦА XLIX.

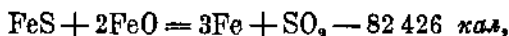
Томасова операция завода Hörde.

	Чугун	2 м.	4 $\frac{1}{2}$ м.	6 $\frac{1}{2}$ м.	9 м.	10 $\frac{1}{2}$ м.	11 $\frac{1}{2}$ м.	Готовая сталь	Шпигель
Состав шлаков									
Si	0,83	Сл.	—	—	—	—	—	—	0,51
Mn	0,41	0,29	0,25	0,23	0,11	0,09	0,07	0,36	8,38
C	3,05	2,86	2,21	1,30	0,14	0,13	0,12	0,24	4,40
S	0,13	0,27?	0,34	0,35	0,37	0,31	0,18	0,12	Сл.
P	1,37	1,48?	1,17	1,10	0,93	0,20	0,04	0,03	0,15
Состав металла									
SiO ₂	—	—	—	—	—	12,80	10,87	12,25	—
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	14,34	13,69	12,08	—
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—	2,00	1,73	2,31	—
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	—	2,57	3,52	1,61	—
FeO	—	—	—	—	—	5,97	11,58	9,42	—
MnO	—	—	—	—	—	2,68	2,54	5,32	—
CaO	—	—	—	—	—	53,77	49,35	48,38	—
MgO	—	—	—	—	—	4,90	5,22	5,60	—
CaS	—	—	—	—	—	1,35	2,27	2,34	—
Шлаки содержат									
P	—	—	—	—	—	6,44	5,98	5,54	—
Fe	—	—	—	—	—	6,28	11,46	8,44	—
Mn	—	—	—	—	—	2,08	1,97	4,12	—
S	—	—	—	—	—	0,60	1,01	1,04	—

Мы видели выше, что в мартеновании способ промывки металла шлаками, богатыми металлическими окислами, не дает хороших результатов в смысле очищения металла от серы. То же наблюдается и в томасировании. В приведенной на табл. XLIX операции завода Högde металл очистился только до 0,12% серы.

На практике томасовские мастера для удаления серы затягивают несколько передувку. При этом увеличивается содержание окислов железа в шлаке, а следовательно увеличивается и растворимость в нем FeS , но главное при этом то, что несколько лишних секунд энергичного перемешивания металла с жидким шлаком лучше промывают металл и этим освобождают его от растворенной в нем серы.

Частично возможна тут и другая реакция, а именно: за счет получающейся в шлаке и металле закиси железа происходит реакция:

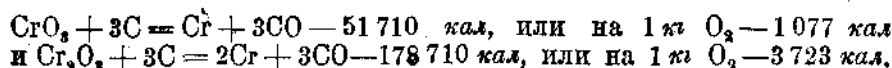


могущая хорошо идти в горячей ванне.

Очищение металла от хрома

В некоторых рудах Урала есть небольшая примесь хрома; таковы например бурые железняки Богословского, Алапаевского и Ревдинского округов. Чугун, а затем и железо, получаемое из этих руд, содержат хром; в Катав-ивановском заводе в рельсы нарочно вводили 0,5% хрома. В мягком железе примесь хрома вредна, так как придает жесткость металлу и потому, вообще говоря, очистка металла от хрома желательна.

При бессемеровании хром почти сполна оставался в металле. В кислых мартеновских печах хром также не выгорает. В основных печах во время 1-го, окислительного, периода плавки при сильно известковистых шлаках хром отчасти шлакуется. Процесс этот можно представить себе следующим образом. Мы знаем, что при хромиковом производстве порошок хромистого железняка, смешанный с CaO , дает при температуре красного каления CaCrO_4 , причем Cr_2O_3 окисляется в CrO_3 за счет кислорода воздуха. Поэтому, естественно, что при окислении ванны в 1-й период мартеновской плавки хром чугуна может окисляться в Cr_2O_3 , а с известью шлака может доокислиться до CrO_3 и дать CaCrO_4 . Однако под конец плавки, при восстановлении из шлака железа и марганца, хром снова восстанавливается. И это понятно: хотя термичность реакции разложения CaCrO_4 на CaO и CrO_3 нам не известна, но она известна для реакций:



откуда ясно, что Cr должен восстанавливаться легче марганца (см. стр. 196):

В Надеждинском заводе наблюдались следующие случаи восстановления хрома в мартеновской печи:

при расплавлении в металле	0,01% Cr
при выпуске того же металла	0,21% Cr
или: при расплавлении	0,06% Cr
при выпуске	0,18% Cr

Подкидкой в мартеновскую ванну брикетов из хромистого железняка нетрудно ввести в металл до 2% хрома¹. Такое же количество хрома получается в металле при плохо прикрытом доломитом хромистом поде или при поправке откосов ванны молотым хромистым железняком, что иногда практикуется на Урале.

Из сказанного следует, что для очистки металла от хрома надо спускать шлак первого периода и для окончания плавки заводить новый чистый шлак. Вообще говоря, если иметь в шихте около 0,5% хрома, то в металле нетрудно понизить его содержание до 0,10—0,15%.

Инженеры, работающие на хромистой или хромо-никелевой стали, высказывают предположение, что хром в металле бывает в виде раствора CrO (закиси хрома). Этим они объясняют разницу в качествах хромистого металла, полученного подсадкой к чистому металлу ферро-хрома (с содержанием от 5 до 9% углерода), сравнительно с металлом, где хром есть наследие хромистого скрапа. По их мнению во втором случае в металле содержится CrO , которая так же портит сталь, как FeO . Мнение это не проверено, но довольно распространено.

Для Надеждинского завода вопрос о хrome в последнее время обостряется необходимостью плавить бурные железняки, дающие до двух и более процентов хрома в чугунах. При валовом производстве мягкого железа из таких чугунов придется вероятно перейти на работу с предварительной очисткой чугуна от хрома посредством полной смены первого шлака. Удобнее всего вероятно будет организовать такую работу через специальный миксер, где жидкий доменный чугун присадкой небольшого количества руды и возможно большого количества известняка будет полностью очищаться от Si , Mn , P и Cr , но не от углерода. Рафинированный чугун, освобожденный от шлака, будет вливаться в мартеновские печи, куда должен присаживаться скрап, руда и известняк для образования нового, чистого от хрома, шлака.

Если этот рафинированный чугун, руда и скрап будут чисты от фосфора, то для приготовления рельсовой или снарядной стали мартеновские печи полезно бы делать с кислым подом, так как полутвердая сталь кислых печей здоровее стали основного пода.

¹ Одно время этим путем вводили хром в броню, но потом предпочли введение ферро-хрома (см. ниже).

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

РАЗЛИЧНЫЕ ВИДОИЗМЕНЕНИЯ МАРТЕНОВСКОГО ПРОЦЕССА

Кислый скрап-процесс

Кислый процесс ведут исключительно на твердой завалке. Многочисленные попытки работать кислым процессом на жидком чугуне всегда давали отрицательный результат. Неудовлетворительные результаты этих попыток привели в конце прошлого века заводских техников к уверенности в том, что в мартеновских печах работать на жидком доменном чугуне вообще невыгодно. Только под влиянием блестящих успехов К. К. Дихмана на Юрьевском заводе вновь воскрес рудный процесс на жидком чугуне, но только в основных печах.

Что же касается кислого процесса, то вероятно он всегда будет применяться только к работе на твердой завалке.

Причина этому простая: в главе «Расплавление твердой завалки» (стр. 174) мы видели, что окисление примесей при расплавлении ванны идет в два раза энергичнее, чем при кипении. Из исследований Кэмпбелла следует, что в 1 час времени шихта получает кислорода:

при расплавлении

от 0,51% O_2

до 0,87% O_2

при кипении

от 0,37% O_2

до 0,44% O_2

Цифры количества поглощенного ванной кислорода постоянны, сильно колеблются, но тем не менее дают возможность несомненно установить, что окисление ванны во время кипения гораздо медленнее, чем при расплавлении, а потому, вливая в кислую мартеновскую печь жидкий доменный чугун, мы не сокращаем времени плавки и, стало быть, не получаем экономии на горючем для мартеновских печей.

В 1885 году завод Новороссийского о-ва (Юза) работал в кислых мартеновских печах на твердой завалке скрап-процессом с некоторой подкидкой криворожской руды. В 1885 году была устроена чугуновозная дорожка для подачи жидкого доменного чугуна. Пробу сделали и дорожка была затем разобрана. Только после блестящих успехов К. К. Дихмана в

Юрьеве она была потом вновь устроена для работы на жидком доменном чугуна основным рудным процессом.

Разница между рудным процессом на основном поду и на кислом — огромная.

В основных печах мы имеем возможность завалить руду (представляющую из себя основные окислы) непосредственно на под, состоящий из основных же окислов (MgO и CaO).

В кислых печах мы обыкновенно лишены этой возможности, ибо в результате такой операции мы получили бы энергичную реакцию соединения железных окислов с кремнекислотой пода и откосов, т. е. энергичное образование железистых шлаков и сильное разъедание подины и откосов ванны¹.

Итак при рудном процессе на основном поду сначала все количество идущей в шихту руды и известняка заваливается в печь, а затем вливается жидкий доменный чугун. Такая система совершенно неприложима для работы на кислом поду. Работать же с подкидкой руды во время кипения ванны невыгодно. Из данных стр. 173 мы видим, с каким громадным поглощением тепла идут все реакции окисления примесей чугуна холодной рудой. Если прибавить к этому, что кислые шлаки должны содержать около 40% ($MnO + FeO$), т. е. что утеря железной руды в шлаках кислого рудного процесса будет весьма велика, а количество шлаков значительно, то нам станет ясно, что кислые печи совсем непригодны для рудного процесса вообще и для работы на жидком чугуна в частности.

Кислый процесс всегда будет преимущественно скрап-процессом на твердой завалке.

Вот причина, почему кислый процесс ныне отошел на второй план и уступил свое место основному. Он совершенно сошел бы со сцены, если бы не некоторые особенности кислой плавки, заставляющие предпочитать кислый процесс основному при приготовлении твердых и полутвердых сортов стали для надобностей военной обороны (см. ниже).

Материалом для работы современных кислых мартеновских печей является исключительной чистоты большей частью древесноугольный чугун, содержащий не более 0,02% фосфора и 0,015% серы (чугун из руд некоторых месторождений Урала, например бакальских руд), чистая ломь и обрезки. В старое время в большом количестве употреблялись пудлинговые крицы (шматы), в настоящее же время вместо них материалом для кислых печей являются очень чистые основные мартеновские

¹ Кислый рудный процесс возможен и действительно практикуется на некоторых заводах, умеющих наварить кислый под, превратив кварц в тридимит. Мои исследования черного днаса из газовых регенераторов мартеновской печи, содержащего до 14% FeO , убеждают, что тридимит не растворим в железных шлаках, а потому, установив тридимитовую подину и откосы, можно работать в кислой мартеновской печи и рудным процессом. Только при повреждении откосов и подины придется очень внимательно относиться к их ремонту; заварка откосов должна быть достаточно продолжительной, чтобы кварц успел переродиться в тридимит.

слитки, покупаемые на Урале исключительно по химическому анализу, как материал для переплавки в кислых мартеновских печах на оружейную сталь. Таким образом первым требованием от шихты для кислых печей является исключительная чистота исходных материалов, ибо в кислой печи сталь только загрязняется серой (из каменноугольного генераторного газа, сгорающего в печи) и искусственно вводимыми примесями, но не очищается от примесей, как в печах основных.

Порядок завалки в кислых печах может быть различный. Завалку можно делать постепенно; работать с подсадкой скрапа. Так работали на печах с вогнутым сводом до середины 80-х годов, когда емкость рабочего пространства была так мала, что не вмещала всей шихты. Теперь вся завалка, не исключая и руды, если она идет в шихту, делается сразу.

Система завалки в различных заводах различна; некоторые заводы на кислый под укладывают чугун, избегая класть на него железо; на чугун кладут руду и сверху железо. Другие заводы утверждают, что чугун на под класть не следует; на под надо класть железо, а чугун и руду сверху. Некоторые сталевары прибегают к посадке вниз чугуна, когда разъеден под плавками, и сажают вниз железо, когда надо стравить под. Расчет тот, что железо при нагревании и расплавлении дает окалину, которая травит подину.

Отсюда мы видим, что существенного значения порядок посадки не имеет. Я полагаю, что если печь работает горячо, и мы заинтересованы в том, чтобы окислить как можно более примесей во время расплавления, то надо садить чугун сверху. Капельки чугуна, стекая на под, делают более длинный путь. При холодно работающих печах надо беречь углерод чугуна и процесс расплавления железа замещать по возможности процессом растворения его в углеродистой ванне; поэтому выгодно на поду образовывать сперва чугуновую ванну и в ней растворять железный скрап.

Работа завалки чрезвычайно кропотливая и утомительная, если она ведется вручную — с лопаты на ролике в окне печи. Тонна чугуна в свинках садится в 5 минут, мелкий скрап, крупный скрап, обрезки садятся гораздо медленнее. Во время посадки заслонка садочного окна поднята на всю высоту, и, хотя в это время сбавляют тягу, а газ пускают полностью, тем не менее холодный воздух до такой степени студит печь и особенно под, что он делается черным.

Поэтому сокращение времени посадки играет существенную роль. Наиболее простой способ это устройство подвесной лопаты. При печах же большой емкости завалочная машина является совершенной необходимостью. Скорость загрузки завалочной машиной одного лотка весом две тонны занимает не более 2 минут, т. е. время посадки 1 тонны равно 1 минуте, при удобном скрапе конечно.

В каком порядке выгорают примеси при расплавлении ших-

ты — сказать очень трудно. Как общее правило надо сказать, что во время расплавления ванна теряет почти весь кремний и марганец и только небольшую часть углерода. Что касается фосфора с серой, то, практически говоря, в кислой печи ни фосфор, ни сера не выгорают. Только что расплавленные, металл и шлак — очень густы. Шлак очень железист (содержит свыше 30—35%, FeO) и по мере подъема температуры ванны прежде всего реагирует на остатки в ванне Si и Mn, что поднимает температуру ванны еще выше, и ванна закипает, т. е. начинается реакция воздействия окислов железа на углерод ванны. Но, так как шлак еще густ¹, и получающиеся пузыри окиси углерода с трудом прорывают его, то газы поднимают шлак и обранцают его в пену. Появление пены обыкновенно происходит через 30—40 мин. по расплавлении шихты. По мере нагревания шлака пенистое кипение сменяется чистым кипением, сперва «красным» пузырем, а затем, при температурах еще более высоких, — «белым» пузырем, сперва крупным, потом мелким. Кипение идет очень энергично, когда шлак обогащается окислами железа, благодаря подкидке руды; по мере же обеднения шлака окислами железа, когда он делается все гуще и гуще и при остывании тянется в нити, кипение затихает. Вместе с этим приостанавливается окисление примесей ванны. Если ванна еще крепка, то мастеру приходится добавлять руду однако не больше того, сколько нужно.

Совокупность данных: температуры ванны (узнаваемой по цвету металла), степени углеродистости металла (узнаваемой по излому пробы) и кислотности шлака (узнаваемой по его способности тянуться в нити) руководят сталеваром в подкидке большего или меньшего количества руды для ускорения плавки.

Добавляя руду в ванну, сталевар всегда находится между «Сциллой и Харибдой». С одной стороны, нельзя затягивать плавку, ибо это стоит очень дорого и можно получить чрезмерно горячую сталь. Но, с другой стороны, если затормозить плавку и перемягчить ванну, не нагрев ее достаточно, то можно получить стылую, нездоровую сталь. Исправить такую плавку бывает очень трудно, и это исправление так затянет ход операции, что все выгоды торопливости исчезнут. Вот здесь и нужен опыт сталевара; нужна смелая, уверенная, но не торопливая работа.

Когда проба покажет, что содержание углерода близко к заданному, то подкидку руды прекращают. Ванна кипит, т. е. углерод окисляется, за счет поглощаемого шлаком кислорода воздуха и за счет восстановления окислов железа из шлака. Это период восстановительных реакций, о которых см. стр. 187.

Подъем температуры в это время уменьшает способность ванны к окислению кислородом воздуха и усиливает реакции восстановления углеродом закиси железа не только из шлака,

¹ Густота шлака есть следствие его вязкой температуры, а не природное его свойство, ибо во природе железистые шлаки относятся к самым жидким.

но и из металла. Если в это время сделать подсадку углеродистых раскислителей и дать ванне хорошо выстояться, то можно получить при очень малом введении марганца беспузыристую «спелую», «здоровую» сталь.

Этот метод работы был установлен еще в Сормове в 1870 г. А. А. Износковым на первой мартеновской печи в России.

Продолжительность кислых плавов в целом и различных периодов работы в отдельности очень субъективны для каждой печи, а потому общих указаний времени хода процесса дать нельзя; для примера мною приводится следующая табличка распределения времени плавки из книги Совинского, «Производство стали» (стр. 24).

Продолжительность различных периодов плавки 10- тонной негорячо идущей печи:

завалка	2 ч.	
расплавление	3 ч.	30 м.
пена		35 м.
кипение красным пузырем		30 м.
» белым »		20 м.
» большим белым пузырем		50 м.
перекисание (успокоение)		15 м.
раскисление добавками		30 м.
		8 ч. 30 м.

Иногда для приготовления очень ответственных изделий, процесс кипения стали искусственно затягивают. При работе более простых изделий плавки торопят и период кипения ограничивают 1½ часами, сокращая время всей плавки до 6—7 часов.

Как мы видели выше, кислый процесс имеет много существенных недостатков, а именно:

1) кислым процессом перерабатывать жидкий чугун невыгодно;

2) кислый рудный процесс идет хуже основного и требует во всяком случае умелого ухода за подом и откосами;

3) в кислых печах сера и фосфор не удаляются.

Спрашивается, почему же кислые печи существуют и для чего они применяются? Должно же быть какое-нибудь преимущество за кислыми печами!

Если мы проследим, на каких заводах работают кислые печи и для чего они применяются, то увидим, что в кислых печах готовится исключительно сталь полутвердая: рельсовая, бандажная, инструментальная и для стальных отливок; специальная, легированная. Мы видели, что для получения здорового, хорошо раскисленного (в печи) и беспузыристого металла необходимо полное успокоение ванны; существенно важно достигнуть полного равновесия между углеродом металла и закисью железа в шлаке. Когда реакции между шлаком и металлом закончатся, то и в самом металле можно будет получить равне-

весие между углеродом и закисью железа. Тогда неоднородность в составе ванны исчезнет и весь металл, будучи перемешан, представит однородный раствор углеродистого железа с минимальным содержанием закиси железа.

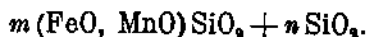
Добиться такого успокоения ванны твердого металла при основном шлаке чрезвычайно трудно и не безопасно, ибо всегда грозит опасность восстановления фосфора.

Сталевары, прекрасно отдающие себе отчет в важности успокоения ванны перед выпуском, при окончании в основных печах твердых плавов довольствуются только относительным успокоением ванны и выпускают твердую сталь из основных печей «на кипу», причем вся надежда на раскисление металла в ковше, за счет увеличенного количества раскислителей. Эта система работы не дает уверенности в полноте раскисления металла; напротив того мы должны всегда учесть возможность получения и не совсем здорового металла. При работе же на кислом поду успокоение ванны твердого металла достигается сравнительно легко. Получается сталь с законченными реакциями взаимодействия углерода и закиси железа, т. е. безпузыристая. Кроме того содержание FeO в кислой стали всегда меньше, чем в основной. Вот почему для ответственных изделий из специальной стали, равно как и для ответственных отливок применяется почти исключительно кислая сталь.

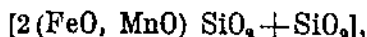
А. А. Байков дает такое физико-химическое объяснение лучшей раскисленности кислого металла. Металл и шлак суть две несмешивающиеся жидкости, в которых может растворяться FeO. Количества FeO в металле и шлаке распределяются согласно закона

$$\frac{\text{FeO}_{\text{шлака}}}{\text{FeO}_{\text{металла}}} = \text{const.}$$

Следовательно, если мы хотим иметь минимум FeO в металле, то мы должны иметь его минимум в шлаке. Закись железа в кислом шлаке связывается в прочное кремнекислородное соединение и кислый мартеновский шлак можно изобразить так:



Мы видели, что при содержании SiO_2 в кислом шлаке в 57%, т. е. когда шлак имеет приблизительно состав трисиликата



железо и кремний восстанавливаются из шлака одновременно, следовательно связь FeO и SiO_2 должна считаться неразрывной. А потому в шлаке трисиликате концентрация свободной FeO равна нулю; а если это так, то и концентрация FeO в кислом металле может быть доведена почти до нуля.

В основном шлаке FeO и MnO находятся просто в растворе. Более сильное основание CaO вытесняет их из солей кислот

SiO_2 и P_2O_5 , а потому FeO и MnO имеют всегда заметную концентрацию. Раз это так, то согласно уравнению

$$\frac{\text{FeO}_{\text{шлака}}}{\text{FeO}_{\text{металла}}} = \text{const}$$

в металле всегда будет некоторое количество закиси железа, избавиться от которой нет никакой возможности. Допустим, что она будет разлагаться нами при помощи углерода по реакции



Но это мало поможет делу, ибо вместо разложенной закиси железа из шлака в металл перейдут новые порции той же закиси железа. Обеднить же основной шлак, до полного исчезновения FeO , мы не можем, ибо, вместе с последними процентами FeO , мы начнем восстанавливать из шлака и фосфор,—а это недопустимо. Из вышеизложенного ясно, что в ванне кислой печи можно добиться меньшей концентрации FeO , чем в основной. Однако полного отсутствия FeO в металле в кислой печи все же достичь весьма трудно. Мы уже видели, что трисиликат разлагается кислородом воздуха, а потому в нем всегда есть в растворе Fe_2O_3 . Эти высшие степени окисления поддерживают в ванне всегда некоторую концентрацию FeO по реакции



так что без раскисления добавками раскислителей дело не обходится и в кислых печах.

Для получения твердого мартеновского металла высших качеств (сталь орудийная и инструментальная), в некоторых заводах¹ прибегают к различным способам образования шлака, содержащего минимум металлических окислов: FeO и MnO .

В заводе Монтиусон (Франция) спускают для этого при окончании плавки железистый шлак, а в ванне заводят новый шлак, прибавляя в печь песок, известь, кокс и немного плавикового шпата. Шлак получается чуть-чуть окрашенный железом. Такой конечный шлак способствует получению действительно спелой, адовой стали до прибавки раскислителей.

Интересно отметить, что при такой работе в Монтиусон на сменном кислом известковистом шлаке, в мартеновской печи удается получить такую хорошую сталь, что дальнейшая рафинировка ее в электрической печи не улучшает ее качества.

В Мотовилихинском заводе для той же цели в шлак во время кипения кидали лом шамотного кирпича; введение Al_2O_3 в шлак имело то же значение, что и прибавление CaO : уменьшая концентрацию в шлаке FeO и MnO , глинозем способствует получению вполне адовой стали.

Прекрасные качества тигельной стали объясняются составом спелого шлака в тиглях, представляющего силикат Al_2O_3 , MgO ,

¹ По сообщению проф. К. П. Григоревича.

MnO со следами FeO, дымчатого цвета. В этом разгадка всего тигельного процесса. Пока же шлак зеленый содержит FeO, тигельная сталь пузыриста и плохих качеств—«неспелая».

Кислый скрап-рудный процесс

Швеция, благодаря обилию весьма чистых древесноугольных чугунов, представляет вероятно единственную страну, где сохранился рудный и скрап-рудный кислый процесс. Шихта составляется из одного чугуна или в смеси со скрапом. Примером может служить следующая плавка¹.

Состав шихты:

C—2,44; Si—0,42; Mn—0,63; P—0,027; S—0,01%.

По расплавлении через 285 минут от начала плавки:

C—1,57; Si—0,05; Mn—0,10%; P и S не определены.

После прибавки около 3% руды через 450 минут:

C—0,72; Si—0,065; Mn—0,065%.

После раскисления FeMn и FeSi через 465 минут:

C—0,66; Si—0,29; Mn—0,75; P—0,033; S—0,017%.

Несмотря на то, что печь имеет кислый под, подкидка руды на кипящую ванну не очень разрушает под (см. выше). Шлака получается примерно около 10% веса шихты, причем около половины шлака есть результат воздействия руды на наварку пода, и можно считать, что из пода переходит в шлак SiO₂—2 $\frac{1}{2}$ % веса шихты.

Угар при этом процессе невелик; около 2—3% веса шихты. Состав конечных шлаков: SiO₂—55—56% и (FeO + MnO) около 40%.

Окислительная способность пламени для нескольких подобных плавов характеризуется такими цифрами (табл. I).

ТАБЛИЦА I.

Окислительная способность пламени.

Поглощение O ₂ в разные периоды плавки, в процентах	П л а в к и		
	I	II	III
Сумма O ₂ для окисления примесей	3,51	3,96	3,82
Поглощено O ₂ во время расплавления	2,34	2,21	2,01
« O ₂ » » кипения	0,58	0,56	0,86
Внесено O ₂ рудой	0,60	1,19	0,95
Ванна поглощала во время кипения в час	0,19	0,14	0,25

¹ Е. Формандер, «Ж. Р. М. О.», 1915, II, 252 и Kolling Iern-Kontoretts-Annaler, 1916, II, 86.

Когда была сделана операция из одного чугуна и получена, после подкидки руды, твердая сталь, содержащая $C - 1,05\%$, то для окисления примесей израсходовано: $SiO_2 = 4,7\%$; из них получено во время расплавления $1,34\%$, кипения $1,57\%$ O_2 , и руда дала $1,79\%$ O_2 . Поглощательная способность ванны во время кипения $0,47\%$ O_2 в час.

В России возможность развития скрап-рудного или даже рудного процесса в кислых печах обуславливается следующими обстоятельствами.

Заводы, работающие на оборону готовят преимущественно твердый и полутвердый металл, для чего кислые печи, как уже было выяснено, удобнее основных. Затем при работе артиллерийского вооружения количество обечков, стружек и другого скрапа в несколько раз превышает выход годного изделия, почему такие заводы принуждены несколько раз переплавлять свой скрап. При работе на каменном угле количество серы в металле при многократной переплавке постепенно увеличивается в такой мере, что приходится для очень ответственных изделий избегать вводить в шихту свой лом, а обращаться к чистому чугуну и скрапу. Шведы предпочитают в таких случаях работать на чугуне и чистой руде.

Хотя кислый рудный процесс и имеет свои крупные недостатки, а именно: 1) руда подкидывается «на кип», а потому расход тепла весьма значителен; 2) часть руды шлакуется, и вес шлака в два раза превышает расчетный; 3) руда расходуется кусковая, но все это, вероятно, обойдется дешевле переплавки сходных слитков вместо скрапа.

В частности же на Урале, где нет недостатка в весьма чистом скрапе, наилучшей работой нужно признать такую ее организацию, когда чистый скрап покупался бы прямо с заводов производителей. При этом надо иметь в виду, что скрап одного и того же завода может быть разной чистоты: например обрезки сутунки будут грязнее обрезков кровельного железа, ибо в обрезки сутунки попадает грязь ликвации, от которой почти избавлены обрезки кровельного железа.

Исторический очерк основного процесса

Кислое мартенование, также как бессемерование, делало нас бессильными бороться с двумя главными врагами железа — с фосфором и серой. Практически говоря в кислых печах можно было перерабатывать только чистые чугуны и чистую лому, или чистые пудлинговые крицы¹. Большинство европейских стран обладает только фосфористыми рудами, поэтому совершенно

¹ Так как чистых руд в 3. Европе было очень мало, то по инициативе завода Тегге-Ноге на кислом поду готовили малоуглеродистые рельсы, заключавшие в себе около $0,6-1,0\%$ Mn , до $0,2\%$ P и $0,15-0,20\%$ углерода; эти рельсы выдерживали удовлетворительно испытания Мин. Пут. Сообщ. и производились в большом количестве, пока основной под не научил нас готовить лучший, более чистый материал.

понятен будет тот переворот, который произвел в конце 70-х годов Томас в мартеновском производстве. Идея Томаса была применена к мартеновскому производству очень скоро. Уже в 1880 г. в Петербурге было построено отделение французского завода Тетте-Нейге, так называемый Александровский сталелитейный завод¹, предназначенный специально для переработки грязного скрапа, скупаемого на рынке, грязных кливлендских и дешовых, чистых относительно серы, но фосфористых чугунов Урала, в котельное и судовое железо высших качеств для надобностей флота. Производство пошло сразу великолепно и Александровский завод явился поставщиком лучшего котельного железа в России.

Под печей Александровского сталелитейного завода был сделан набивной — из «на смерть» обожженного доломита с каменноугольной смолой. Благодаря рыхлости этого пода, он сильно проростал металлом и доставлял много хлопот во время работы.

Восьма облегчена была задача получения хорошего пода французскими инженерами Вальтоном и Ремори, взявшими привилегию на устройство пода и стенок печи из хромистого железняка, поверх которого наваривался слой доломита. Эти поды были совершеннее набивных доломитовых подов. Наконец, уже в наше время, во всеобщее распространение входит под магнезитовый, из магнезитового кирпича, поверх которого делается наварка магнезита.

Из методов работы первым появился скрап-процесс с подсадкой, для ускорения плавки, руды и окалины. Затем явился примененный бр. Горяиновыми способ работы на жидкой расплавленной руде и жидком доменном чугуне (1894 г.); но вследствие бурности реакции способ этот оказался неудобным и был оставлен.

В 1900 г. Монель в Питсбурге взял патент на обыкновенный рудный процесс на жидком доменном чугуне. Однако патент его был оспорен, и так как он не добился хороших практических результатов, то способ этот не получил распространения. Только работы инженера Рижского полит. инстит. К. К. Дихмана в Донецко-юрьевском заводе в 1905 г. произвели целую революцию в мировом приготовлении стали. Никакого патента Дихман не брал, а напротив того подверг рудный процесс самому подробному научному исследованию и широко публиковал результаты своих наблюдений и работ. Его исследования были продолжены Наске в том же Юрьевском заводе и, наконец, обработаны К. К. Дихманом в его книге «*Der basische Herdofenprozess*», узаконной в Германии высшей премией Льюга. В настоящее время все сталелитейные заводы перешли на работу рудным процессом на жидком чугуне, оказавшимся настолько выгодным, что он в состоянии заменить не только бессемеровскую реторту, но и реторту Томаса.

¹ Истребленный затем во владение Обуховского завода.

Кроме обыкновенного рудного процесса некоторое временное распространение получил способ непрерывного мартенования Тальбота, интерес к которому уже упал, так же как к его видоизменению, — способу русского инж. Суржицкого.

Гораздо более будущности имеет способ Тиль-Бертраана, видоизмененный ныне заводом Ноеш и затем способ завода Union в Дортмунде в качающихся печах Вельмана. К рассмотрению этих отдельных способов мы теперь и переходим.

Скрап-процесс в основных печах

После того, что сказано в предыдущих главах, об основном скрап-процессе остается сказать очень немногое.

Шихта может быть малоуглеродистая, тогда мы имеем чистый скрап-процесс без прибавки руды; или углеродистая, тогда мы работаем скрап-рудным процессом на твердой завалке. И в том и в другом случае шихту надо рассчитывать так¹, чтобы ванна кипела не менее $1\frac{1}{2}$ —2 часов. При менее продолжительном кипении металлы не успевают нагреться в такой мере, чтобы восстановительные реакции получили достаточное развитие, и металлы получатся плохо раскисленный. Продолжительность кипения зависит всецело от температуры печи. При низкой температуре, в плохо работающей печи, процесс кипения затягивается, но эндотермические реакции разложения закиси железа шлама и металла не развиваются, и продолжительность кипения не дает никакой гарантии спелости—раскисленности металла.

Из сказанного следует, что если кипение ванны идет вяло, вследствие низкой температуры ванны, то его ни в коем случае не следует усиливать подкидкой руды, что весьма часто имеет место в заводах. Обогащение шлама окислами железа вызовет конечно кипение даже холодной ванны, но делать из этого заключение, что металлы нагрелись, конечно невозможно. Напротив того, он делается еще холоднее и еще более насытится закисью железа.

Если мы составили шихту неудачно, и ванна скоро сделалась очень мягкой, не успев нагреться, то дальнейшее нагревание ее вне фризевания даст металл богатый закисью железа.

В этих случаях делается дополнительная подсадка чугуна, с целью ввести в ванну столько углерода, чтобы затянуть кипение на время, достаточное для нагрева ванны. Но так как расплавление штыкового чугуна требует тепла, то при плохой работе печи метод этот неприменим. На одном из Уральских заводов печь работала так плохо, что никогда не удавалось путем подсадки одного серого чугуна разогреть надлежащим образом ванну и получить достаточно спокойный металл при отливке. При каждой добавке чугуна ванна вторично окислялась, прежде чем нагревалась в должной степени. В этих случаях вместе с чугуном приходилось добавлять кремнистый или марганцови-

¹ См. Приложение III: расчет шихты.

стый чугуны, о количестве которых можно было составить себе понятие на основании следующих соображений.

Для того чтобы расплавить 100 кг чугуна, нужно истратить тепла 23 660 кал¹. Это количество теплоты может быть возмещено окислением кремния или марганца подсаживаемого чугуна, с образованием в первом случае соли кальция (Ca_2SiO_4); 1 кг кремния дает 7838 кал и марганца—1650 кал, откуда следует, что прибавка холодного чугуна не остудит ванну, если в прибавляемом чугуне содержание кремния будет повышено до

$$\frac{23\,660}{7838} = 3,02\%,$$

или марганца до

$$\frac{23\,660}{1\,650} = 14,34\%.$$

Вот почему для «подогрева», а вернее для затяжки операций с целью их нагрева, часто применяют подсадку холодного, сильно кремнистого чугуна или лучше зеркального чугуна с 15%, Mn. Последний лучше, ибо более углеродист (5,5%, C) и не связывает флюса, как SiO_2 .

При горячо работающих печах ванна получает в единицу времени так много тепла, что его с избытком хватает и на возмещение потери тепла от расплавления подсадки чугуна на нагревание ванны, и на развитие реакций восстановления. Здесь подсадка нужна только как элемент обуглероживания ванны, как элемент, связывающий кислород пламени, передающийся через шлак ванне, и для затяжки операции на лишние $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ часа, чтобы завершить весь цикл реакций мартеновской печи.

Возвращаясь к скрап-процессу как основному, так и кислому, нужно заметить, что скрап-процесс вообще отличается нижеследующими свойствами.

1. Небольшим количеством шлака. При работе на чистых чугунах, в горячо идущей печи, количество шлака бывает так мало, что при новой подлине, всасывающей шлак в откосы, приходится прибавлять оборотный шлак. Роль шлака, как посредника между кислородом пламени и примесями ванны, почти уже выяснена, поверхность жидкого металла окисляется пламенем не так энергично, как поверхность шлака, а потому понятна причина замедления работы печи, в случае когда шлак почти не покрывает ванны. В особенности изменяется при этом период восстановительных реакций плавки, когда в нормальных условиях, обедненный металлическими окислами шлак прикрывает и защищает ванну от окислительного воздействия пламени.

Поэтому о спуске шлака в данном случае говорить не приходится. Если же тем не менее в основном процессе сталевары находят непременно необходимым спустить шлаки, то они это

¹ Для расплавления 100 кг чугуна нужно тепла:

$100 \cdot 1200 \cdot 0,178 + 100 \cdot 23 = 21\,360 + 2\,300 = 23\,660 \text{ кал.}$

делают за счет прибавляемой руды и ограничивают время спуска шлака первым периодом плавки. Спускается тогда чрезвычайно железистый шлак. Я уже упоминал, что в таком спуске шлака при малосернистой шихте нет никакой необходимости (стр. 208).

2. Так как шлака при чистом скрап-процессе мало, руды не прибавляется совсем, то реакция между окислами железа шлака и углеродом ванны идет очень спокойно, и во время кипения ванна почти не поднимается. Этим скрап-процесс резко отличается от рудного процесса, где увеличение объема ванны во время кипения приобретает иногда характер бедствия. Спокойное течение операции дает возможность при устройстве печи для скрап-процесса делать низкие откосы и располагать пороги газовых окон над уровнем ванны гораздо ниже, чем при рудном процессе, когда ванна наддувается так, что может залить их пенистым шлаком.

Поднимая пороги газовых пролетов на 300—400 мм над уровнем спокойной ванны скрап-процесса, мы совершенно гарантируем себя от всяких случайностей. Это же расстояние для рудного процесса приходится делать не менее 600—800 мм.

3. Характер работы печи при скрап-процессе отличается своей меньшей напряженностью. Работа печи скрап-процесса распадается на два периода: а) расплавление шихты, б) фришевание и нагревание ванны. Последний период есть бессемерование или томасирование на подду, во время которого ванна согревается реакциями окисления примесей. Поэтому скрап-процесс самый легкий для печи типа мартенования. Этот процесс может идти удовлетворительно даже на плохих, сравнительно, печах и при плохом ими управлении. Однако и тут заметна разница между печами и плавильщиками. В некоторых заводах скрап-процессом делают только 2—2½ плавки в 24 часа и требуют в чугуна побольше С, Si, Mn и даже Р. В других заводах делают четыре и более четырех плавки и просят чугуна по возможности бедный примесями и белый. Разница между этими заводами та, что печи последних заводов работают горячее печей первых заводов.

При переходе этих заводов на рудный процесс на жидком чугуна вместо ускорения работы может быть замедление ее и печь, работавшая более или менее сносно скрап-процессом, может оказаться совершенно неудовлетворительной для работы процессом рудным. Вот это и следует всегда иметь в виду при суждении о скрап-процессе и проектировании печей для рудного процесса.

Основной рудный процесс на жидком доменном чугуна

Этим процессом производится почти вся мировая добыча железа. В самом деле кислый мартеновский процесс, бессемерование, а в последние годы и томасирование постепенно, шаг за шагом, уступают свое место основному рудному процессу.

Для ведения рудного процесса применяются обыкновенные основные мартеновские печи, в которых нужно предусмотреть только увеличение объема ванны во время кипения красным пузырем в 2—3 $\frac{1}{2}$ раза.

Следовательно пороги газовых окон надо сделать выше уровня ванны на 600—800 мм, чтобы пена шлака не залилась в пролеты; у окон надо предусмотреть необходимость устройства очень высоких ложных порогов. Затем печь должна быть конструирована на возможность наибольшей тепловой отдачи. Печь рудного процесса должна греть так, как ни в каком другом процессе, что видно из следующих, уже знакомых нам положений.

Общепринятая система работы рудным процессом на жидком доменном чугуна такова: в печь заваливается весь идущий в плавку известняк и руда, которые можно слегка подогреть. Сильный нагрев не рекомендуется, ибо может вызвать слишком бурную реакцию в период окисления углерода. Во время подогрева известняк обращается в известь, руда выделяет влагу. Затем вливается сразу или частями доменный чугун, и происходит чрезвычайно быстрая реакция окисления всего кремния, почти всего марганца и значительной части фосфора, (согласно схеме фиг. 32). Как показал наш расчет стр. 167¹ все эти примеси теряются чугуном, причем температура чугуна не поднимается ни на один градус. Если примесей, дающих тепло, много, то в этот период может окислиться за счет руды некоторое количество углерода, т. е. произойдет реакция, которая поглотит весь избыток тепла реакций окисления Si и Mn.

Итак в результате этого первого периода работы рудным процессом мы получаем: чугун, почти не содержащий примесей, дающих тепло, и богатый окислами железа шлак. Дальнейшее окисление углерода чугуна кислородом окислов железа, растворенных в шлаке, всею тяжестью ложится на печь. Вся теплота, потребная на восстановление железа из шлака, дается печью и только печью. Отсюда мы видим, что рудный процесс налагает на печь весьма трудную задачу: прогревать металлы под толстым слоем шлака и давать ему столько тепла, чтобы окислить углерод ванны за счет кислорода окислов железа.

Эта задача несравненно труднее задачи печи при скрап-процессе, когда теплота окисления Si, Mn и P помогает пламени в нагреве ванны, а углерод ванны выгорает в своей большей части за счет кислорода пламени. Вот почему рудный процесс идет с успехом только в тех заводах, где печи хорошо греют.

Спрашивается, какой чугун более всего пригоден для рудного процесса. Желателен ли чугун богатый Si, Mn, или бедный ими, т. е. желателен ли серый чугун или белый? Химически

¹ При заливке чугуна в печь впервые реакции окисления Si и Mn идут почти без участия в реакции известняка, а потому для суждения о термичности этих реакций нужно придерживаться или цифр табл. XXII, или первого столбца цифр стр. 178. Второй же столбец стр. 173 надо применять в тех случаях, когда руда и флюс идут в ванну.

горячий или холодный? Так как все реакции окисления холодной рудой Si, P, Mn идут почти с нулевым эффектом (табл. XXXII), то состав чугуна и его первоначальная температура для рудного процесса безразличны.

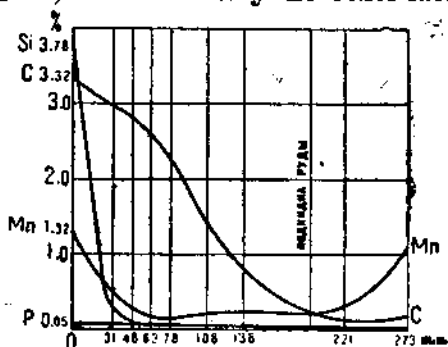
Когда первый период реакции руды на Si, Mn и P кончится, то мы получим холодный чугун, содержащий почти один углерод, и слой железистого шлака над ним. Если Si, Mn и P было в чугуне мало, а руда и флюс подсаживались в небольшом количестве, то шлака будет не много. Если Si, Mn и P в доменном чугуне было много, то и шлаку будет много. Итак богатство доменного чугуна Si, Mn и P увеличивает только количество шлака, расход руды и известняка, и ни на йоту не облегчает процесса. Не так как греть металл под толстым слоем шлака очень затруднительно, то для рудного процесса следует брать наиболее дешевый доменный чугун, содержащий Si и Mn не более того, что соответствует наилучшим условиям введения доменной плавки.

Что касается физической теплоты чугуна, то горячий доменный чугун ускорит несколько начало горения углерода и следовательно, немножко ускорит и самый процесс; но большого значения начальная температура чугуна не имеет, а потому стывший чугун из миксеров без отопления, т. е. чугун, освободившийся в миксере от большей части бывшей в нем серы, весьма пригоден для рудного процесса.

Мы видели, какое значение для процесса бессемеровского и томасирования имеет первоначальная температура чугуна. Для этих процессов физически горячий чугун есть залог успешности хода всего процесса, вот почему работа миксеров до крайности затруднена в заводах, работающих по способу Бессемера и Томаса. Этих затруднений не существует при рудном процессе. Вы можете давать в печь совершенно стывший чугун из миксеров. Продолжительность операции увеличится при этом минут на 15—20, и реакции взаимодействия чугуна с рудой пойдут сперва менее бурно.

Возможность работы рудным процессом на стывшем (т. е. обедненном серой) чугуне представляет громадное преимущество рудного процесса перед продувкой.

Ход рудного процесса виден из табл. LI и диаграммы фиг. 37, взятых у К. Дихмана¹.



Фиг. 37. Диаграмма выгорания примесей при плавке по способу рудного процесса по исследованиям К. К. Дихмана.

¹ Der basische Herdofenprozess, стр. 221—222.

Вышеозначенная операция была проведена специально из очень кремнистого чугуна (3,78% Si) и она очень резко подчеркивает первый период окисления Si, и Mn, после чего наступает период затихья окисления примесей. Окисление углерода начинается очень медленно, температура ванны при этом невысокая. Перелом от энергично идущей экзотермичной реакции окисления Si к эндотермичной реакции окисления углерода, наступивший примерно через 28 минут от начала плавки, прекрасно виден на диаграмме (фиг. 37).

Конечный шлак этой операции заключал всего 4,8% Fe и 6,25% Mn. Восстановление марганца из шлака указывает на очень горячий ход этой операции и на прекрасную работу печи, тем не менее окисление углерода идет несравненно медленнее, чем горение Si.

Так оно конечно и должно быть. Всякая реакция с поглощением тепла идет постольку, поскольку получает тепло от печи.

В своей книге Дихман дает следующую таблицу производительности печи в час в зависимости от содержания Si в чугуне:

Si — 0,6%	4 440 кг стали
1,0%	4 820 » »
1,5%	4 590 » »
2,0%	4 540 » »
2,5—2,8%	4 490 » »

Первая строка относится к белому чугуну не только химически, но и физически холодному, почему естественно некоторое замедление работы печи; остальные же строки указывают на явную тенденцию уменьшения производительности печи в зависимости от избытка содержания кремния, что вполне совпадает со сказанным на стр. 238, что избыток Si, Mn и P, увеличивая количество шлака и не согревая ванну, только обременяет печь.

Для практиков рудного процесса весьма важно знать, как прибавлять руду — всю ли сразу, частями ли, нагревать сильно или слабо, или даже ее расплавлять. Для решения этого вопроса, надо сказать несколько слов о характере окисления углерода. При рассмотрении скрап-процесса мы видели, что окисление углерода начинается с периода пены, который переходит в период кипения красным пузырем и затем белым пузырем.

В рудном процессе наблюдаются те же три периода, но период пены иногда приобретает характер бедствия. Пена развивается с такой стремительностью, что заполняет всю печь, и ее спускают через окна, чтобы она не ушла в регенераторы. Спущенный при этом шлак чрезвычайно богат железом и отправляется в доменную печь. Избежать этого бурного периода пены есть задача сталевара.

Практика показывает, что если первый период экзотермических реакций горения Si, Mn и P проходит за счет сильно на-

ТАБЛИЦА LI.
Плавка 1093 от 1/II 1903.

Посажено: 16 213 кг жидкого чугуна, содержащего 3,78% Si, 5 000 » руды, состоящей из 95% Fe₂O₃ и 5% SiO₂, 1 500 » известкового камня.

По истечении 221 минуты было присажено еще 80 кг руды.

Время в мин.	Металл				Шлак				Выпущено количество шлаков в % от веса за взв.	Примечание
	C	Si	P	Mn	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	Mn		
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
—	3,82	3,78	0,03	1,84	—	—	—	—	—	Чугун.
31	2,98	0,75	0,01	0,45	28,31	30,85	6,87	3,96	24,6	Ванна горячая, реакция бурная, энергичная, шлак густой.
48	2,88	0,19	0,01	0,28	26,04	80,24	3,60	4,17	33,3	Реакция также энергичная; на 58-й м. — шлак поднимается.
63	2,67	0,05	0,01	0,17	23,52	27,52	2,91	4,24	35,3	Реакция очень бурная. На 73 м. ванна опускается, реакция слабеет.
78	2,50	0,05	0,01	0,10	22,80	26,54	3,08	4,27	36,1	Реакция ослабела.
108	1,85	0,02	0,01	0,21	16,32	18,32	2,40	4,66	34,9	Плавка холодная, прибавлено 600 кг известков. камня.
138	0,50	0,02	0,01	0,17	10,20	12,03	1,20	4,87	33,5	Прибавы 400 кг изв. камня. На 163 м. плавка холодна. Реакция прекратилась. На 173 м ванна стала теплее. На 178 м прибавы 110 кг изв. камня, шлак жидк., еще прибавы 108 кг изв. к. На 193 м прибавы 80 кг руды и 150 кг изв. камня.
221	0,08	0,02	0,01	0,28	6,24	6,48	1,71	4,42	86,4	Плавка нагрета, 100 кг изв. камня, проба не вышла. Присажено 50 кг FeMo. На 253 м проба хорошо вышла, не краснеломка. На 258 м проба вышло 160 кг FeMo.
273	0,09	0,02	0,01	1,02	4,80	4,94	1,37	6,25	38,9	Выпуск.

гретой руды, т. е. с выделением тепла, то под влиянием термического толчка, который дается ванне горением этих примесей, начинается горение углерода в то время, когда шлак еще холоден и густ. Вот это преждевременное окисление углерода и порождает выделение пены.

Если руда холодна, то вся теплота, выделяющаяся реакциями окисления Si, Mn и P, идет на нагревание руды и разложение известняка; углерод начинает гореть только под влиянием согревания ванны печью, когда теплота передается через шлак и шлак горячее металлической ванны. В этих условиях кипение ванны идет с чрезвычайной интенсивностью, но вследствие подвижности шлака пузыри окиси углерода легко лопаются, и пены не наблюдается.

Поэтому общепринятый ныне метод работы рудным процессом состоит в работе на холодной или очень слабо нагретой руде, заваливаемой сразу. Из расчетов, приведенных на стр. 169—173, нам ясно, почему отвергнута система подсадки холодной руды и известняка во время хода операции, — потому, что такой метод работы обременяет печь очень большим расходом тепла, а следовательно, затягивает ход плавки.

Вопрос о составлении шихты при рудном процессе и о пригаре металла решается путем расчета (см. Приложение III, расчет шихты).

Способ бр. Горяиновых

Несомненно, что способ бр. Горяиновых был родоначальником рудного процесса, но бр. Горяиновым пришла идея рудного процесса в гораздо более сложном варианте, чем общепринятый ныне способ К. К. Дихмана.

Братья Горяиновы думали достигнуть наилучших результатов, если сплавить руду с известью и влить в получившийся шлак жидкий чугун.

Действительность вполне оправдала расчеты бр. Горяиновых, но реакция шла так бурно, что управлять ею не было никакой возможности. Кроме того рудный процесс налагает на печь чрезвычайно тяжелую задачу нагрева ванны после первой необузданной реакции кипения, а печи бр. Горяиновых были плохой конструкции. В результате их способ не давал экономических выгод и был оставлен.

Невыгоды этого способа:

- 1) бурность начала кипения ванны,
- 2) громадная потеря времени на подготовку шлака,
- 3) потеря пая кислорода во время плавления Fe_2O_3 , которая обращается при этом в Fe_2O .

Лабораторные исследования Е. Кольмейера¹ вполне подтвердили эти данные практики. Оказывается, действительно, что Fe_2O_3 перед плавлением обращается в Fe_2O . Для того чтобы полу-

¹ «Metallurgie», VI, 1909, 323

нить температуру плавления чистой Fe_2O_3 , ее нагревали в струе кислорода, при этом температура плавления окиси железа оказалась равной 1565° , т. е. выше температуры плавления железа.

Температура плавления Fe_2O_3 определена в 1527° . Конечно, температура плавления руды в смеси с CaO , содержащей SiO_2 , Al_2O_3 , MgO и пр., хотя и, в небольших количествах, много ниже 1527° , тем не менее, для образования этого шлака нужно время и все же высокая температура. В настоящее время способ Горяиновых совершенно оставлен. Но заслуга бр. Горяиновых тем не менее велика. Они показали, что реакция руды на чугун идет в высшей степени энергично, и заставили других обратить внимание на руду, как на окислитель примесей чугуна.

Мы видели, что в конечном мартеновском шлаке $\Sigma(\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5)$ в среднем должно быть не более 25%; исходя из этой цифры, мы найдем, что одному проценту кремния в чугуне будет соответствовать 2,14% SiO_2 и 8,56% шлака; одному проценту фосфора будет соответствовать 2,3% P_2O_5 и 9,2% шлака. Из сказанного следует, что например при содержании в чугуне $\text{Si} - 1,5\%$, $\text{P} - 2\%$, вес шлака будет равен:

$$8,56 \cdot 1,5 + 9,2 \cdot 2 = 31,24\% \text{ веса металла.}$$

Такое огромное количество шлака прикрывает зеркало ванны толстым слоем и делает прогрев ванны весьма затруднительным. Поэтому переработка грязных кливлендских чугунов, или фосфористых темасовских рудным процессом крайне затруднительна; обилие фосфористого шлака загромождает печь и замедляет нагревание. Было необходимо так или иначе удалить излишек шлака. Эта задача была решена двумя германскими инженерами — Тилем (Thiel) и Бертрамом (Bertrand).

Процесс окисления примесей рудой, как сказано выше, распадается на два периода: 1) период экзотермических реакций окисления Si , Mn и P , 2) период эндотермической реакции окисления окислами железа углерода. Огромное количество шлака дает именно первый период окисления, а потому если выделить его из процесса, то этим путем можно будет избавиться от главной массы шлака. К тому же реакции окисления Si , Mn и P идут чрезвычайно быстро, а потому особых затруднений такое выделение не представляет.

На практике работа велась Тиль-Бертрамом таким образом: весь процесс велся в двух печах; в первую печь присаживалось столько руды и известняка, сколько нужно, чтобы окислить и сфлюсовать весь Si , P и Mn , и затем вливался доменный чугун. Через два часа обыкновенно ванна состояла из почти чистого углеродистого железа и шлака, содержащего SiO_2 , P_2O_5 и MnO .

п. 1.0 плавкости ферратов кальция см. С. Гильберт и Е. Коэльмер «Ж. Р. М. О.», 1910, 177 и 564.

происшедшие от окисления Si, P и Mn. Ванна эта сильно прогревалась, чтобы обеднить шлак окислами железа; шлак получался предельной кислотности, 33—34%, $\Sigma(P_2O_5 + SiO_2)$, но бедный FeO (около 6-ти %); некоторая очень небольшая часть фосфора при этом оставалась в металле. Делали выпуск, и металлы переводили в другую печь, откуда предварительно сажали остальное количество руды и извести, а иногда и некоторое количество скрапа. Здесь образовывался новый чистый шлак, и ванна кипела, освобождаясь от углерода. Химическая сторона процесса видна из таблиц анализов, взятых у Нобля¹ (табл. LII и LIII).

Рассмотрение таблиц показывает, что выгорание фосфора в мартеновском процессе отличается от выгорания P при томасирований. В то время, как в томасовском процессе P горит последним, в мартеновском процессе он горит, как только появится богатый известью шлак, способный связать P_2O_5 в $(CaO)_3P_2O_5$.

В плавке 1465² надо обратить внимание на $\Sigma(SiO_2 + P_2O_5)$ шлака первого периода, равную 33,53%, на $\Sigma(FeO + MnO)$ равную 8,6%, на содержание P в металле (0,26%), как следствие кислотности шлака, и на восстановление марганца в металле, свидетельствующее о весьма высокой температуре печи, благодаря чему содержание углерода в первой печи понизилось с 3,28 до 1,46%. Второй период в другой печи протекает при сравнительно невысокой температуре, на что указывает богатство окислами конечного шлака, $\Sigma(MnO + FeO)$ равна 27,28%, и отсутствие процесса восстановления марганца в металле, обычного при горячем конце плавки. Десульфурация чугуна, благодаря смене шлака, оказалась довольно совершенная. Количество серы упало с 0,132 до 0,067%. О плавке № 5311 нужно сказать то же самое, что и о плавке № 1465.

Шлаки первого периода процесса Тиль-Бертра на оказываются настолько богатыми P_2O_5 (до 25%), что идут на удобрение. Шлаки второго периода возвращаются в доменные печи для извлечения Fe и Mn.

Однако работа по способу Тиль-Бертра на в двух печах оказалась очень неудобной. Было очень трудно регулировать ход печей так, чтобы они шли с одинаковой скоростью; ремонты их часто не совпадали, и это очень понижало их производительность. К этому присоединялась еще нижеследующая неважность: в печи № 1, работавшей постоянно первым периодом, температура была ниже, чем в № 2 и под рос, а в № 2 под разедало. Растущую подину приходится постоянно травить, разведенную заправлять, что требует большой затраты времени. Поэтому способ Тиль-Бертра на был видоизменен заводом Hoersch. Работу стали вести в одной печи, но после первого периода плавку выпускали в ковш. В ковше шлак отделялся от металла,

¹ Стр. 388 и 389.

² F. Springorum. Опытное исследование мартеновского процесса — способа завода Hoersch, «Metallurgie», 1916, 129. Также «Ж. Р. М. О.», 1910, ч. II, стр. 593.

Таблица III.
Анализ плавки по Ноблю.

№ плавки	Время плавки	Цирконий присадок	Состав металлов, %					Состав шлака, %							Садка и до- бавки	Примечания		
			C	P	Mn	Si	S	FeO	MnO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	S			SiO ₂	
№ 1465	12 ч. 15 м.	1-й период	3,28	1,860	0,96	0,32	0,132	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Садка: 73 230 кг чугуна; 1 580 кг извести; 3 440 кг шихто- вой руды; 700 кг окислов.	Вент чугуна
	1 » 10 »		2,47	0,590	0,17	сл.	0,102	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	1 » 30 »		1,90	0,470	0,22	»	0,098	10,25	5,03	1,36	44,56	4,32	22,85	0,089	12,20	—		
	1 » 40 »		1,65	0,370	0,22	»	0,098	7,06	4,96	1,38	45,48	4,00	22,36	0,124	11,80	—		
	2 » 30 »		1,46	0,260	0,34	»	0,082	4,67	3,93	1,00	48,86	4,00	22,13	0,138	11,40	—		
	2 » 60 »		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
№ 1466	3 » 50 »	2-й период	0,385	0,090	0,29	сл.	0,100	19,64	13,43	3,17	33,64	6,92	6,25	0,110	14,20	Добавки: 105 кг окисл; 160 кг извести; 205 кг извести (4 ч. 55 м.); 200 кг FeMn.	Вент металл	
	4 » 10 »		0,205	0,060	0,23	»	0,089	15,78	12,08	3,00	36,78	6,70	6,70	0,165	15,40			—
	4 » 30 »		0,090	0,045	0,26	»	0,090	15,83	8,88	2,32	43,88	6,00	5,50	0,239	13,20			—
	4 » 45 »		0,075	0,035	0,26	»	0,080	14,13	10,19	2,21	43,79	6,10	5,57	0,206	14,20			—
	5 » 05 »		0,058	0,035	0,27	»	0,078	16,23	8,32	2,20	45,30	5,9	5,55	0,275	14,00			—
	5 » 10 »		0,045	0,030	0,25	»	0,077	17,20	7,67	2,00	46,19	6,12	5,15	0,316	13,10			—
№ 1467	5 » 15 »	3-й период	0,080	0,040	0,47	»	0,067	17,03	10,25	1,90	46,28	5,92	5,00	0,344	12,40	Выпуск		
	5 » 15 »		0,080	0,040	0,47	»	0,067	17,03	10,25	1,90	46,28	5,92	5,00	0,344	12,40		—	

ТАБЛИЦА LIII
Анализ пласки по Ноблю.

№ плавки	Время вып. ти проб	Периоды процессов	Состав металлы в %						Состав шлака в %							Содерж. балки	Примечания	
			C	P	Mn	Si	S	FeO	MnO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	S	SiO ₂			
П л а в к а № 2311	6 ч. 45 м.	1-й период	3,180	1,85	1,52	0,60	0,104	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Содерж.: 3240 кг песчаной руды; 960 кг окалины; 1200 кг известия; 21450 кг чугуна.	Около 1 пер.
	7 » 15 »		2,920	0,68	0,23	сд.	0,054	21,43	11,61	0,53	27,09	5,01	24,44	0,28	9,50			
	7 » 45 »		2,240	0,37	0,30	»	0,068	9,19	9,45	0,50	37,38	5,01	26,22	0,33	10,40			
	8 » 10 »		1,850	0,30	0,32	»	0,056	6,08	7,86	0,40	42,66	5,04	24,86	0,35	10,80			
	8 » 20 »		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Содерж.: 8400 кг сера; 500 кг окалины; 1500 кг песчан. руды; 1000 кг известия.	
8 » 38 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
9 » 55 »	0,193	0,08	0,18	сд.	0,075	31,99	11,98	1,80	29,67	6,40	8,88	0,13	10,80					
10 » 20 »	0,260	0,03	0,18	»	0,071	86,35	10,29	1,39	29,44	5,29	6,13	0,41	10,80					
11 » 00 »	0,210	0,04	0,16	»	0,064	14,86	10,62	1,60	43,68	6,56	9,86	0,34	12,90	Добавки: 112 кг испанск. руды; 105 кг известия; 124 кг известия; 200 кг ф.м.				
П л а в к а № 2312	11 » 15 »	2-й период	0,105	0,05	0,25	»	0,068	14,32	9,51	2,37	44,46	6,16	9,93	0,63	12,60			
	11 » 25 »		0,043	0,03	0,24	»	0,065	17,29	9,03	2,76	48,72	5,80	8,88	0,19	11,80			
	11 » 30 »		0,055	0,03	0,23	»	0,078	17,29	8,71	2,02	43,72	5,02	8,64	0,32	12,00			
	11 » 40 »		0,095	0,18	0,49	»	0,073	17,29	9,86	2,46	44,46	6,56	7,84	0,47	11,40			

ТАБЛИЦА LIV.

Производительность и расход материалов за год работы мартеновских печей (Hoesch-процесс) завод Hoesch.

Расход металлов за год работы мартеновских печей зав. Hoesch:

В е с о м е т а л л о в ы							
Томас. чугун	Гема- тит	Зеркаль- ный	Ферро- марган	Ферро- силиций	Лом чуг.	Стааль. скрап	Всего
39 209 647	4 600	120 950	404 848	7 080	83 800	11 631 695	48 462 620
38 214 247							
74,72%		0,25%	0,84%	0,02%	0,17%	24%	100%

ТАБЛИЦА LV.

Производительность зав. Hoesch.

В ы х о д		Метал. садки на 1 тн году. слитков кг	Число пачное на 1 деп.	Годных слитков на 1 пачку кг
Годных слитков кг	% от веса садки			
50 605 865	104,43	957,67	2,02	29 577

Таблица LVI.
Расход материалов за. Носеш.

Р а з о х о д	кг	На 1 т готов- ных слитков		Средний состав материалов:					
				Томас. чугуна из миксера: 3,90% C; 1,82% P; 1,05% Mn; 0,41% Si; 0,034 S.					
				Металла в конце 1 пер.: 1,95% C; 0,15% P; 0,36% Mn; следы Si; 0,07% S.					
			Шлак 1 пер. в проц.: Шлак 2 пер. в проц.:						
			Шлак 1 пер. идет на приготовление фосфатов. 6 376 т о 20—23% P ₂ O ₅ или 125 кг на 1 т готовых слитков.	Fe . . . 4,63	SiO ₂ . . 11,00	Fe . . . 14,10	SiO ₂ . . 13,20		
				Mn . . 4,76	Al ₂ O ₃ . 2,10	Mn . . 8,54	Al ₂ O ₃ . 2,99		
				CaO . . 41,91	MgO . . 7,20	CaO . . 40,13	MgO . . 7,50		
				P ₂ O ₅ . . 24,93	S . . . 0,36	P ₂ O ₅ . . 7,47	S . . . 0,44		
				Маткой стали: 0,07% C; 0,02% P; 0,44% Mn; 0,055% S.					
			Шлак 2 пер. идет на пе- реработку в дом. печи: 7 439 т или 147 кг на 1 т готовых слитков.	Окалина		Шлак		Мягет.	
						руда		руда	
Руда и окатыш	11 010 565	217,5							
Кокс	177 060	3,0							
Известь	4 749 275	94,0							
Генерат. уголь	12 550 672	248,0							
Осм. материалы	1 951 920	39,0							
Кирп. обжиг. однеуп.	161 858	3,0							
Шамот. кирпич	422 566	8,0							
Днас.	942 321	19,0							
Фасон.	229 977	4,0							
Кирпич для дымоходов	270 982	5,0							
Магнезитов. кирпич	46 089	1,0							
Кирпич для регенера- торов	126 877	2,0							
Масса для футеровки ков- шней	402 627	7,0							
Цезок	277 444	5,0							

в это время отверстие печи заделывали и металл возвращали опять в печь, в которой заводили второй шлак, и кончали плавку. Работа печи по способу Ноевsch видна из табл. LIV, LV, LVI.

Непрерывный процесс Тальбота

Печи для процесса Тальбота делаются огромной емкости (до 200 т) системы Вельмана (качающиеся). Когда операция в такой печи закончена, и металл надлежащих качеств получен, из качающей печи выпускается около 30—40% ее содержимого. Раскисление и обуглероживание металла ведутся в ковше. Металл разливается по изложням, а печь готовится для приема новой партии чугуна. Для этого прежде всего правят обнажившиеся на 150—180 мм откосы доломитом. Когда откосы заправлены, обогащают шлак окалиной, прибавляют обожженной извести¹ (а не известняка) и вливают порцию свежего чугуна. Чугун льют потихоньку, ибо реакции окисления Si, Mn, P и S идут все вместе и чрезвычайно бурно. Лучше всего чугун, окалину и известь разделить на две, три порции. Влитая порция чугуна обращает металл ванны в полутвердую сталь, весьма энергично восстанавливающую железо из шлака. Когда шлак обеднётся железом² и обогатится $\Sigma(P_2O_5 + SiO_2)$ ³, его сливают. Прибавляют извести для получения нового чистого шлака и дают ванне прокипеть и нагреться для получения мягкого железа. Когда получено мягкое железо, то делают выпуск, отливая из печи 30—40% ее вместимости. Далее повторяют описанную операцию.

Недостатки этого способа очень велики.

1. Раскисление ведется в ковше, что гораздо рискованнее, чем раскисление в печи, где можно работать с определенной выдержкой.

2. Второй период, т. е. окисление последних десятых долей процента углерода и получение здорового мягкого металла над-

¹ Значение этого см. стр. 173.

² Шлак анализируется на железо тут же у печи. Устройство Тальботом лаборатории у самой печи есть нововведение, обещающее громадные успехи мартемовской плавки. Такие лаборатории должны делать непрерывно во время плавки два определения. 1) Определение содержания углерода сжиганием навески в несколько граммов кислорода в электрической печи и объемное определение получившейся CO_2 по способу Виртца, что занимает 3 минуты времени. («St. und. Eis.», 1913, 449—450). 2) Определение железа шлака титрованием. Имея эти две пробы, кончающий плавку дает себе совершенно ясный отчет о качестве металла в данный момент и не может сделать неудачную плавку, ибо он обладает совершенно точным периметром плавки и может ее кончить надлежащего состава и температуры. Вся трудность ведения мартемовской печи состоит в том, что мы делаем ошибки в определении температуры ванны на глаз и выпускаем сталь или слишком горячо или слишком холодно, причем очень часто ошибаемся и считаем горячую сталь за холодную и обратно. Введение лаборатории у печи должно обеспечить правильную работу печи и уменьшить количество брака, скрапа и концов при выделке готового продукта.

³ При фосфористых чугунах шлак очень богат P_2O_5 до 20—25%, а сумма — $(SiO_2 + P_2O_5)$ достигает 35%.

лежащей температуры затруднено до последней степени. Печь должна прогреть ванну около метра толщиной, с очень небольшой поверхностью. Очевидно, что вся надежда остается на раскисление металла прибавками, которых вводится очень много.

3. Введение руды и известняка настолько понижают температуру печи, что Тальбот работает на окалине и навести (разница см. стр. 173).

4. Надежды на громадную производительность печи Тальбота не оправдываются. Обыкновенно в сутки печь дает свой тоннаж, очень редко полтора тоннажа, а потому издержки на постройку и оборудование таких дорогих печей обыкновенно не оправдываются.

Печи эти были в большой моде около 1913—17 гг., теперь же они большей частью оставлены. Впрочем, в самое последнее время такая печь вновь построена в зав. Witkowitz емкостью 200 т, и управление заводом Witkowitz удостоверяет, что получает результаты лучшие, чем в обыкновенных и качающихся печах. Производительность 200-тонной печи в 24 часа равна 300 т.

К преимуществам этого способа относится получение шлака с очень большим количеством P_2O_5 ¹ и SiO_2 , а следовательно уменьшение расхода извести. Затем экономия в теплоте, необходимой для образования шлака, и окончание плавки со шлаками более чистыми, чем при обыкновенной работе в неподвижных печах, когда в конечном шлаке сосредоточивается максимум вредных примесей.

Громадная заслуга Тальбота заключается в применении контроля мартеновской плавки при помощи лабораторного химического анализа у самой печи. Это лучшая гарантия правильной работы перожаля.

Способ непрерывного мартенования Суржицкого в неподвижных печах

Идею Тальбота Суржицкий осуществил в неподвижных печах, устраивая два отверстия: одно для выпуска $\frac{1}{4}$ ванны и второе для выпуска всей ванны. Обыкновенно он работал на верхнем отверстии. Через нижнее отверстие металл выпускался только по субботам, когда печь ставилась на маленький ремонт. Выпускать сталь через верхнее отверстие оказалось задачей чрезвычайно трудной, ибо отверстие нельзя хорошо высушить², вы-

¹ Обогащение шлака P_2O_5 очень ценно при получении шлаков, годных для удобрения, т. е. с содержанием P_2O_5 в 14%.

² Выпуск через отверстие, расположенное выше ножа, практикуется в медной плавке. Так выпускается медный штейн, причем для прекращения выпуска струя штейна пересекается конусом эластичной сырой глины насаженным на деревянный шест. Успех зависит от верности и резкости удара балкой по наставленному против отверстия шесту с конусом глины. Если удар был верен, то струя перехватывается совершенно чисто, и все отверстие заполняется глиной без остатков штейна. Работа эта требует большого навыка и ловкости.

годы же от работы по способу Суржицкого заметной не было, и способ был оставлен.

Способ Тальбота и Суржицкого раскрыл сталеварам истинную причину срыва пода. Казалось бы пода при работе по способу Тальбота должны оказывать громадные затруднения. Работать непрерывно неделями на поду и не иметь возможности его починить, кажется задачей чрезвычайно трудной.

Оказалось то, чего мы не ждали. Если под не обжигается после каждого выпуска, то его и не срывает. Оказывается, что срыв пода есть следствие окисления тех жилек металла, которыми прорастает под. Если же находящийся в поду металл не окисляется, то срыва не происходит. Работа на мертвом слое металла оказалась чрезвычайно спокойной. Да так оно и должно быть. Американцы давно работают в отражательных печах для получения штейна рудной плавки на мертвом слое штейна. Доменные мастера давно работают на мертвом слое чугуна, чем лучше всего предохраняется от разгара деща доменной печи.

Работа в качающихся печах Вельмана

Качающиеся печи дают нам возможность:

- 1) удобно спускать шлак,
- 2) разливать сталь многими ковшами.

Первое преимущество очень ценно при работе со сменными шлаками на сильно фосфористых или сернистых чугунах. Второе преимущество важно при печах громадной емкости при отливке или очень мелких или очень крупных слитков.

Например печь в 60 т емкости при разливе в мелкие слитки по 100 кг дает 600 слитков в одну плавку. Отливая сифоном даже по 30 слитков сразу, мы должны будем поставить в канаву двадцать сифонов, такой работы трудно требовать от пробки ковша. При работе в неподвижных печах в этих случаях приходится разливать сталь сразу из двух ковшей, что увеличивает персонал рабочих при разливе. При качающихся печах можно разливать сталь последовательно столькими ковшами, сколько нужно, без всякой теропливости.

При отливке очень крупных слитков до 100 т, для брони орудий и т. п., важно для уменьшения усадочной раковины затянуть время отливки до скорости отливки одной тонны в минуту. Это можно сделать очень удобно из качающейся печи.

К недостаткам качающейся печи надо отнести ее более высокую стоимость постройки; примерно в $1\frac{1}{2}$ раза дороже печи неподвижной.

При сильно фосфористых чугунах работа завода Hoersch изменена в заводе Union в Дортмунде таким образом. При окончании плавки на шлак готовой плавки закидывают порцию свежей извести (CaO). Шлак густеет. Тогда печь быстро наклоняют, сильно известковистый шлак остается в печи, а металл вытекает в ковш. Этот сильно известковистый шлак после при-

бавки к нему окалины или богатой руды утилизируется для извлечения из новой садки чугуна, кремния, марганца и фосфора, как в печи Тальбота, и затем сливается. После этого в печи образуют новый шлак, подсадкой извести и руды, и начинают плавку. Второй шлак конечно содержит гораздо меньше P_2O_5 , чем первый, и слой его гораздо тоньше, благодаря этому ванна хорошо очищается от фосфора и нагревается. Смена шлака способствует вместе с тем очищению ванны от серы. При этой системе работ все преимущества способов Тиль-Бертраана и Тальбота сохранены, неудобства же их избегнуты. Шлак получается только один (вместо двух у Тиль-Бертраана) с суммой кислот около 35%. Так как в этом шлаке заключается весь фосфор чугуна, то он очень богат P_2O_5 . Концу плавки соответствует шлак более чистый, чем обыкновенный шлак неподвижных печей. Вместе с тем работа идет на неглубокой ванне, и раскисление ведется в печи, что гарантирует возможность получения спелой, здоровой стали.

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

СВОЙСТВА ЛИТОЙ СТАЛИ

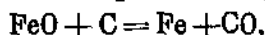
ГЛАВА ПЕРВАЯ

РАЗЛИВКА СТАЛИ

Два типа стали: беспузыристая и пузыристая сталь

Разливаемая по наложницам сталь бывает двух типов: сталь беспузыристая и сталь пузыристая, выделяющая при остывании газы CO , H_2 и N_2 . Каким образом и когда поглощает сталь H_2 и N_2 мы ничего не знаем¹. Относительно же причин насыщенности стали CO дело совершенно ясно.

В мартеновской печи все время идет реакция



и поэтому совершенно ясно, что сталь насыщена окисью углерода. А. А. Байков указывает, что сталь должна быть не только насыщенной, но даже перенасыщенной окисью углерода. Физика учит нас, что если мы будем наблюдать (фиг. 38) давление какого-нибудь газа над жидкостью, стоящую в капиллярной трубке: 1) вогнутым мениском (а), 2) горизонтальной площадкой (b) и 3) выпуклым мениском (с), то давление газов будет наименьшее в случае (а) и наибольшее в случае (с). Относительно растворимости газов существует обратное отношение: наибольшая растворимость соответствует случаю (а) и наименьшая случаю (с), и чем выпуклее мениск, тем эта разница больше.



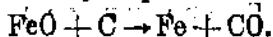
Фиг. 38. Мениски в капиллярных трубках.

Когда в жидкости зарождается самый маленький пузырек газа, то мы имеем случай вогнутого мениска с маленьким радиу-

¹ Конечно присутствие H_2 и N_2 в стали при бессемеровском производстве объяснить совсем нетрудно, гораздо труднее объяснить присутствие этих газов при непрерывном мартеновании способом Тальбота или при обыкновенном рудном процессе на жидком чугуна. В этих случаях чугун и металлы все время находятся под слоем шлака, и поэтому приходится сделать два допущения: 1) N_2 и H_2 в стали есть наследие доменного производства, или 2) N_2 и H_2 растворимы в шлаках и проникают в металлы через шлак.

сом, для того, чтобы внутри жидкости выделился газ в пузырьки при известном гидростатическом давлении, концентрация раствора газа в жидкости должна быть значительно выше давления газа в пузырьке; поэтому-то пузырьки газа с таким трудом и зарождаются в жидкости. Если реакция дает газ, то газ этот будет сначала растворяться в жидкости; выделяться в виде пузырьков он начнет только тогда, когда жидкость сильно пересытится им.

В стальной ванне все время образуется CO. Но пузыри ее выделяются не прежде, чем ванна пересытится окисью углерода. Пересыщенность ванны окисью углерода задерживает окончательное раскисление ванны углеродом по реакции



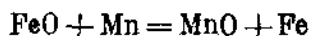
ибо отношение концентраций

$$\frac{\text{FeO} \cdot \text{C}}{\text{CO}} = \text{const},$$

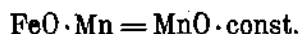
а так как концентрация CO не равна нулю, значит и концентрация FeO не будет равна нулю. Некоторое количество закиси железа в чистой углеродистой стали останется. Когда такая сталь будет стннута, из нее будут выделяться газы (см. ниже).

Итак чистая углеродистая сталь не может быть совершенно здоровой, она всегда пузыриста; для получения совершенно беспузыристой стали должны быть применены другие раскислители, окислы коих не растворимы в железе, как-то кремний и алюминий. Закись марганца немного растворима в железе, и потому марганцем трудно добиться раскисления ванны до полной беспузырности.

Действительно:

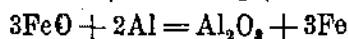


$$\frac{\text{FeO} \cdot \text{Mn}}{\text{MnO}} = \text{const}$$

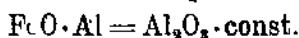
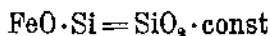


Концентрация MnO величина конечная значит и концентрация FeO тоже величина конечная, и полное раскисление ванны марганцем не осуществимо.

В случае применения Si и Al получим:



или



Но растворимость в железе SiO_2 и Al_2O_3 равна нулю, значит и содержание FeO в железе должно быть равно нулю, т. е. Si и

Al способны дать при благоприятных термических условиях полное раскисление металла.

Для приблизительного руководства количеством вводимых раскислителей и для получения стали различной степени беспузыристости может служить нижеследующее уравнение Бри-неля:

$$\text{Mn} + 5,2\text{Si} + 90\text{Al} = T,$$

где T есть общее количество раскислителей в процентах веса металла.

Значение T для беспузыристой стали равно 1,66; для пуз-ристой стали $T = 0,28$.

Отсюда следует, что кремний в 5,2 раза и алюминий в 90 раз энергичнее раскисляют сталь, чем марганец. Углерод Бри-нелем не считается за раскислитель¹.

Очевидно, что рекомендуемое уравнение Бри-неля имеет только приблизительное значение и может считаться только пер-вым приближением в вопросе о получении слитков тех или дру-гих качеств. В тех случаях, когда сталелитейщик приступает к первым пробам отливки слитков известного типа, он может для руководства вспомнить уравнение Бри-неля. При установ-лении же валового производства, в зависимости от работы печи, условий разливки и искусства сталелитейщика, в области полу-чения здоровой стали надлежащей температуры количества рас-кислителей могут подвергаться значительным изменениям.

Пользование этим уравнением облегчается трехосной диаграм-мой² (Нобль, стр. 416), например (фиг. 39), для уравнения

$$\text{Mn} + 5,2\text{Si} + 90\text{Al} = 1,66$$

в вершинах треугольника поставлены цифры, соответствующие раскислению только одним раскислителем:

	Mn	Si	Al
вершина Mn	1,66	0	0
» Si	0	$\frac{1,66}{5,2}$	0
» Al	0	0	$\frac{1,66}{90}$

На сторонах равностороннего треугольника отмечены десятые марганца, сотые кремния и тысячные алюминия. На диаграмме решена такая задача: сколько надо ввести Al, если в сталь вве-дено Si — 0,15 и Mn — 0,20. Задача решается отметкой точки g ,

¹ Уравнение это Бри-нель вывел для кислой мартеновской стали нормальной температуры, при содержании P от 0,024 до 0,039%, для слитков сечения 240×240 мм, причем отливки производились в почти холодные изложницы со стенками в 50 мм толщиной.

² Диаграмма эта основана на теореме, что сумма трех перпендикуляров из любой точки внутри равностороннего треугольника на стороны его есть величина постоянная и равная стороне треугольника.

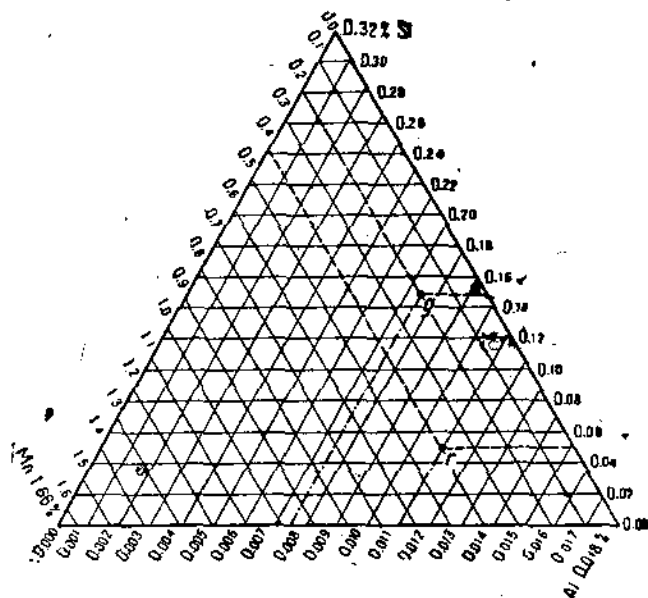
удовлетворяющей двум первым условиям. По положению ее ясно, что в сталь надо ввести 0,0075 Al. Проверим:

$$0,2\text{Mn} + 0,15\text{Si} \cdot 5,2 + 0,0075\text{Al} \cdot 90 = 1,655.$$

Другая задача, решенная на этой диаграмме: в сталь (г) введено 0,4 Mn и 0,05Si; спрашивается, сколько надо ввести Al? Ответ 0,011%. Проверка:

$$0,4\text{Mn} + 0,05\text{Si} \cdot 5,2 + 0,011\text{Al} \cdot 90 = 1,65.$$

Углеродистая пузыристая сталь ($T=0,28$) должна иметь пузыри, расположенные на такой глубине, чтобы они не обнажились при подогреве в нагревательной печи, в которой поверхностный слой слитка сгорает в окалину. Мы увидим ниже



Фиг. 39. Теругольная диаграмма для уравнения раскислителей.

что корка плотной стали тем толще, чем здоровее сварена сталь. Нездоровая сталь имеет по поверхности слитка сотовые пузыри (см. ниже, фиг. 51 и 52). Эти пузыри обнажаются при подогреве слитка и дают поверхность изделия в племах и рванинах. Такие слитки для употребления совершенно негодны. Для чего же лить пузыристую сталь? Казалось бы надо всегда вводить в сталь столько Si, Mn и Al, чтобы слитки были беспузыристы.

На самом деле это не так. Если сталь предназначена для обработки на холоду (протяжка проволоки, труб, тонкой стали для пил, перьев, холодные заклепки, подковные гвозди и т. п.), то Si и Mn являются примесями нежелательными, увеличивающими

твердость железа и уменьшающими способность железа отжигаться¹. Поэтому такие изделия делаются из пузыристой стали. Торговые сорта железа тоже делаются из пузыристой стали, в которой не так заметен вред усадочной раковины, как в слитках беспузыристых.

В ответственных же изделиях, не подвергающихся наклепу, употребляется всегда беспузыристая сталь, но тогда принимаются меры для уменьшения усадочной раковины, и наконец верхняя часть слитка (20—40% веса слитка), заключающая усадочную раковину, отсекается прочь, что значительно удорожает изделие.

Здесь кстати следует коснуться вопроса, возбуждающего всегда весьма много споров. Свариваются ли пузыри пузыристой стали? На этот вопрос надо ответить так: если поверхность пузырей окислена, и пузыри покрыты побежалостью синего цвета, то конечно такие пузыри не свариваются.

Поверхность белых пузырей состоит из выделения, в виде оболочки пузыря, феррита как следствие реакции $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$. Если при прокатке такой слиток был нагрет до высокой температуры и катался большими давлениями, то по опытам Ижорского завода поверхности пузыря свариваются настолько, что металл выдерживает маннесмановскую прокатку и самую сильную протяжку на холоду без каких-либо видимых пороков. При прокатке под малыми давлениями слитков слабо нагретых пузыри не свариваются. Однако конечно крупные скопления феррита на месте сварившихся оболочек бывших пузырей в металлографическом отношении являются недостатком изделия, устранимым довольно трудно, даже тщательной термической обработкой. Место бывшего пузыря может явиться местом неоднородности металла, местом появления возможных надрывов, трещин и т. п. Вот причина, почему для труб, жести и других ответственных изделий употребляются слитки пузыристой стали, не имеющие поверхностных пузырей. Толщина корки беспузыристого слоя призматических кристаллов должна быть не менее двадцати пяти миллиметров. При более тонком слое призматических кристаллов есть опасность, что при окислении поверхности слитка, при его нагреве возможно сообщение пузырей с атмосферой и окисление поверхности некоторых пузырей, следствием чего будут так называемые «волосовины» в изделиях.

Расположенные внутри слитка пузыри не считаются опасными для прочности приготовляемых из него труб.

¹ Твердость, сообщаемая железу Mn, Si и Al, существенно различна от твердости сообщаемой углеродом. Перед холодной обработкой стали прокаткой или волочением сталь отжигается. При этом чисто углеродистая сталь, несмотря на значительное содержание углерода, делается столь мягкой, что переносит очень хорошо процесс волочения. Напротив того, сталь с заметным содержанием Mn, Si и Al не смягчается отжигом и переносит процесс холодной обработки гораздо хуже. Вот почему такая сталь не может применяться для изделий, подвергающихся холодной обработке, и для них применяется чисто углеродистая пузыристая сталь.

Пузыри очень вредными оказываются при производстве жести. Они обнаруживаются при травлении тонких листов жести в серной кислоте, когда весь лист оказывается иногда усыянным пузырями. Выяснено¹, что такая жесьть получается особенно часто при сильно растущей, плохо раскисленной стали, дающей большие «головы» в слитках. Отсюда следует, что эти наполненные водородом пузыри находятся на листах, полученных из ликвационной зоны слитка.

Разливка беспузыристой стали. Вымораживание стали в изложнях

Общее понятие о явлении ликвации. Разливаемая по изложням сталь может быть рассматриваема, как смесь нескольких растворов из двух компонентов каждый:

$\text{Fe} - \text{C}$, $\text{Fe} - \text{P}$, $\text{Fe} - \text{FeS}$, $\text{Fe} - \text{FeO}$, $\text{Fe} - \text{Si}$ и $\text{Fe} - \text{Mn}$.

Такое представление не совсем точно, ибо уже теперь мы знаем более сложные системы, как например тройная эвтектика ($\text{Fe} - \text{FeS} - \text{FeO}$); тем не менее оно все же разъяснит нам многие явления, происходящие при остывании стали в изложнях.

Как известно, при постепенном замораживании растворов выпадает преобладающий компонент: 1) в случае тел не изоморфных в совершенно чистом виде, или 2) в случае тел изоморфных в виде более чистых «смешанных» кристаллов. В остающемся же «маточном» растворе концентрация примесей все более и более увеличивается, пока не выделится эвтектика (случай тел не изоморфных) или очень богатый примесью твердый раствор, количество примесей в котором будет максимальное (случай тел изоморфных). Благодаря явлению вымораживания состав стального слитка в различных его частях чрезвычайно не однороден, что отзываясь весьма вредно на качестве прокованных, прокатанных или отлитых из стали изделий². В какой мере

¹ В. Варначев. Меры к уничтожению пузырей при травлении листового железа, «Ж. Р. М. О.» 1911, I, 81.

² Вред ликвации и являющейся следствием ее неоднородности металла не всегда представляется нам ясно. Кажется бы совершенно неважно, если среди прекрасного металла имеются небольшие включения худшего металла; между тем это совсем не так. Чтобы выяснить себе роль ликвации, возьмем самый элементарный случай. Представим себе, что одна половина разрывного бруска состоит из очень тягучего мягкого железа, дающего удлинение свыше 35%, а другая половина из полутвердого (редьсового) металла (фиг. 40). При нагрузке бруска предел упругости мягкой половины бруска будет быстро перейден, и он получит тенденцию сильно тянуться. Этому воспротивится половина полутвердой стали и примет на себя всю нагрузку на брусок. Нагрузка на 1 кв. см твердой половины бруска быстро перейдет вре-



Фиг. 40

менное сопротивление волокон полутвердой стали, и они будут разорваны ранее, чем можно было ожидать. Когда будут разорваны твердые волокна, то вся нагрузка ляжет на мягкие волокна, и брусок будет разорван при очень малом грузе. Таким образом неоднородность бруска вызовет его разрыв по частям; сперва разрывается твердая часть, потом мягкая.

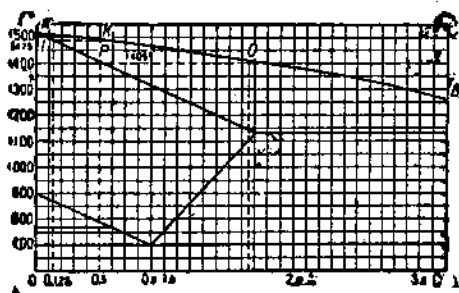
может быть неоднородна сталь в слитке видно из нижеследующего поразительного примера, приводимого Гау¹.

	C	Si	Mn	P	S
Жидкая сталь в ковше . . .	0,24	0,336	0,97	0,089	0,074
Ликвационное пятно . . .	1,27	0,41	1,08	0,753	0,418
Увеличение концентрации примесей в %/‰ . . .	430	22	11	746	465

Прекрасный металл, бывший в ковше, дал в слитке выделения грязного металла, механические качества которого совершенно не соответствуют механическим качествам состава жидкой стали. Этот пример указывает нам на чрезвычайную важность явления ликвации и на необходимость подробного ее изучения.

Из этого примера Гау мы видим, что наиболее сильно ликвирующими примесями являются: углерод, фосфор и сера. Весьма слабо ликвируют кремний и марганец. О закиси железа, к сожалению мы ничего точного не знаем. Несомненно, что она тоже ликвирует очень сильно, но непосредственных определений FeO сделано не было. Пример, приведенный Гау, представляет крайне резкий случай ликвации, — обыкновенно ликвация бывает выражена менее ярко. В пузыристой стали поднимающиеся пузыри газов перемешивают металл, и ликвация менее заметна, чем в беспузыристой стали.

Ликвация углерода. Железо кристаллизуется в кубах и октаэдрах правильной системы. Также кристаллизуется и изоморфный железу углерод (алмаз). При вымораживании раствора изоморфных железа и углерода выпадают так называемые «смешанные» кристаллы, т. е. кристаллы железа, заключающие в себе



Фиг. 41. Диаграмма Fe—C сплавов

углерод, но в количестве меньшем, чем было в первоначальном растворе. Благодаря выпадению кристаллов с обедненным содержанием углерода концентрация углерода в маточном растворе увеличивается, и температура плавления раствора понижается. При вымораживании этого обогащенного углеродом раствора выпадают опять кристаллы более бедные углеродом, чем раствор, но более богатые углеродом, чем первые кристаллы. Таким образом состав металла в корке кристаллов, нарастающих на стенке изложницы, будет все более и более углеродистым от периферии к центру слитка. Последняя капля маточного раствора может чрезвычайно сильно отличаться по своему содержанию угле-

¹ Howe. Железо сталь и другие сплавы. Пер. Жукова, стр. 423.

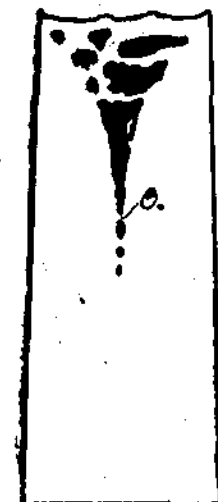
рода от первоначального раствора. Этот процесс вымораживания и происходящая при нем ликвация могут быть объяснены так.

Допустим, что из ковша налита в изложню сталь с содержанием $C = 0,5\%$ (фиг. 41). При появлении первого зародыша кристалла железа положение ее на диаграмме определится точкой k . Каков будет состав первого кристалла железа, вымороженного из этой стали? Очевидно, температура его окончательного отвердевания должна равняться температуре полного плавления стали в $0,5\%$, т. е. по диаграмме 1475° . Провожу на диаграмме линию kl параллельно оси абсцисс. Точка l укажет нам состав первого кристалла, вымороженного из стали в $0,5\%$ углерода. Согласно диаграмме плавкости железоуглеродистых сплавов в нем должно быть $0,125\%$ C . По мере выделения столь мало углеродистых кристаллов раствор делается все более и более углеродистым; точка k подвигается вниз по кривой AB . Определим состав последней капли маточного раствора, застывшего в слитке. Окончательное затвердевание стали происходит в точке p , последняя капля жидкого металла имеет состав точки O т. е. около $1,65\%$ C и стынет при температуре ниже 1405° .

Где искать в слитке последнюю каплю остывшей стали?

Остывание слитка жидкой стали происходит так: сперва стынет корка металла, непосредственно соприкасающаяся с дном и стенками изложницы, т. е. здесь выделяются наиболее чистые кристаллы, соответствующие точке l .

В следующих слоях металла содержание углерода постепенно увеличивается, и состав выделяющихся в них кристаллов соответствует промежуточным точкам между l и p , после чего затвердевает оставшийся маточный раствор, выделяя из себя кристаллы, обогащенные углеродом, состав коих определяется точками диаграммы от p до o (ликвационная область), пока наконец не застынет последняя капля металла, находящаяся в дне усадочной раковины и имеющая состав, отвечающий точке o (фиг. 42).



Фиг. 42. Усадочная раковина в слитке.

Вот приблизительная схема процесса отвердевания стали. Таково было бы строение металла, если бы отвердевшие кристаллы, представляющие собой ряд наслоений металла с содержанием углерода от $0,125$ до $1,65\%$, сохраняли бы то содержание углерода, с которым они выморозились из жидкой стали, и наконец если бы в стали не было других примесей. Слои кристаллов передают друг другу углерод процессом, выравнивающим содержание углерода и известным под именем диффузии¹, как между соседними слоями твердой стали, так и

¹ Примером диффузии углерода может служить цементация железа углеродом и приготовление цементной стали.

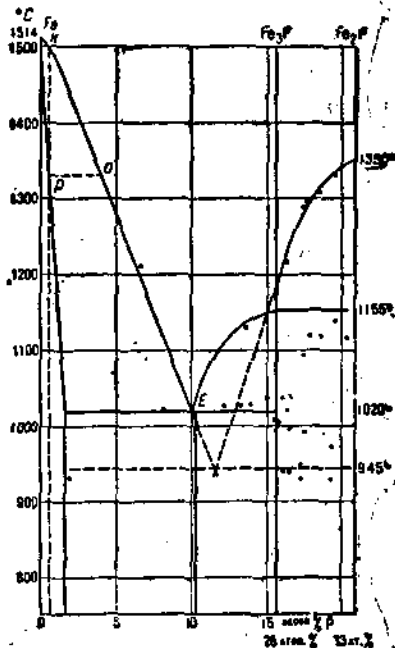
маточным раствором и вымороженными кристаллами. Процесс диффузии, обуглероживая бедные кристаллы, обезуглероживает маточный раствор, а потому очень большой разницы в составе кристаллов стали на практике не бывает.

В наиболее резком случае ликвации, сообщаемом Гау, содержание углерода увеличилось с 0,24% С до 1,27% С; обыкновенно ликвация меньше. В другом примере, приводимом Гау, максимальная разница в содержании углерода была 0,22% С и 0,78% С. В этом втором примере характерно влияние холодных стенок наложки и быстроты остуживания на состав внешней корочки слитка. Периферия слитка состоит из металла (С = 0,29% — 0,34%) более твердого, чем середина слитка (С = 0,22% — 0,24%). Очевидно, во внешней корке застывает сталь, наливаемая из ковша, сохраняя содержание углерода жидкой стали. Вследствие быстроты остуживания тут нет времени для избирательного вымерзания, но следующий слой есть уже продукт первого вымораживания, металл более мягкий, чем жидкая сталь. Этот факт пригодится нам ниже.

Ликвация фосфора. Из диаграммы плавкости Н. С. Константинова (фиг. 43) следует, что железо способно давать твердый раствор с фосфором, причем максимальное содержание фосфора, могущего заключаться в твердом железе, равно 1,7%. Температура начала отвердевания этого твердого раствора равна приблизительно 1440°. Конечная температура отвердевания есть температура, близкая к застыванию эвтектики с содержанием фосфора около 10%, т. е. около 1020° (точка E).

Разливается сталь по изложням обыкновенно только с сотыми процента фосфора. Только в исключительных случаях, как например для приготовления гаек, готовится сталь с 0,6% Р. Температура начала отвердевания (точка k) такой стали около 1500°¹. Конец отвердевания 1330° (точка p), причем последняя капля маточного раствора будет содержать фосфора (точка o) до 4%, почему при остывании ее может выделиться зернышко эвтектики с 10% Р.

При разливке обыкновенной стали с сотыми долями фосфора



Фиг. 43. Диаграмма плавкости железо-фосфористых сплавов по Н. С. Константинову.

¹ Температура плавления чистого железа определена Н. С. Константиновым в 1514°.

эвтектики конечно получиться не может, и весь фосфор остается в виде твердого раствора. Единственная металлографическая перемена, которая произойдет в металле, будет увеличение крупности зерна ликвационных пятен.

В остальном ход ликвации фосфора совершенно подобен ходу ликвации углерода. Из раствора также сперва выделяются смешанные кристаллы более бедного фосфором металла, следствием этого является обогащение маточного раствора фосфором и понижение температуры начала его отвердевания; затем выделяются кристаллы более богатые, чем прежде, фосфором, но беднее маточного раствора. Происходит опять обогащение маточного раствора фосфором и т. д.



Фиг. 44. Диаграмма плавления сплавов Fe—Fe S.

В наиболее резком примере ликвации Ga у содержание в жидкой стали 0,089%. Р. дал оликовационные пятна с 0,753%. Р.

Ликвация серы. Диаграмма плавления системы Fe—FeS, исследованной К. Фридрихом (фиг. 44), показывает, что твердых растворов FeS в Fe не существует, а потому сера при вымораживании системы должна сполна оставаться в маточном растворе до выделения эвтектики с 85% FeS

и 15% Fe или $\frac{85 \cdot 32}{88} = 30,91\%$ серы, отвердевающей при 983°.

Эвтектики этой конечно должно получиться ничтожное количество.

Действительная картина ликвации серы в стали значительно разнится от той, какая вытекает на основании диаграммы плавления системы Fe—FeS, ибо сталь представляет собой гораздо более сложную систему. В стали всегда имеется марганец и некоторое количество FeO, а потому сера в ней определяется металлографически:

- 1) в виде черных капель эвтектики Fe—FeS (с темп. плавл. 983°),
- 2) в виде ложной эвтектики Fe—FeS, FeO—Fe,
- 3) » » эвтектики FeS—MnS (с темп. плавл. 1181°)
- и 4) » » включений сернистого марганца, имеющих иногда вид правильных кубов.

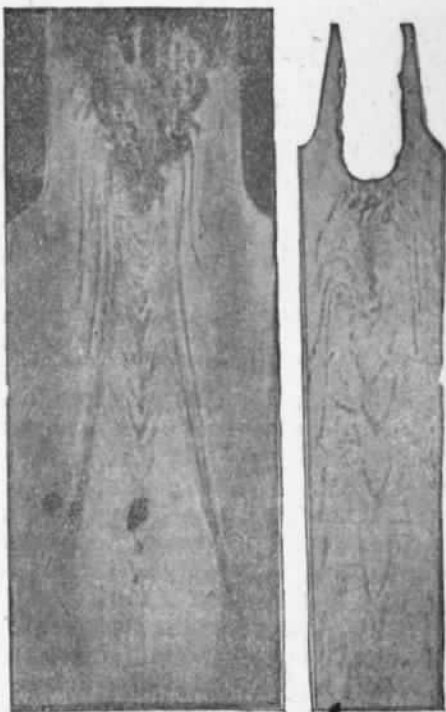
Реакция $\text{FeS} + \text{Mn} = \text{MnS} + \text{Fe} + 44,101 \text{ кал}$, как реакция экзотермическая, идет очень охотно в стывшей ванне; продукт ее MnS представляет в высшей степени тугоплавкое соединение (с температурой плавления 1620°).

Ввиду того, что температура плавления MnS выше температуры плавления железа, очень часто кубические кристаллы

MnS являются зародышами кристаллов железа, находящихся в усадочной раковине болванок (исследование А. А. Байкова). Может быть поэтому выделения сернистого марганца окружены всегда ферритом и видны простым глазом, при обтачивании изделий из стали, в форме светловин, нарушающих однородность строения изделия, понижающих результаты разрывных испытаний и дающих нередко начало микроскопических трещин.

Таким образом сера в виде FeS дает легкоплавкую эвтектику, плавящуюся при 983° . Сера в виде MnS дает очень трудноплавкое вещество. Поэтому сера, остающаяся в стали в виде FeS , или двойной эвтектики ($FeS + Fe$) и ($FeO + Fe$), должна концентрироваться в маточном растворе и остывать в слитке последней, собираясь в стенках и доньшке внизу усадочной раковины. Сера, в виде MnS , выделяется из стали во все время остывания жидкой стали; она дает в высшей степени вредные полосы светловин, видных на фотографии макрошлифа и серного отпечатка средней его части (фиг. 45).

Происхождение их можно себе представить так: изложня частично заполнена жидкой сталью; на стенках изложни уже выросла толстая корка кристаллов, внутренняя поверхность коих ограничивается линиями, видными на фотографии; в центре изложни медленно остывает жидкий маточный раствор. Выпадение из него столь толстой корки почти свободных от серы кристаллов увеличило концентрацию MnS в жидкой стали, наконец наступает момент, когда концентрация MnS



Фиг. 45. Светловинны в слитке: слева макрошлиф, справа отпечаток на серу.

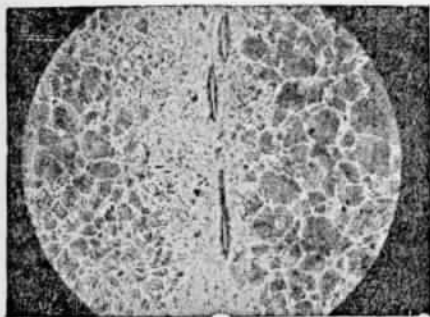
достигает того предела, когда пересыщенный раствор выделит MnS в виде кристаллов. Удельный вес жидкой стали около 7,5, удельный вес кристаллического MnS равен $3,92^1$; получившийся MnS всплывает кверху и садится слоем на выступающей щетке кристаллов корки стали, образуя так называемые «усы». При последующем остывании маточного раствора опять может

¹ См. стр. 212 примечание.

наступить момент вторичного выделения MnS и получается второй ряд усов¹.

Обнаружение такого массового выделения MnS в части слитка стали, считавшейся безусловно здоровой, объяснило появление светловин и пороков в готовых изделиях там, где их никоим образом не ожидали. Вместе с тем оно указывает на то, что в стали, стывшей в изложне, идут еще реакции, и на нее совсем не следует смотреть как на остывающий продукт законченных реакций. Напротив того, до самого момента затвердевания мы всегда должны учитывать их возможность.

Итак часть серы, имеющейся в слитке, остается в виде FeS и ликвирует, концентрируясь в стенках дна усадочной раковины.



Фиг. 46. Шлакковые включения в стали.

выделений MnS гораздо меньше, чем в непрессованных².

В. Ф. Шебанов объясняет это увеличением растворимости в стали MnS под давлением, что вполне соответствует закону Вант-Гоффа Ле-Шателье.

Н. И. Беляевым замечено, что при быстром остуживании слитка вследствие уменьшения ликвации, выделения MnS распыливаются, и вредное влияние его на слитки уменьшается. Поэтому в интересах уменьшения ликвации, по его опытам, следует сокращать период отвердевания стали в изложнях. Наибольшее выделение MnS наблюдается в медленно стывущих стальных отливках, в песчаной формовке.

Ликвация закиси железа. Определение количества кислорода в стали представляет такие трудности, что исследования кривой плавкости системы $Fe-FeO$ пока не достаточно достоверны.

Металлографически закись железа ясно не определяется³: мы

¹ Внимательно рассматривая фотографию, можно видеть в верхней части болванки еще несколько полос выделений MnS .

Весьма вероятно предположение, что в жидкой стали часть серы даже в присутствии Mn остается в виде FeS ; тогда образование «усов» можно объяснить реакцией $FeS + Mn = MnS + Fe$, идущей скачками.

² В. Ф. Шебанов, «Ж. Р. М. О.», 1913, 512.

³ Попытка в этом направлении сделана С. С. Штейнбергом. «Ж. Р. М. О.», 1911, I, 117.

не имеем надежных данных для суждения, существуют ли твердые растворы FeO в Fe . Но мы имеем косвенные указания, что закись железа должна сильно ликвировать, концентрируясь в последних остатках маточного раствора.

Убеждают нас в этом следующие факты, наблюдать которые мы можем во всякой сталелитейной.

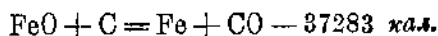
Идет разливка прекрасно раскисленной беспузыристой стали; сталь совершенно спокойна; поверхность ее задерживается пленкой окислов; сталь медленно стынет и дает усадку; когда в центре изложни остается маленькое окошечко жидкой стали, мастер накладывает на него чугунную крышку. Зачем?

Если этого не сделать, не застудить этого окошечка и не образовать на месте его прочной пробки, то при окончательном остывании слитка в этом окошечке может образоваться вулканчик, выделяющий газы и выбрасывающий жидкую сталь, справиться с которым будет трудновато, во всяком случае на верхней поверхности слитка получится шишка выброшенной газами стали, которая при прокатке даст бахромистый конец полосы, представляющий основную причину всех поломок в прокатном стане.

То же явление роста стали при окончательном остывании слитка, но в большем масштабе, можно наблюдать при разливке пузыристой стали. Для предохранения слитков от роста стали при окончательном остывании, на застывающую поверхность слитка льют чистую воду или кладут массивную чугунную крышку, засыпая ее сырым песком, иногда заклинивая ее клином.

В прежнее время для предохранения стали от роста употреблялись закрытые изложни. Удивительнее всего то, что когда слиток залит уже водой или закрыт крышкой и, повидимому, с вопросом о росте его покончено, иногда на поверхности его из-под крышки и песка вдруг начинается извержение газов и стали с такой силой, что удержать сталь можно, только зажимая кратер вулкана тяжелым, холодным плоским ломом, да и то не всегда¹.

Как мы увидим ниже, в составе газов, выделяющихся во время роста стали, существенную роль играет окись углерода. Происхождение ее ясно из реакции:



Реакция эта эндотермична, а потому в остывающей ванне не должна бы иметь места. Если она все же идет, да еще с такой энергией, то только под влиянием очень сильно увеличенной (благодаря ликвации) концентрации FeO и C .

¹ До какого предела может развиться упругость газов, выделяющихся при ликвации, видно из следующего примера при прессовании стали по способу Витворта применяется давление 300—500 атм и выше, а тем не менее остановить выделение газов иногда не удается: газы прорываются в зазор между поршнем пресса и литейной, а иногда выкалывают фонтан жидкой стали.

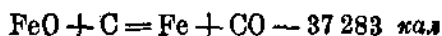
Может возникнуть вопрос, почему сконцентрировавшаяся в маточном растворе закись железа не раскисляется находящимися в растворе марганцем и кремнием? Подсчет дает нам ответ, что вопрос поставлен нами неправильно. Допустим, что в слитке остался только 1 кг жидкой стали, который от реакции с углеродом потерял 0,01% O_2 , т. е. 0,0001 кг, или 0,1% O_2 , или $\frac{1}{320}$ мол O_2 ; это количество кислорода даст $\frac{1}{320} \cdot 2 = \frac{1}{160}$ мол CO,

или, при 0° , $\frac{22,4}{160}$ л, при $t = 1500^\circ$ объем газового пузыря будет равен $\frac{22,4}{160} \cdot 6,5 = 0,91$ л. Объем 1 кг жидкой стали равен $\frac{1}{7,5} =$

$= 0,133$ л, или объем пузыря окиси углерода в $\frac{0,91}{0,133} = 6,8$ раза более объема ликвирующей стали, причем для выделения такого пузыря достаточно обеднение ее только на 0,01% O_2 .

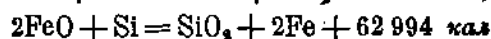
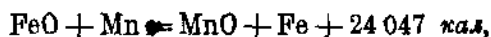
Так как вместе с окисью углерода выделяются водород и азот, растворенные в металле, то объем газов нужно еще увеличить.

Отсюда следует, что реакция:



сопровождается таким колоссальным внешним эффектом, который заставляет нас придавать этой реакции значительно большее значение, чем она имеет в действительности.

Наличность этой реакции ни в коем случае не обозначает, что реакции:

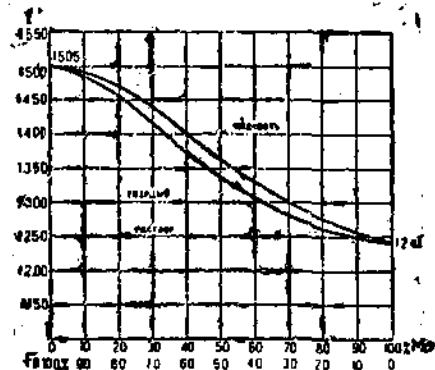


не имеют места; напротив в усадочных раковинах слитков очень часто мы находим шлак, состоящий из MnO , SiO_2 , Al_2O_3 , как следствие реакций успокоителей на закись железа, а потому очевидно, что все три реакции идут одновременно, причем энергия двух последних значительно понижена слабой концентрацией почти не ликвирующих Mn и Si. Последние две реакции проходят для нас незаметно, реакция же раскисления углеродом, идущая гораздо слабее их, сопровождается таким неприятным эффектом, что заставляет обращать на себя большее внимание, чем она заслуживает по своей интенсивности.

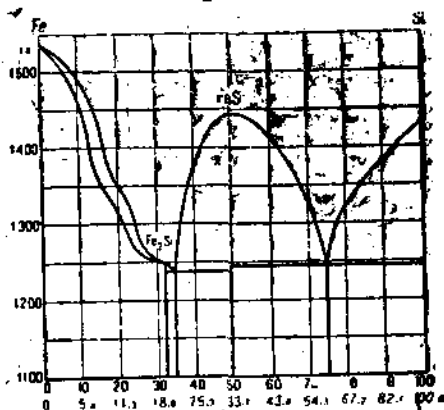
Ликвация марганца. Причина малой ликвации марганца ясна из рассмотрения кривой плавкости системы Fe—Mn (фиг. 47), которая представляет непрерывный ряд твердых растворов, температура плавления которых плавно спускается от 1505° , температуры плавления железа, до 1250° , температуры плавления марганца. При этом интервал между «solidus» и «liquidus» на этой диаграмме весьма незначителен, а потому ликвация марганца, судя по диаграмме, не должна быть значительна.

Таким образом прибавление к железу некоторого количества марганца (0,5%—1%) почти не отражается на температуре его плавления, и при вымораживании нет никаких оснований ждать ликвации марганца, что и подтверждается действительностью.

В том крайнем примере, который дает Гау (стр. 152) содержание марганца в усадочной раковине поднялось только с 0,97 до 1,08%. Мн. Обыкновенно же ликвация не превосходит сотых процента.



Фиг. 47. Диаграмма плавкости Fe—Mn



Фиг. 48. Диаграмма плавкости Fe—Si

Ликвация кремния. Диаграмма плавкости системы Fe—Si (фиг. 48) указывает на существование непрерывного ряда твердых растворов от 0 до 20% Si; температура плавления этого последнего сплава 1260°; температурный интервал между «solidus» и «liquidus» значительно больше, чем при системе Fe—Mn, и потому кремний должен ликвировать более, чем Mn, но конечно гораздо менее, чем C, FeS и P.

Весьма вероятно, что ликвация кремния и марганца маскируется реакциями разложения закиси железа, скопляющейся в маточном растворе; без этих реакций содержание примесей в нем было бы больше.

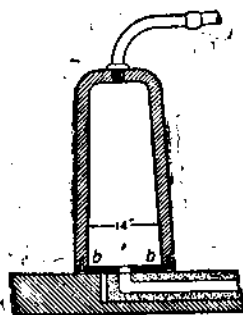
В примере Гау в ликвационном пятне содержание Si поднялось с 0,336 до 0,41% Si.

Состав газов, выделяющихся из стали

Выделение газа в изложнях. Многочисленные исследования состава газов, выделяющихся при остывании стали, указывают на выделение значительных количеств CO, H₂ и меньших количеств N₂ и CO₂. Вместе с тем ежедневная практика указывает нам на то, что стоит нам только предотвратить, хорошим раскислением выделение CO, как этим самым мы предотвращаем и выделение H₂ и N₂. Многие думают, что раскисляя сталь прибавкой Si и Al, мы вместе с тем связываем азот, растворенный в металле в азотистые соединения кремния и алюминия и тем успокаиваем

сталь; но почему при этом не выделяется H_2 , объяснения не дают. Проще объяснять выделение CO , как результат ликвации, выделение же H_2 и N_2 , как сопутствующие выделению окиси углерода явления.

Как известно, водород и азот дают с железом весьма мало изученные химические соединения. Железо по системе Менделеева относится к VIII группе вместе с металлами платиновой группы и способно давать водородистые соединения типа R_3H . Робертс-Остин¹ наблюдал при остывании водородистого железа две остановки при температурах $500-487^\circ$ и при 261° и объяснил первую точку как выделение чистого водородистого железа, а вторую как эвтектики с железом. Нагреванием водородистого железа на воздухе до красного каления можно его совершенно освободить от водорода.



Фиг. 49. Изобретение
И. И. Субботина.

Соединения чистого железа с азотом получаются при действии на железо при высокой температуре аммиака (NH_3). Этим путем можно получить при 600° азотистое железо с $11,11\%$ N_2 ². Однако при нагревании этого железа до 1200° или до расплавления азот уходит почти. Таким образом чистое железо в условиях заводского производства не должно соединяться с азотом совершенно.

Обширные исследования газов, выделяющихся из стали во время разлива, были сделаны Мюллером³, Веддингом⁴; состав, газов выполняющих пузыри, был исследован Мюллером⁵, Ричардсом и Стидом⁶. Но все эти исследования не дают истории выделения, не отвечают на вопрос о последовательности выделения газов и потому не объясняют этих явлений, что и заставило Н. И. Белыева предложить инж.-мет. И. И. Субботину повторить подобные исследования в Путиловском заводе. Работа эта не закончена и потому не опубликована. Работа И. И. Субботина подтвердила исследования вышеупомянутых авторов, но вместе с тем установила с несомненностью последовательность в выделении газов. Газы брались из изложниц, причем было обращено самое серьезное внимание на то, чтобы в изложницу при взятии проб не засасывать воздух.

Слитки отливались сифоном (фиг. 49). Газы улавливались через трубку aa и выделялись до отвердевания слитка под большим давлением. После отвердевания стали через 15 мин. их

¹ St. u. Eis., 1900, 837.

² Ж. Р. М. О., 1913, 129. И. И. Чижевский.

³ St. u. Eis., 1882, 1883.

⁴ St. u. Eis., 1895, 570.

⁵ St. u. Eis., 1893, № 8, стр. 443.

⁶ St. u. Eis., 1882, № 10, стр. 499.

высасывали аспиратором при разрежении до 175 мм воды. В это время необходимо было предотвратить попадание в изложницу воздуха через зазор между изложней и слитком. Привертывая к изложне железную пластину *bb*, достигали полной герметичности изложни, ибо слиток плотно к ней приваривался.

Так как перед наполнением изложни сталью она была заполнена воздухом, то в первых двух пробах бывало немного свободного кислорода и азота воздуха.

Большая часть кислорода шла на окисление железа. Остальные пробы представляют несомненно состав выделенных газов без примеси воздуха. Всего было исследовано десять слитков. Исследование отливки одного из этих слитков здесь приводится (см. ниже).

В начале отливки количество газов было весьма значительно, и газ шел с положительным давлением; после 15—20 минут приходилось газ высасывать. К сожалению количества выделяемых газов не были измерены, что представляет большой пробел в этой работе, но тем не менее последовательность в выделении газов совершенно ясна.

Несомненно начало выделения принадлежит CO (табл. LVII), вместе с CO выделяется и H_2 , но так как выделение CO

Таблица LVII

Слиток № 8

№ проб	Минуты	O_2 %	CO %	H_2 %	CO_2 %	N_2 %
1	1/2	2,6	54,8	17,5	3,6	24,1
2	1	0,8	69,0	26,8	1,4	2,8
3	4	0,8	72,5	24,4	1,5	1,6
4	6	0,8	75,2	21,7	1,4	1,7
5	8	0,8	78,2	17,9	1,6	2,3
6	12	0,8	76,6	21,2	1,4	1,3
7	17	0,8	72,7	24,1	1,6	1,6
8	22	0,8	69,7	36,7	2,4	1,2
9	27	0,8	45,6	49,8	3,2	1,9
10	35 1/2	0,8	33,3	61,2	4,0	1,5
11	42 1/2	0,8	21,5	72,4	3,9	2,0
12	50	0,8	19,7	74,9	3,6	1,8
13	57 1/2	0,8	13,1	81,4	3,4	2,1
14	72 1/2	0,8	6,7	87,0	3,3	3,0
15	88	0,8	2,8	91,4	2,4	3,4

очень энергично, то относительное количество H_2 сравнительно невелико (15—20%). Затем по мере окончания отвердевания слитка реакция выделения CO , вызванная ликвидацией C и FeO , постепенно останавливается, и процентное количество водорода увеличивается до 90% состава смеси¹. Из этого совсем не

следует, что количество водорода в конце отвердевания абсолютно увеличивается; напротив того, оно тоже вероятно падает, но медленнее, чем CO .

Количество CO_2 почти постоянно в пределах нескольких процентов. Я не допускаю мысли, чтобы CO_2 выделялось из раскисленной стали, где концентрация FeO совершенно ничтожна, а масса железа конечно разложила бы CO_2 . Объяснить постоянное присутствие CO_2 не трудно. Это вероятно влияние окисленных стенок изложни и слитка. Поверхность всякой изложни изнутри и внешняя поверхность слитка обыкновенно покрыты Fe_3O_4 . Выделяющаяся CO конечно может легко окислиться до CO_2 за счет кислорода магнитной окиси. Особенно много CO_2 относительно CO в последних пробах, т. е. в газах, выделенных твердой сталью, — и это понятно; большая часть этих газов выделяется в зазоре между изложней и слитком и по этому зазору движется в аспиратор. Я думаю, что на состав газов последних минут нужно смотреть как на продукт равновесия CO , CO_2 , H_2 , H_2O и Fe_2O_3 , и для суждения о составе газов надо CO_2 считать за CO . Азота по разности определялось всегда около 1—3%; столь небольшое количество быть может надо было бы отнести к неточности анализа, если бы присутствие значительного количества азота в пузырях не указывало бы на то, что азот из стали действительно выделяется.

Состав газов в пузырях. Газы образуют пузыри только тогда, когда сталь настолько загустела, что пузырь не может выделиться в атмосферу. Явление при этом происходящее подобно подъему теста в квашне. Из сказанного ясно, что в пузырях не должно быть газов, выделяющихся при начале остывания слитка. Напротив того, газы должны быть ближе к составу газов, выделяющихся из отвердевшей стали. По времени выделения пузыри разделяются на 1) «сотовые» пузыри, образующиеся в корковом слое слитка или в слое призматических кристаллов; 2) срединные пузыри и 3) пузыри ликвационного бассейна, окруженные застывшим маточным раствором, богатым примесями C , S и P .

«Сотовые» пузыри свидетельствуют о том, что сталь налита в изложню при столь высокой температуре, что имеющиеся в стали Si и Mn не могли раскислить жидкую сталь, и потому в межкристаллических ликвационных бассейнах коркового слоя выделяются газы, которые, пробивая себе дорогу в корковом слое, в нем и остаются, образуя соты. «Сотовые» пузыри всегда

¹ В. В. Старк после целого ряда исследований состава газов, выделяющихся из стали, пришел к следующим выводам:

1. из стали при ее отвердевании выделяются CO и H_2 ;
2. в период отвердевания выделяются оба газа, но окончании отвердевания только H_2 ;
3. объем выделяющейся окиси углерода зависит от условий раскисления или содержания в стали углерода; объем водорода зависит от степени нагрева стали в печи;
4. условия fabrication не имеют существенного значения на характер выделения газов, количество которых связано не со способом плавки, а с ее условиями.

расположены в нижней части слитка (фиг. 50)¹, отливаемой из наиболее горячей стали. Верхняя часть слитка заполняется смесью стали свежей, поступающей из ковша, со сталью, остывшей уже в изложне. В этой смеси пониженной температуры реакции раскисления развиваются лучше, и слой призматических кристаллов верхней части слитка обыкновенно бывает со-



Фиг. 50 и 51. Продольное сечение слитка с сотовыми пузырями. Отпечаток на серу с продольного разреза слитка.

вершенно плотен. На следующих фотографиях (фиг. 51 и 52) видны два сечения слитка, нижней его части и верхней. В нижней части видны «сотовые» пузыри. В верхней они отсутствуют. Корка призматических кристаллов совершенно плотная.

¹ Из работы Н. Н. Субботина

За сотовыми пузырями следует слой срединных пузырей, выделившихся в то время, когда сталь уже густела. И на онец по оси слитка расположены отдельные ликвационные пузыри, пробравшиеся наверх по ликвационному бассейну во время полного застывания слитка. Если снять с такого разреза альбуминной бумагой расположение MnS в стали (фиг. 51), то по отпечаткам MnS видно, как эти пузыри поднимают кверху остатки маточного раствора, особенно богатые MnS . Серебряная бумажка совершенно отчетливо рисует нам последние моменты отвердевания слитка.

Если картина выделения газов, рисуемая нами, справедлива, то корковые, «сотовые» пузыри как выделившиеся первыми, должны быть наиболее богаты CO , ликвационные же пузыри — наиболее богаты азотом, выделяющимся последним. И действи-



Фиг. 52. 1-й момент затвердевания камфена.

тельно: по исследованию того же И. И. Субботина состав газов выражается числами, данными в таблице LVIII.

Общий характер этих анализов говорит следующее.

Первые пузыри сотовые. Они богаче всех CO и беднее всех азотом.

Потом выделяются срединные пузыри; они несколько беднее окисью углерода, богаче азотом. Последними выделяются пузыри ликвационные; они богаче всех азотом; окись углерода в них иногда отсутствует.

И. И. Субботин взвешивал количество высверленного металла, измерял количество газов и пришел к выводу, что количество выделяемого металлом азота есть величина для каждого слитка постоянная. Процентное же содержание азота в пузырях то больше, то меньше в зависимости от энергии выделения водорода и окиси углерода. Энергия выделения этих двух газов изменяется в очень широких пределах. В начале отливки, пока слиток не затвердел, в громадных количествах выделяется из жидкой стали окись углерода; по мере уменьшения ее количества главную составную часть выделяющихся газов делается водород, за уменьшением выделения которого в ликвационных пузырях преобладающим становится азот.

ТАБЛИЦА LVIII
Анализ газов слитков, по Н. И. Субботину.

Газы	Слиток № 1				Слиток № 3				Слиток № 9				Среднее						
1. Состав газов в сотовых пузырях в %																			
H ₂	84,0	91,0	96,0	—	82,8	90,1	85,3	—	93,0	93,5	97,8	—	90,5						
CO	3,0	1,5	3,1	—	3,2	2,0	3,5	—	2,4	2,6	1,1	—	2,5						
CO ₂	0,4	—	—	—	—	—	0,4	—	—	—	—	—	0,1						
N ₂	12,6	5,5	0,9	—	14,0	7,9	10,8	—	4,6	3,9	1,1	—	6,9						
2. Состав газов в средних пузырях в %																			
H ₂	85,1	80,0	63,3	61,7	41,4	69,5	83,0	75,2	70,4	56,5	62,3	48,2	97,5	98,4	95,0	88,5	88,2	93,4	
CO	1,1	0,9	0,5	1,0	0,5	0,3	0,6	1,3	2,2	1,2	1,3	0,4	0,7	0,3	0,5	1,0	0,7	0,7	
CO ₂	—	—	—	—	—	—	—	0,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
N ₂	13,8	19,1	36,2	37,3	32,9	37,7	58,3	29,7	16,4	22,7	27,4	42,3	36,4	51,4	1,8	3,5	10,5	11,1	5,9
3. Состав газов в ликвационных пузырях в %																			
H ₂	43,0	36,0	23,4	—	49,0	27,7	—	—	76,1	76,1	—	—	—	—	—	—	—	—	
CO	—	—	—	—	0,5	—	—	—	1,4	1,4	—	—	—	—	—	—	—	—	
N ₂	57,0	64,0	76,6	—	30,5	72,3	—	—	22,5	22,5	—	—	—	—	—	—	—	—	

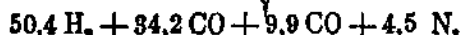
Газы, выделяющиеся из колодцев Джерса. Это те самые газы, которые по исследованиям И. И. Субботина выделяются из отлившей стали по прошествии первых 15—20 минут после отливки слитков. Большая часть их состоит из H_2 , небольшого количества CO и N_2 . Воздух, находящийся в колодце, сильно затемняет состав этих газов, обращая H_2 в H_2O (неулавливаемую при анализе прибором Орса) и тем самым обогащая газы азотом воздуха. Гораздо более правильное понятие о составе этих газов можно вывести из рассмотрения анализов И. И. Субботина.

Газы, выделяющиеся из изложни, анализировались многими. А. Руфус дает¹ такой состав газов из изложни (табл. LIX)

Таблица LIX.

	CO_2	O	CO	H_2	Сумма	Качество металла
1	7,4	1,0	52,8	27,46	88,66	садился
2	7,2	0,01	60,1	21,0	88,31	спокойный
3	8,2	1,10	63,8	18,0	91,10	садился
4	2,1	0,30	69,4	16,8	88,6	садился
5	3,9	1,0	70,0	19,1	94,0	садился
6	8,3	0,2	73,3	13,3	95,1	спокойный
7	3,0	0,7	77,0	6,0	86,70	спокойный
8	5,2	0,5	81,7	5,3	92,70	рос
9	4,0	0,0	82,0	4,8	90,8	спокойный
10	2,7	0,3	85,2	4,0	92,2	рос

Газы, находящиеся в твердой холодной стали. Эти газы определяются несколькими методами. Будаур² и Гёренс³ помещали крупную стружку в платиновую лодочку и располагали ее в кварцевую трубку, достигали в ней вакуум и быстро нагревали до 900—980°. Выделившиеся газы измерялись и анализировались. Состав газов по Будауру:



Состав газов по Гёренсу дан в табл. LX (см. стр. 277—278).

Метод Е. Гутля. Обрабатываются опилки или стружки стали при нагревании до 40° раствором двойной соли хлористой меди и хлористого калия. Выделяющиеся при этом газы состоят из CO_2 и CO , причем оказалось, что газов выделилось в объемах стали (см. таблицу на стр. 275).

Но для извлечения газов из стали даже не нужно прибегать к нагреванию. Если поместить кусок стали в сильно разреженное пространство, то им выделяются газы столь продолжительное время, что совершенно освободиться от них чрезвычайно трудно. Железо кажется бесконечно насыщенным газами.

¹ «St. u. Eis.», 1897, 43 стр. Дополнительное количество до 100 есть азот.

² «St. u. Eis.», 1908, 451.

³ Ueber die Gase aus technischen Eisensorten. «Metallurgie», 1910, 384—395.

Р о д м е т а л л а	Объемов CO ₂	Объемов CO
Мягкой стали	1	1/9
Средней	4/8	2/5
Твердой	2 1/2	4/5
Очень твердой	3	4/5
Никелевой	2	1/3
Хромистой стали	2	7/10

Как же себе объяснить такое насыщение железа газами, выделяющимися при обыкновенной температуре?

В данном случае нам приходит на помощь одно наблюдение, сделанное в лабораториях Политехнического института Н. Н. Ефремовым¹.

Н. Н. Ефремов, пользуясь нагревательным столиком Г л у з к и н а, наблюдал под микроскопом кристаллизацию камфена.



Фиг. 53. 2-й момент застывания камфена.



Фиг. 54. 3-й момент затвердевания камфена.

Из расплавленного состояния камфен кристаллизуется в виде быстро растущих дендритов, вид которых представлен на фиг. 53. Через несколько секунд, когда кристаллизация уже заканчивается, отдельные дендриты приходят в соприкосновение друг с другом (фиг. 54), и затем начинается процесс слияния, «спаивания», значительно изменяющий их первоначальный вид: резко очерченные границы кристаллов постепенно исчезают (фиг. 55). Во время образования дендритных кристаллов, вследствие уменьшения объема остывающего камфена, в нем создаются полости

¹ Н. Н. Ефремов, «Кристаллизация и структура органических твердых растворов».

Материал	Нагрев в ° Ц	Продолж. нагрева в мин.	Вес матер. в г	Измер. объем газа отнес. к 0° 760 мм	Объем газа на 1 об. металла
Томасовская сталь 1.					
1) Гот. мет. до присадки FeMn . . .	850—880	20	30,29	4,74	0,88
2) Гот. мет. после присадки FeMn . .	900—950	15	22,17	9,52	3,38
3) Гот. мет. после присадки FeMn из верх. части слитка, 4 мин. спустя после отливки	900—950	15	12,90	4,94	3,01
Томасовская сталь 2.					
4) Гот. мет. до присадки FeMn . . .	900—930	15	18,21	4,51	1,95
5) » » после » »	900—930	15	20,22	11,56	4,1
Томасовская сталь 3.					
6) Гот. мет. до присадки FeMn . . .	900	15	13,74	2,51	1,44
7) » » после » »	900—940	20	9,62	4,03	3,30
8) Гот. мет. после присадки FeMn из верх. части слитка, 8 мин. спустя после отливки	890—910	30	13,19	2,04	1,2
Томасовская сталь 4.					
9) Гот. мет. до присадки FeMn . . .	880—890	25	17,51	3,34	1,5
10) Гот. мет. после присадки FeMn в шпингеля	900—925	30	17,88	6,85	3,9
Томасовская сталь 5.					
11) Гот. мет. до присадки FeMn . . .	900—940	30	20,57	1,55	0,59
12) » » после » »	900	30	17,60	10,98	4,4
Томасовская сталь 6.					
13) Гот. мет. до присадки FeMn . . .	900—960	15	9,15	2,61	2,1
14) » » после » »	950—980	12	7,67	2,64	2,7
Томасовская сталь 7.					
15) Гот. мет. до присадки FeMn . . .	1 000	15	9,08	1,40	1,2
16) » » после присадки FeMn . . .	900	15	9,99	2,67	2,1

табл. LX.

стали, по Геренсу.

Процентный состав материала					Процентный состав газа				Содержание газа в см ³ на 1 см ³ металла			
C	Si	Mn	P	S	CO ₂	CO	H ₂	N ₂	CO ₂	CO	H ₂	N ₂
0,086 0,067	0,019 0,021	0,23 0,40	0,074 0,079	0,057 0,038	20,1 7,75	42,1 76,3	24,2 6,0	13,6 9,95	0,18 0,26	0,37 2,58	0,21 0,20	0,12 0,34
0,067	0,021	0,40	0,079	0,038	4,9	74,9	6,5	13,7	0,15	2,36	0,20	0,55
0,056 0,083	0,014 0,050	0,28 0,49	0,103 0,103	0,066 0,050	13,8 14,7	45,1 65,1	31,8 12,2	9,3 8,0	0,27 0,60	0,88 2,97	0,62 0,50	0,18 0,33
0,089 0,072	0,008 0,007	0,25 0,39	0,070 0,072	0,062 0,049	9,7 8,8	51,8 69,9	25,5 11,0	13,0 10,3	0,14 0,27	0,75 2,46	0,37 0,39	0,19 0,41
0,072	0,007	0,39	0,072	0,049	0,3	75,9	11,1	12,7	0,004	0,91	0,13	0,16
0,075 0,302	0,015 0,021	0,37 0,89	0,085 0,112	0,051 0,037	6,5 1,5	76,6 77,2	11,3 4,5	5,6 16,8	0,10 0,06	1,15 3,01	0,17 0,18	0,08 0,85
0,043 0,190	0,013 0,017	0,28 0,43	0,086 0,106	0,074 0,065	9,5 4,3	64,1 79,7	15,9 3,5	10,5 12,5	0,06 0,19	0,37 3,51	0,09 0,15	0,07 0,55
0,056 0,083	0,014 0,050	0,28 0,49	0,103 —	0,066 0,050	24,8 5,8	46,5 73,4	17,4 7,8	11,3 13,0	0,52 0,16	0,93 1,98	0,37 0,21	0,24 0,85
0,036 0,056	0,010 0,016	0,288 0,476	0,068 0,077	0,034 0,053	9,9 1,1	68,2 —	20,1 22,2	1,8 —	0,13 0,02	0,82 —	0,24 0,47	0,02 —

ТАБЛИЦА

Материал	Нагрев в °C	Продолж. нагрева в мин.	Вес матер. в г	Измер. объем газа относ. к 0° 760 мм	Объем газа на 1 об. металла
17) Гот. мет. после присадки FeMn, взят. из верхн. части пробы . . .	930—960	20	10,56	4,79	3,6
18) Гот. мет. после присадки FeMn, взят. из нижн. части пробы . . .	930	15	10,00	3,68	2,5
Электросталь.					
19) Проба после удаления I шлага . .	900—930	30	14,79	2,43	1,3
20) Проба после удаления II шлага FeSi	900	30	32,66	6,49	1,3
21) Проба готовой стали	900—930	60	13,18	3,30	1,9
Мартеновская сталь 1.					
22) Гот. мет. перед присадкой FeMn . .	900	35	16,79	3,66	1,7
23) Гот. мет. сейчас же после при- садки FeMn (в ванну присажен FeSi)	900	30	18,99	4,49	1,9
24) Проба мет. при отливке 1-й бол- ванки	850	20	9,60	1,92	1,6
25) Проба мет. при отливке послед- ней болванки	900	20	9,91	1,09	0,85
Мартеновская сталь 2.					
26) Гот. мет. до раскисления	900	30	15,27	3,30	1,7
27) Гот. мет. после прис. раскисл. . .	900—930	15	13,50	3,18	1,8
28) Проба мет. при отливке послед- ней болванки	900—930	25	16,74	6,98	3,8
Мартеновская сталь 3.					
29) Гот. мет. до раскисления	910—930	20	14,62	3,15	1,7
30) Гот. мет. после прис. раскисл. . .	900—930	15	15,45	3,44	1,7
31) Проба мет. при отливке послед- ней болванки	910	20	13,76	3,96	2,3
32) Тигельная сталь 1	930—970	15	11,64	4,87	3,0
33) " " 2	920—960	15	9,15	2,25	1,9
34) " " 3	950—960	15	8,47	1,78	1,5
35) Шведский чугуун	850	20	16,23	17,03	8,2

Продолжение.

та LX.

Процентный состав материала					Процентный состав газа				Содержание газа в см ³ на 1 см ³ металла				
C	Si	Mn	P	S	CO ₂	CO	H ₂	N ₂	CO ₂	CO	H ₂	N ₂	
0,056	0,016	0,476	0,077	0,053	10,4	68,5	9,2	11,9	0,37	2,46	0,33	0,4	
0,056	0,016	0,476	0,077	0,053	9,6	65,1	12,3	13,3	0,22	1,63	0,30	0,35	
0,058	0,017	0,12	0,085	0,043	7,5	80,1	7,1	5,3	0,10	1,04	0,09	0,07	
0,076	0,023	0,12	0,09	0,031	6,4	84,8	4,7	4,1	0,03	1,10	0,06	0,03	
0,150	0,169	0,22	0,098	0,042	4,7	78,3	11,7	5,3	0,09	1,49	0,22	0,10	
0,093	0,003	0,30	0,025	0,054	2,2	85,6	7,4	4,8	0,04	1,44	0,12	0,10	
0,138	0,35	0,93	0,031	0,037	3,4	82,8	8,1	5,7	0,06	1,57	0,15	0,12	
0,138	0,35	0,93	0,040	0,037	3,8	74,9	13,9	7,4	0,06	1,20	0,22	0,12	
0,142	0,216	0,93	0,045	0,039	1,7	68,4	15,4	14,5	0,01	0,58	0,13	0,13	
0,108	0,003	0,39	0,018	0,039	5,0	78,5	7,4	9,1	0,09	1,33	0,13	0,15	
0,114	0,003	0,60	0,023	0,033	2,6	83,2	4,7	9,5	0,05	1,50	0,09	0,16	
0,112	0,001	0,59	0,024	0,031	4,2	81,7	10,2	3,9	0,14	2,70	0,34	0,13	
0,14	0,006	0,49	0,045	0,032	5,4	79,4	6,3	8,9	0,09	1,35	0,10	0,16	
0,175	0,007	0,77	0,045	0,041	4,5	79,8	5,6	10,1	0,03	1,36	0,10	0,16	
0,137	0,011	0,65	0,049	0,042	3,5	78,6	6,7	11,0	0,03	1,31	1,15	0,28	
0,40	0,153	0,24	0,43	0,038	0,006	0,8	81,6	6,1	11,5	0,02	2,45	0,18	0,35
0,40	0,163	0,24	0,41	0,08	0,006	1,3	69,2	18,6	10,9	0,02	1,31	0,36	0,22
0,42	0,155	0,57	0,34	0,031	0,003	0,7	71,6	7,2	20,3	0,01	1,07	0,11	0,31
3,85	0,014	0,035	0,090	0,003	11,3	70,5	11,1	6,9	0,95	5,50	0,91	0,58	

разрежения, и под покровное стекло давлением атмосферы начинает вгоняться воздух. «Пузырьки его пронизывают массу камфена между дендритами от периферии к центру». Весь процесс кристаллизации от картины, изображенной на фиг. 53 до фиг. 55, протекает около 1—2 минут. Вслед за тем окончательно сливающиеся кристаллы теряют всякие очертания, и в поле зрения микроскопа обычно все исчезает: «в простом свете оно



Фиг. 55. Плавление камфена.

остается совершенно светлым и однородным, при скрещенных же николях вполне затемнено, и границ зерен различить невозможно». Если затем нагревать столлик, то при некотором повышении температуры, воздух, заключенный между отдельными кристаллами камфена, расширяясь от нагревания, пробивает себе путь к выходу по линиям наименьшего сопротивления, т.е. по граням отдельных зерен камфена, вследствие чего мало заметные глазу грани кристаллов становятся отчетливо видимыми и микроскопический препарат принимает вид, представленный на фиг. 56. Это типическая зернистая структура.

Продолжая нагревание столлика, мы можем увидеть плавление камфена и полное исчезновение зернистой структуры. При остуживании опять начинается рост дендритов, засасывание воздуха, сливание ден-

дритов в зерна, исчезновение видимых границ зерен и т. д.

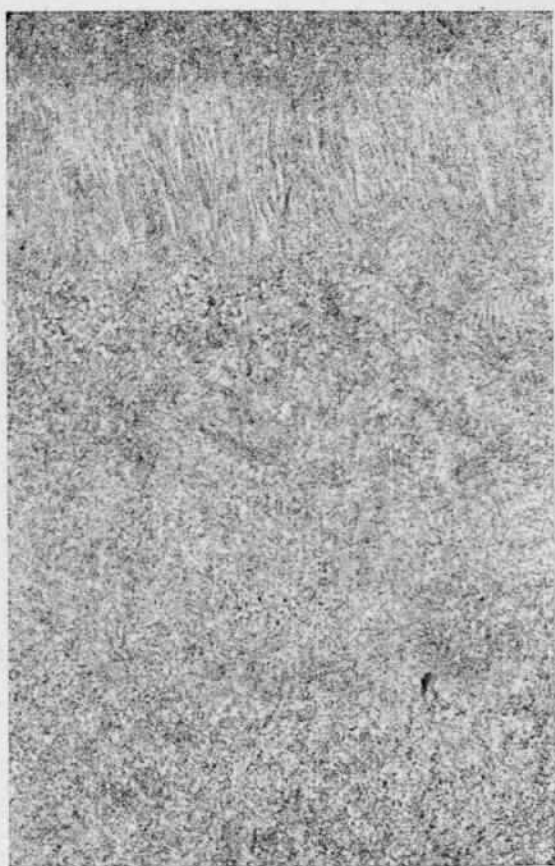
Процесс кристаллизации металлов совершается совершенно аналогично кристаллизации камфена, и на металлических шлифах можно видеть прерывчатую кристаллизацию, более или менее резко выраженные дендриты, равно как и ярко выраженную зернистую структуру.

На фиг. 56, представляющей собой протравленное медным купоросом сечение слитка оружейной стали, ясно видны как дендритное строение близких к поверхности частей слитка, так и зернистая структура средней части болванки.

Точно так же как и в камфене, при кристаллизации металлов из расплавленного состояния первичными выделениями являются дендритообразные прерывчатые кристаллы;

зернистая же структура металлов есть результат «вторичных процессов».

Продолжая эту аналогию дальше, мы должны признать, что подобно тому, как у камфена, вследствие сокращения объема

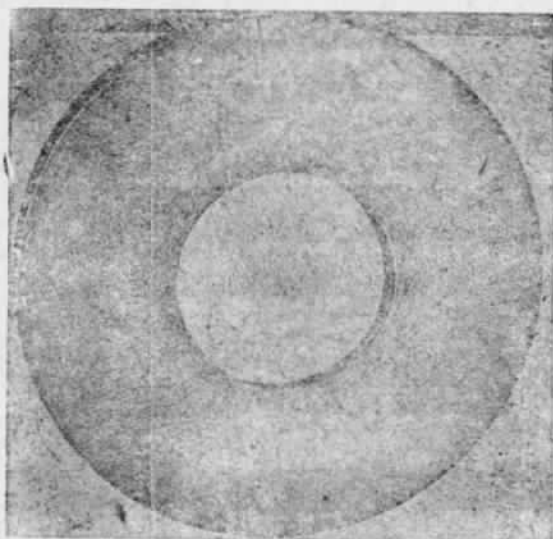


Фиг. 56. Дендриты в стальном слитке.

«сливающихся дендритов», под покрывное стекло вгоняется окружающий его атмосферный воздух, — в стали, вследствие сокращения объема «сливающихся дендритов», образуются полости разрежения, заполняющиеся выделяющимися из жидкого металла газами. Этот-то газ, находящийся в металле на границе отдельных зерен, и производит впечатление, будто железо насыщено газами.

Общие меры для уменьшения ликвации

Так как ликвация есть следствие избирательного вымораживания, то ясно, что чем медленнее отвердевает металл, тем большее развитие получает ликвация. Уменьшить ликвацию можно только одним способом: ускорить процесс отвердевания слитка. На этом же основании лучшей частью слитка при отливке хорошо раскисленной стали является та корка призматических кристаллов, которые растут нормально к стенкам изложни в первые моменты отвердевания стали. Напротив того, внутренние слои слитка хуже наружных (фиг. 57).

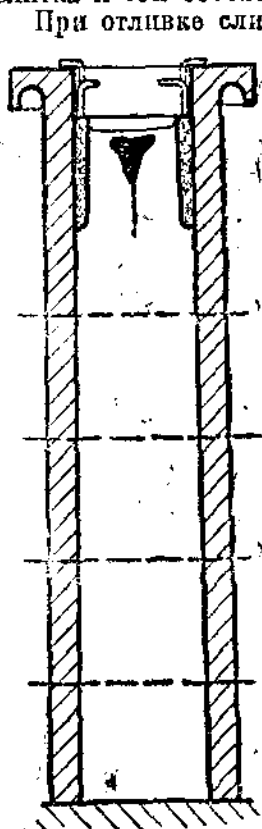


Фиг. 57. Ликвация в оружейном стволе.

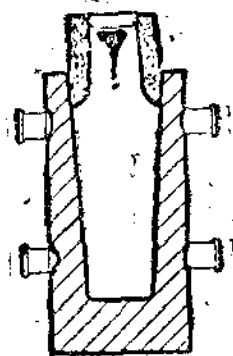
Ускорить отвердевание слитка данного размера можно увеличением веса изложни и остуживанием изложни водой. Для того чтобы усадочная раковина была не глубокая, весьма полезно увеличивать вес поддона, на котором стоит изложня, и увеличивать толщину стенок изложни книзу. Футеровка изложена, как делается при прессовании слитков по системе Витворта, с точки зрения развития ликвации, вредна. Поливание водой изложни сверху, как делается при прессовании по способу Гарме, уменьшает ликвацию в самой верхней части. Зато в центре и внизу слитка она делается довольно заметной. В общем при прессовании Гарме происходит смещение ликвационного материала вниз, к центру слитка, что делает прессование по этому способу слитки непригодными для ответственных изделий.

В маленьких слитках ликвация меньше, чем в крупных, ибо аль скорее стынет. А потому лить крупные слитки для не-

скольких ответственных изделий нераціонально. Например при выделке крупных снарядов будет неразумно отливать слиток для трех, четырех снарядов сразу (фиг. 58). Выгоднее для каждого снаряда отлить свой слиток так, чтобы застынуть поскорее низ слитка и тем обеспечить головку снаряда от ликвации (фиг. 59).



Фиг. 58. Слитки для изготовления 4 снарядов.



Фиг. 59. Слиток для изготовления 1 снаряда.

Так как в мелких слитках наружный призматический слой чистого металла в процентном отношении больше, чем в крупных слитках, то отливать крупный слиток для многих мелких орудий будет неразумно. Каждую поковку лучше по возможности делать из отдельного слитка, придавая ему такие поперечные размеры, чтобы обработка металла под молотом была достаточна.

Вообще же простое вытягивание слитка в одном направлении не рекомендуется; лучше протяжку под молотом (а не прессом) соединять с осадкой, т. е. вести проковку не в двух, а в трех направлениях.

Рассмотрим влияние на ликвацию способа отливки слитков широким концом сверху и книзу; отливка сверху и сифоном.

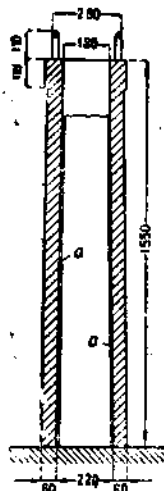
Несомненно, что сифонная отливка увеличивает продолжительность застывания нижней части слитка и потому увеличивает в ней ликвацию, особенно в случаях разливки металла в изложни, суживающиеся кверху, так что отливка сверху предпочтительнее отливки снизу.

Но при отливке слитков сверху поверхность слитка выходит хуже, чем при отливке сифоном. Вот почему иногда применяют сифонную отливку даже в тех случаях, когда ее не следовало бы применять.

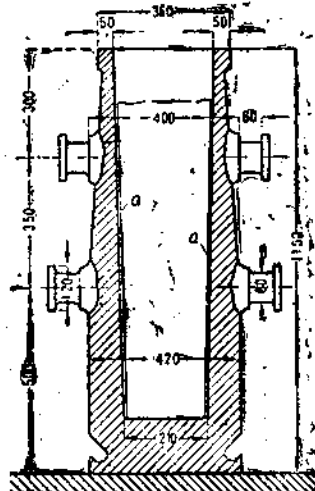
Что касается формы палочек (широким концом кверху или широким концом книзу), то ее влияние на быстроту отвердевания слитка существенно различно. Когда льют сталь в изложню

с узким концом кверху, то непосредственное соприкосновение стали с чугуном изложни существует только в первые моменты. В последующие моменты изложня, нагреваясь, увеличивается в своих поперечных размерах; слиток, остывая, уменьшается в своих поперечных размерах, и между слитком и стенкой изложни образуется зазор, заполняющийся воздухом, а вернее, азотом воздуха, ибо кислород окисляет поверхность слитка. Этот газовый прослой *aa* (фиг. 60) задерживает отдачу теплоты слитка изложне.

В слитках, отливаемых широким концом кверху (фиг. 61), этот зазор несколько менее, ибо при охлаждении он уменьшается вследствие уменьшения высоты стьющего слитка.



Фиг. 60. Остывание стали в изложнице при отливке сифоном.



Фиг. 61. Остывание стали в изложнице при отливке сверху.

Что же касается веса изложни, то он может быть рассчитан, пренебрегая потерей тепла на лучеиспускание, исходя из того положения, что теплота, заключающаяся в жидкой стали (по данным проф. Ричардса 350 кал/кг), должна распределиться между слитком и изложней. Если теплоемкость железа в пределах $0-800^\circ$ принять равной $0,170$, а чугуна— $0,179$, то минимальный вес P изложни на 1 т жидкой стали, при условии охлаждения ее до 860° , определится из уравнения

$$350 = 800 \cdot 0,107 + P \cdot 800 \cdot 0,179,$$

$$\text{откуда } P = \frac{350 - 136}{143,2} = 1,5,$$

т. е. вес изложниц и днища должен быть не менее $1\frac{1}{2}$ тонны на тонну расплавленной стали; при меньшем весе изложни эта последняя может нагреться до температуры более высокой,

чем 800°. На практике вес изложни для мелких слитков бывает выше этой нормы. В некоторых заводах на весе изложни делают экономию, доводя вес изложни до веса слитка. Такое уменьшение веса изложни однако отзывается вредно, увеличивая осевую ликвацию в слитке. Заводы же, готовые сталь для предметов народной обороны, увеличивают иногда вес изложни до двукратного веса слитка. Результаты такого увеличения очень хороши. Для снарядов употребляются изложни, имеющие вес в $2\frac{1}{2}$ раза больший веса слитка, а в некоторых случаях и до 3 раз.

Чем относительно тяжелее изложни, тем быстрее стынет слиток, тем меньше ликвация. Однако в главе о трещинах мы увидим, что быстрое остуживание часто вызывает появление трещин в слитках; вот почему в Швеции в Бофорсе¹ не нашли другого способа отливать инструментальную сталь, как только в нагретые до красна изложни. Но, как будет разъяснено, трещины появляются в уже совершенно отвердевших слитках, а потому во время периода затвердевания слитка можно студить сталь очень быстро, не опасаясь трещин, и в нагретые изложни никакой необходимости нет.

Однако, если сделать стенки изложни очень толстыми, а сталь лить очень медленно, то при слитках крупных размеров у стенок изложни по краям зеркала жидкой стали в изложне можно получить корку отвердевшей стали, которая будет заливаться жидкой сталью и даст на поверхности слитка ряд заливок и кольцеобразных рубцов. При последующей прокатке или проковке эти рубцы могут быть причиной плен или трещин и брака изделий.

Поэтому считается правилом студить жидкую сталь в изложне как можно круче или лить как можно тише (т. е. студить сталь в ковше), но тем не менее при отливке стенки изложни должны омываться совершенно жидкой сталью, и корки кристаллов железа у стенок при отливке допускать нельзя. Если же при отливке хромоникелевой стали в броневые слитки корка кристаллов получается, то ее постоянно устраняют помешиванием стали деревянными шестами.

Строение литых стальных слитков

Чугунные изложницы, в которые разливается сталь, бывают следующих типов:

- а) изложницы, заполняемые сверху (фиг. 61);
- б) изложницы, заполняемые снизу сифоном (фиг. 60).

Для того чтобы слиток легко выпускался изложней, ему придается вид усеченной пирамиды или конуса (если это слиток круглого сечения). Уклон стенок изложни невелик, обыкновенно

¹ Schott, «St. u. Eis.», 1900, 763.

6—10 мм на метр высоты изложни¹, но тем не менее разница между площадью сечения обоих оснований слитка выходит довольно значительная, и строение слитка бывает существенно различно, в зависимости от того, льем ли мы слитки широким основанием кверху или книзу (см. ниже).

Не вдаваясь пока в подробности устройства изложни и способов отливки, рассмотрим явления, происходящие в изложне, заполненной жидкой сталью.

Изложня, в которую наливается сталь, обыкновенно бывает совершенно холодная. Вес ее равен 2—1,8—1,5 веса слитка, а потому естественно, что жидкая сталь тотчас образует по стенкам изложни корку затвердевшего металла.

Корочка быстро отвердевшей стали состоит из кристаллов, главные оси которых направлены нормально к стенкам изложни. По составу это та же сталь, что наливалась в изложню из ковша, так как вследствие быстроты отвердевания явления вымораживания и ликвации здесь не могли иметь полного развития; вот почему корочка эта содержит углерода больше, чем последующий правильно вымороженный слой кристаллов.

При дальнейшем остуживании стали в изложне нормально расположенные к стенке кристаллы продолжают быстро расти до тех пор, пока стенка слитка не получит толщины, достаточной для защиты внутреннего жидкого бассейна маточного раствора от быстрого охлаждения. Фотография травленого разреза слитка (фиг. 63) достаточно ясно указывает нам на внешнюю корку нормальных столбчатых кристаллов и на внутренний бассейн менее чистых кристаллов, расположенных по всем направлениям².

По мере увеличения толщины наружной кристаллической корки и отвердевания стали объем ее уменьшается и происходит усадка металла, которая вызывает постепенное понижение уровня маточного раствора в изложне. В результате под верхней коркой, застывшей от лучеиспускания стали, постепенно образуется в слитке суживающаяся книзу усадочная раковина. Если слиток стынет очень медленно, например под слоем шлака, то усадочная раковина получает вид совершенно правильной воронки (фиг. 62).

Такую же форму усадочная раковина получает и при отливке слитков из парафина, кристаллы которого очень мягки и, уступая силе тяжести, опускаются, следуя опусканию уровня оставшегося в центре слитка незастывшего парафина.

¹ Слитки для поковок отливаются с большим уклоном стенок изложни, а именно до $3\frac{1}{2}\%$ высоты.

В. Шебаков (Нормальный тип изложни для отливки стали. Сборник статей по производству снарядов, стр. 2) рекомендует уклон стенок $3\frac{1}{2}\%$ на сторону и отношение высоты к поперечному сечению от 3 до 4.

² Если слиток небольших размеров, то столбчатые кристаллы изгибают все его сечение, как видно на фиг. 64.

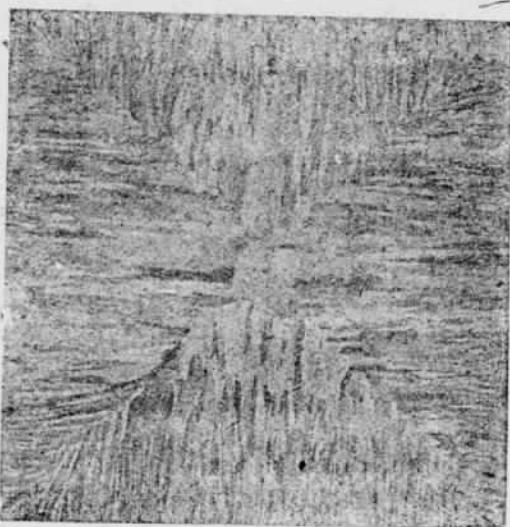
При отливке стали поверхностное лученспускание зеркала стали очень велико, и сталь сверху скоро задергивается твердой коркой, под которой уже формируется усадочная воронка. При энергичном остуживании верхней поверхности слитка в нем развиваются так называемые «мосты» *aa* (фиг. 64).

Мы уже видели, что благодаря ликвации маточный раствор обогащается углеродом, фосфором, серой и закисью железа; поэтому стенки, а главное доннышко усадочной раковины, состоят из весьма грязного металла.

Таким образом усадка металла, налитого в наложню, порождает глубокую усадочную раковину — пустоту, на сварку кото-



Фиг. 62.
Усадочная
раковина.



Фиг. 63. Столбчатые кристаллы



Фиг. 64. Мосты
в усадочной
раковине.

рой почти нет надежды; да кроме того по стенкам этой пустоты располагается ликвационный материал, в котором сосредоточены вредные примеси стали.

Совокупность этих двух причин делает верхнюю часть слитка почти непригодной для выделки ответственных изделий, и при приготовлении ответственных предметов от 30 до 40% веса болванки отсекается как прибыльная часть. Отсюда очевидно, насколько важен вопрос об усадочной раковине.

Уменьшение глубины усадочной раковины представляет задачу современной металлургии. Спрашивается: возможно ли получить слиток стали совсем без усадочной раковины?

Н. И. Беляев получил такой слиточек при остывании тигельной стали в тигле вместе с печью со скоростью около 2° в мин. ту под слоем шлака. Сталь, заключенная в сосуде, получится всегда без усадочной раковины, если воспрепятствовать потере теплоты

через верх и боковые стенки сосуда, а студить сталь через дно сосуда. В данном случае сталь студилась в тигле вместе с печью Сименса, в которой плавилась. Когда газ был закрыт и началось остывание, то прежде всего начал стечь под печь, под сводом тепло держалось дольше; следовательно, остывание тигля шло снизу вверх. Последнею застыла сталь под слоем шлака, в ней и оказался ликвировавший металл. Этот пример показывает, что все зло усадочной раковины, глубина ее, зависит от остуживания верхней поверхности слитка и верхних частей изложни. Уменьшая потери тепла через боковые поверхности верхней части слитка, мы уменьшим глубину усадочной раковины.

Отсюда ясно, что если сделать верхнюю часть изложни футерованной глиной, то глубина усадочной раковины уменьшится. На фиг. 49 видно, что в заформованной в кирпич прибыли сосредоточилась вся усадочная раковина. Если сделать изложню расширяющейся кверху, т. е. отношение боковой поверхности к массе металла сделать сверху меньшим, а снизу большим, то глубина усадочной раковины также уменьшится¹. Всякое нагревание верхней части остывающей в изложне стали ведет к уменьшению усадочной раковины. Будем ли мы нагревать сталь: 1) вольтовой дугой (способ Славянова); 2) термитом (способ Гольдшмита, горение Al за счет Fe_2O_3); 3) газовой, нефтяной, коксовой горнушкой (способ Римера) или 4) просто приливанием горячей стали (способ Совера), — в результате мы получим уменьшение глубины усадочной раковины². Напротив того, всякое охлаждение верхней части слитка углубляет усадочную раковину. Точно так же всякое нагревание нижней части слитка понижает усадочную раковину. Например при отливке слитков сифоном нижняя часть слитка питается горячей свежей сталью, что понижает усадочную раковину иногда до 75% всей высоты слитка.

¹ Опыты Н. И. Вехлева и В. Н. Иванова с несомненно доказали, что значительное уширение слитка кверху, соединенное с остуживанием слитка снизу, может привести к тому, что глубина усадочной раковины делается совершенно ничтожной, и весь ликвационный материал соберется почти у верхней поверхности слитка. Такие сильно расширенные кверху слитки представляют большое неудобство при обжиме в прокатном стане; что же касается их проковки под прессом или молотом, то она идет беспрерывно.

² Очень часто при разливке беспузыристой стали на поверхность жидкого еще металла посыпают сухой песок, а еще чаще через древесный уголь. Засыпка слитка песком безвредна, но почти никакой пользы не приносит. Напротив того, засыпка древесным углем производит магическое действие на усадку стали. В данном случае мы наблюдаем действительную усадку, т. е. горизонтальное понижение уровня зеркала слитка на 30—50 мм. Процесс, здесь происходящий, состоит в том, что древесный уголь не только защищает поверхность стали от потерь на лучеиспускание, но, растворяясь в ней, понижает температуру ее плавления и таким образом перегревает сталь в верхней части слитка. Усадочная раковина при этом конечно уменьшается, но в слиток зато может попасть подучившаяся твердая углеродистая сталь, и к новгородам ликвации придется прибавить результаты собственной неосторожности. Этот способ устранения усадочной раковины посему рекомендовать быть не может.

При отливках очень крупных слитков лучший способ получить слиток с неглубокой усадочной раковинной—это лить сталь в изложню медленно. Однако при чрезмерно замедленной отливке на поверхности слитка, как уже было сказано, получаются рубцы, по которым слиток при проковке дает трещины. Скорость отливки—тонна в минуту—считается нормой, но обыкновенно льют скорее, а именно 2—3 тонны в минуту.

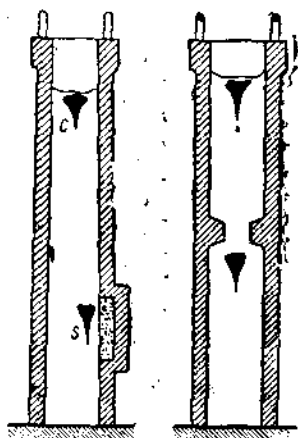
Усадочную раковину можно вызвать искусственно в каком угодно месте слитка. Стоит только против этого места чугунную стенку изложницы заменить формовкой; кроме нормальной усадочной раковины с получится еще местная усадочная раковина s (фиг. 65).

В одной отливке может получиться несколько усадочных раковин, если отливка разделена на несколько частей, связь между которыми успеет прерваться до окончательного затвердевания стали; например на фиг. 66 мы имеем слиток, разделенный пережимом; по остывании получаются две усадочные раковины.

Величина усадки и зависимость ее от размеров слитка. Удельный вес жидкой бессемеровской стали—7,07¹. При переходе в твердое состояние такая сталь дает объемную усадку (во внешних очертаниях слитка) 6,58%, и уд. вес во внешних очертаниях слитка 7,57; истинный удельный вес стали можно принять равным 7,789; на пустоты усадочной раковины приходилось 2,64% объема жидкой стали².

В зависимости от температуры отливки и качества стали объем усадочной раковины колебался в пределах 1,2—2,4% объема холодной стали. Мягкая бессемеровская сталь давала наименьшую усадку; твердая тигельная—наибольшую. Если в стали есть пузыри, то, располагаясь в толще металла, они уменьшают размеры усадочной раковины. Но иногда в стали так много газов, что мы получаем пенистую или растущую сталь, объем пузырей в которой конечно гораздо больше объема усадочной раковины.

Выше мы видели, что остуживание стали снизу уменьшает усадочную раковину. Поэтому очень полезно ставить изложни на массивные, толстые поддоны. Однако чрезмерно толстые тяжелые



Фиг. 65 и 66. Искусственное перемещение усадочной раковины.

¹ По Ржевотерскому.

² В. Конопасевич в «Ж. Р. М. О.», 1913, 508, дает объем усадочной раковины $2\frac{1}{2}$ —0,9% объема слитка, в зависимости от отношения высоты слитка к его основанию, от 2,92 до 1,0.

поддонны могут быть причиной трещин в основании слитка (см. ниже, стр. 305).

Влияние поддона тем больше, чем слиток ниже. Чем выше слиток, тем большее влияние на остуживание стали приобретают боковые стенки, влияние же поддона делается все меньше и меньше. В заводах принято делать для поковок отношение высоты к нижнему (большему) основанию от $2\frac{1}{2}$ до 3. Однако это правило часто нарушают. Обладая известным станом с определенным начальным диаметром прокатных валов, завод не может выходить из максимального размера основания¹, поэтому для увеличения суточной производительности и особенно для прокатки тяжелых профилей приходится делать слитки выше данной нормы, что однако всегда отражается на качестве слитков металла и размере брака².

В слишком высоких и узких изложнях очень скоро стынет верхняя часть слитка; газы не успевают подняться кверху и выделиться в атмосферу; они остаются в загустевшем металле ликвационного бассейна, слиток вырастает на несколько сантиметров и дает на поверхности характерные рубчики выросшего слитка. При прокатке эти пузыри закатываются, но не уничтожаются, и при травлении жести появляются в виде массы пузырьков на поверхности листа.

В последние годы в заводах находят выгодным катать мелко-сортное железо с одного нагрева в мелко-сортном стане из слитков очень малого поперечного сечения ($10\text{ см} \times 10\text{ см}$) до метра высотой; это делается конечно в ущерб качеству металла и одобрено с технической стороны быть не может.

Форма усадочной раковины. Обыкновенно усадочная раковина имеет форму воронки, прикрытой сверху. Если сталь совершенно не выделяет газов, то при опускании уровня застывающей стали в полости усадочной раковины получается пустота, и пленка, прикрывающая ее, прорывается внутрь. В полость усадочной раковины входит холодный воздух, окисляет ее стенки, студит ее, и на поверхности стывущей стали получается вторая пленка, которая тоже иногда прорывается, получается третья пленка и т. д. Так получаются так называемые «мосты» усадочной раковины (фиг. 66).

Стенки усадочных раковин усеяны нередко крупными кристаллами железа. Всемирную известность имеет кристалл Д. К. Чернова, около 39 сантиметров длины, найденный в усадочной раковине 100-тонной болванки. Такой большой кристалл мог об-

¹ Ручьи черногого стана нельзя врезывать в валы глубже чем на 0,15—0,20 диаметра в ла.

² Весьма интересный случай описывает в «Ж. Р. М. О.», 1911, В. Варначек для увеличения производительности стана слитки размером $8\frac{1}{4}'' \times 8\frac{1}{4}''$ внизу, $7\frac{1}{8}'' \times 7\frac{1}{2}''$ вверху при высоте около 52'' (отношение высоты к нижнему основанию 6,3) были заменены слитками размером $8\frac{1}{4}'' \times 8\frac{1}{4}''$ внизу, $7'' \times 7''$ вверху, около 60'' высоты (отношение 7,27); в результате жести, приготовленная из этих удлинненных слитков, при травлении стала давать массу пузыристых листов. Брак был уничтожен, когда вернулись к прежним изложням.

разоваться только на верхней корочке усадочной раковины и рос вершиной вниз.

На фиг. 67 показан слиток с ненормальной усадочной раковинной во всю длину его. Такой формы усадочная раковина получается, если не вполне отвердевший слиток положить горизонтально на его боковую грань. Если перевернуть слиток вверх основанием, то можно передвинуть усадочную раковину сверху вниз.

Случаи брака изделий вследствие смещения усадочных раковин очень часты. При очень быстрой работе Бессемеровских фабрик слитки очень часто вынимают из изложни через несколько минут после отливки, не дав им вполне затвердеть. При вынимании их из литейной ямы их бросают на пол, а иногда крапом сажают, лежа, в методические подогревательные печи. При таком обращении со слитками можно получить усадочную раковину в прокатной полосе во всю длину. В этом отношении должно держаться правила: при работе из горячих слитков никогда не класть их горизонтально и греть их в колодцах.



Фиг. 67. Усадочная раковина в уложенном слитке.

О сифонной отливке

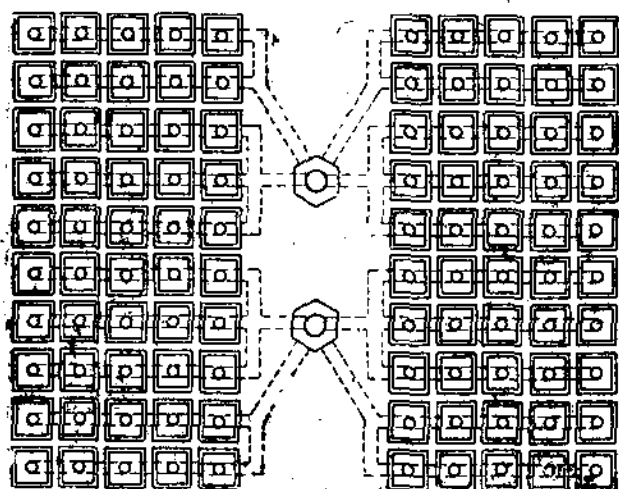
При сифонной отливке слитки наполняются снизу. Следовательно верх изложни заполняется холодной сталью, а низ — более горячей. Поэтому сифонная отливка понижает, как уже указано, усадочную раковину и область ликвиационного материала в такой степени, что усадочная раковина занимает нередко до 75% высоты слитка. Отсюда ясно, что отливка слитков сверху дает конечно материал лучших качеств, чем отливка сифоном, и потому слитки высококачественных сортов стали отливаются сверху. Напротив того, весь металл для рынка и гражданских сооружений отливается сифоном. Причина этого понятна. В самом деле, сверху через отверстие в ковше можно сразу отливать только один или два слитка. Если слитки крупные, то плавку можно разлить и через верх. Если же слитки легковесные, например 100—150 кг, то лить их сверху оказывается совершенно невозможно, что видно из такого примерно расчета: из 25 тонн стали придется отлить до 200 штук 125-килограммовых слитков, на это надо будет очень много времени и необыкновенных качеств пробку и воронку. Практика показывает, что обыкновенно пробка выдерживает отливку 10—25 слитков или сифонов. Запереть пробку более 25 раз обыкновенно не удастся, ибо она размывается сталью, а следовательно не удастся и отлить сверху более 25 слитков.

При очень хороших пробках через одну пробку обыкновенно

отливают сверху до 46 слитков по 600 кг. Крупн отливает через одну пробку сверху до 100 слитков.

При отливке мелких слитков неминуемо придется прибегнуть к сифонной отливке. Сифоном отливают различное количество слитков: 4, 6, 8, до 16 слитков. При употреблении изложен на три слитка через один сифон льют по 36 слитков, причем вес слитков одного сифона достигает 5 тонн. При емкости печи в 50 тонн надо будет отлить всего 10 сифонов, что вполне осуществимо.

В Петровском заводе плавку в 50 тонн разливали в восемь сифонов. Лили через два отверстия в ковше одновременно в два сифона, отливая сразу сто слитков по 125 кг. Таким образом ка-



Фиг. 68. Схема сифона Петровского завода.

ждый сифон заполняет 50 изложен. Изложни простые — ординарные весом в 256 кг. Диаметр отверстия 40 мм; размер слитков внизу 162×162 мм; время разлива 20—25 минут. Схема расположения сифонов представлена на фиг. 68.

Способы устранения усадочной раковины

Эти способы делятся на две категории.

А. Способы, основанные на замедлении скорого остывания верхней части слитка сравнительно с нижней.

В. Механические способы прессования стали.

Если стальной слиток стынет снизу и верхняя часть слитка, или так называемая прибыль, заполнена жидкой сталью, то усадка постепенно пополяется сталью из прибыли, и вся усадочная раковина собирается в верхней части слитка. Итак задача уни-

чтожения усадочной раковины может быть сведена к поддержке стали в прибыли в жидком виде во все то время, пока остывает слиток. Это может быть достигнуто различными способами.

1) Способ Совера состоит в том, что отливку слитков ведут так, что сталь заполняет сперва первую изложню, затем сливом переливается во вторую, в третью и т. д. Результатом такой отливки является первый слиток без усадочной раковины, а за последние слитки, отливаемые из кашеобразной стальной стали, совершенно никуда не годятся. Способ этот распространения не получил.

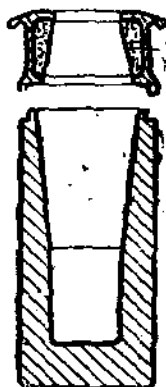
Та же идея непрерывного кормления прибыльной части слитка горячей сталью осуществляется весьма часто в заводах, когда для доливки прибыли добавляют в изложню жидкую сталь из ковша или из оставленных для сего в печи запасных тиглей, или из электрической печи и т. п. Доливка свежей стали в прибыль согревает ее и собирает в нее всю усадочную раковину.

2) Способ Примера¹ состоит в том, что заформованную опоку для прибыли перед отливкой накаливают при помощи коксовой, нефтяной или газовой горнущки. Теплота формовки конечно обеспечивает продолжительное пребывание стали в прибыли в расплавленном состоянии и питание усадочной раковины в слитке жидкой сталью.

Бейкирх² для устранения усадочной раковины греет заформованную часть прибыли коксовой печью как до отливки, так и после отливки слитка до полного его отвердевания.

Устройство горелки для жидкого топлива можно видеть в статье Балзена³.

3) Способ Н. И. Беляева и В. Н. Иванова. Чем сильнее студится слиток снизу и чем позже остывает сверху, тем менее получается усадочная раковина. Делая слиток очень широкий сверху, узким книзу и изменяя толщину стенок изложни в обратном направлении, мы можем получить слитки со столь ничтожной усадочной раковиной, что весь ликвационный материал уместится в небольшую заформованную в глине прибыль, весь же слиток получается без признаков ликвации (фиг. 69). Изложни кроме того энергично поливаются снизу водой, чем ускоряется отвердевание стали. Такой формы слитки полезны для дальнейшей обработки под молотами, когда верхняя часть подвергается особенно сильному обжиму, во время которого остатки ликвационного материала выдавливаются из слитка в прибыль.



Фиг. 69. Изложница Беляева и Иванова.

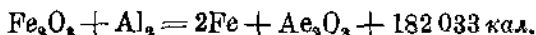
¹ «St. u. Eis.», 1904, 393; «St. u. Eis.», 1903, 1197.

² «St. u. Eis.», 1905, 867.

³ «St. u. Eis.», 1905, 1213.

Способ отливки был запатентован.

4) Способ согревания верхней части слитка термитом основан на нижеследующей реакции:



Часть этой теплоты пойдет на расплавление Fe и Al_2O_3 , другая, избыточная часть тепла может нагреть прибыльную часть слитка. Чтобы составить некоторое понятие о роли термита, сделаем хотя бы приблизительный подсчет.

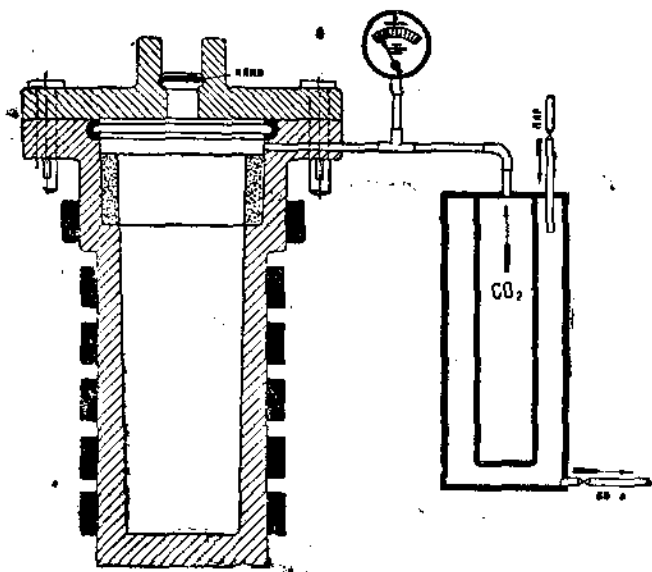
112 кг Fe в расплавленном состоянии содержат приблизительно:

$$Q_1 = (0,167 \cdot 1\,500 + 68) 112 = 35\,672 \text{ кал.}$$

102 кг Al_2O_3 при $1\,500^\circ$ содержат тепла¹:

$$Q_2 = 0,345 \cdot 1\,500 \cdot 102 = 52\,785 \text{ кал.}$$

$$Q_1 + Q_2 = 88\,457 \text{ кал.}$$



Фиг. 70. Способ прессования стали Круппа и Джонса.

Если отчислить 10 000 кал на флюсы, то на нагревание прибыли останется около 80 000 кал. Приняв теплоемкость жидкой стали равной приблизительно 0,20, температуру нагрева прибыли в 100° , получим, что 54 кг Al_2 можно нагреть 4 000 кг стали или 1 кг алюминия — 74 кг стали в прибыль.

В статье рекламного характера («St. u. Eis.», 1903, 929) утверждается, что для уплотнения слитка в 45 т нужно всего 12—14 кг.

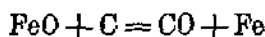
¹ Теплоемкость алюминия: $C_p^{1300} = 0,195 + 0,0001 t = 0,345$.

термита, т. е. всего 3 кг алюминия. Слиток в 10 тонн требует только 5 кг термита ($1\frac{1}{2}$ кг Al), в чем конечно можно сомневаться.

Механические способы прессования стали можно привести следующие:

1) Прессование углекислотой и паром по способу Круппа¹ и Джонеса (фиг. 70).

Вышеуказанные изобретатели стремились уничтожить пузыристость стальных слитков прессованием жидкой стали, первый — давлением паров жидкой углекислоты, второй — водяного пара при 10 ат. Мы уже видели, что давление газов, выделяющихся из слитков, во много раз превосходит примененное Джонесом давление, а потому он конечно успеха иметь не мог. Что касается Круппа, то он имел возможность применить требуемое ему давление², но даже остановивши реакцию



и выделение водорода и азота, он в лучшем случае получил бы слитки беспузыристой стали с полным развитием усадочной раковины, откуда следует, что идея прессования газами — идея ложная и должна быть оставлена.

2) Прессование по способу Витворта (1870 г.).

Витворт первый достиг практических результатов прессования стали и дал устройство чрезвычайно практичное.

На фиг. 71 и 72 — *и* — изложня с жидкой сталью, подвинутая на вагоне *к* под упор *о* пресса с поршнем *а* в 12 500 см³. Давление, которое может дать пресс, равно 3 762 000 кг, что при диаметре изложни в 575 см дает до 15 ат. Изложницы, подвергающиеся столь сильному давлению, делают из свинченных стальных колец. Внутри колец выкладывается кольцо из чугунных колошников, покрываемых слоем огнеупорной массы около 1,2 см толщиной (фиг. 73). Благодаря такому устройству изложни сталь не прилипает к стенкам ее, и слиток при прессовании получается без трещин.

Прессование 53-тонного слитка $d = 52,5$ см, $h = 190$ см длится около 2 часов, слитка в 133 тонны $d = 85$ см, $h = 200$ см — свыше 3 часов. Осадка слитка в 53 тонны — 21 см, или на 11% высоты слитка.

Какую форму должна иметь усадочная раковина и ликвационный бассейн в слитках, прессованных по Витворту?

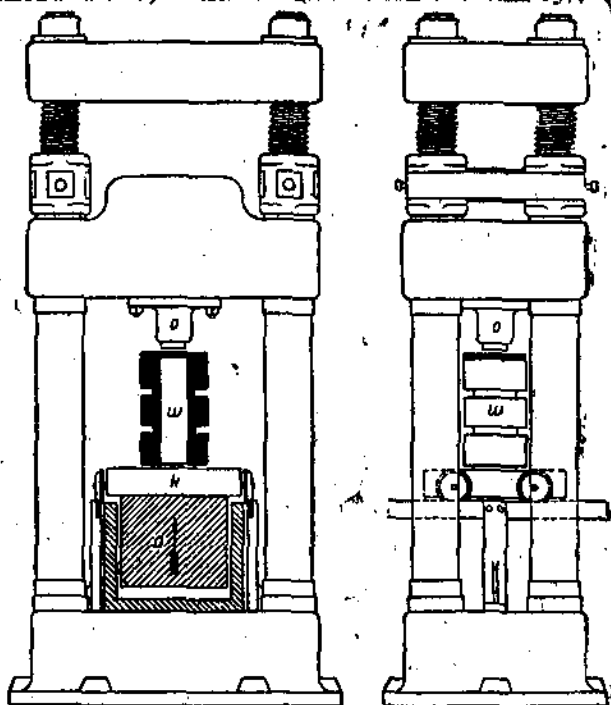
¹ «St. u. Eis.», 1882, 162.

² В применяемом Круппом устройстве (фиг. 70) сосуд с жидкой CO₂ нагревался паром, причем давление паров CO₂ возрастает согласно нижеследующей таблице:

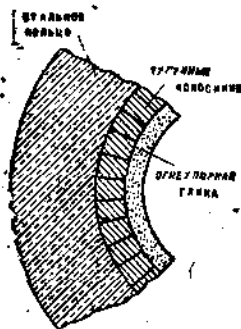
при 15°	давление	52 ат
» 35°	»	82 »
» 100°	»	400 »
» 200°	»	800 »

или 8 кг/мм². Это давление совершенно достаточно для приостановки выделения из стали газов.

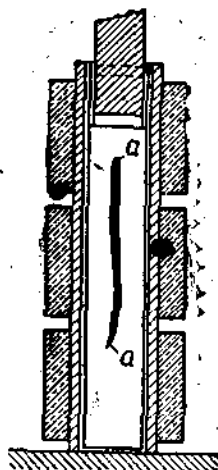
Так как остывание идет через боковые стенки изложни и через основания ее, то ликвационный бассейн будет иметь вид



Фиг. 71 и 72. Пресс Витворта.



Фиг. 73. Сечение изложни Витворта

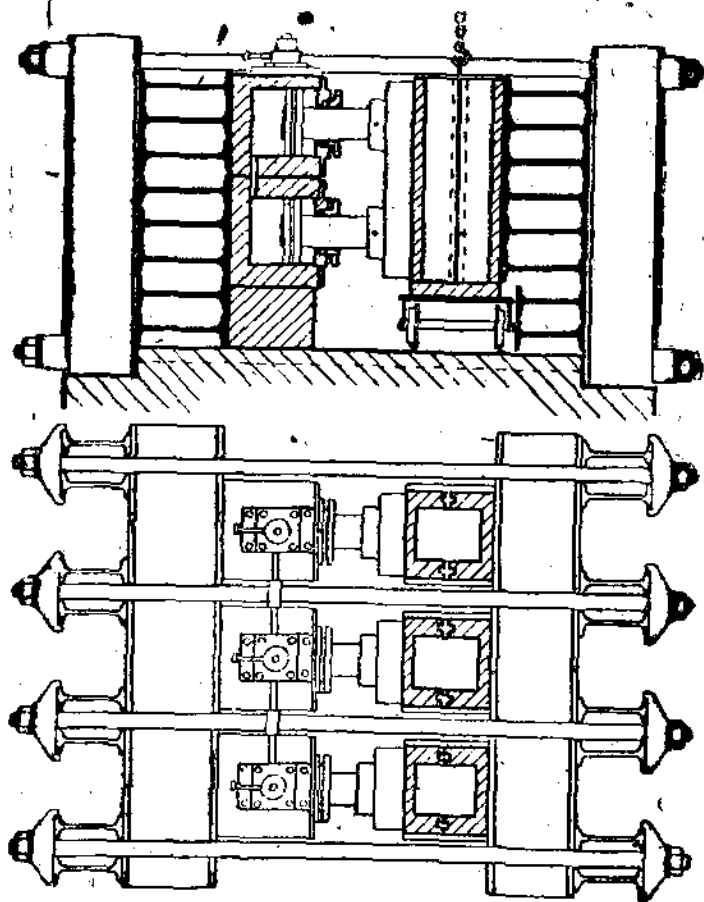


Фиг. 74. Разрез изложни Витворта.

вытянутого цилиндра. Усадка будет компенсироваться опусканием поршня, дающего вертикальную осадку корке призматических кристаллов, под влиянием чего корка эта будет утолщаться, а кристаллы вытягиваться по своей главной оси. Когда наконец стенки сделаются очень толстыми, то пресс окажется не в силах их сжать, и в конце концов по оси слитка останется цилиндрическое вместилище, иногда не толще 10—20 мм, заполненное

ликвационным металлом; по мере его остывания в центре слитка останется усадочная раковина *aa* (фиг. 74) ничтожного диаметра,

но идущая почти на всю высоту слитка. Такое распределение ликвационного материала делает непригодным этот способ прессования для выделки бронебойных снарядов, ибо ликвационный материал тут попадает как раз в носок снарядов; напротив того, для выделки орудий этот способ прессования прекрасен, ибо если из слитка высверлить всю внутреннюю цилиндрическую



Фиг. 75. Пресс Иллинговорта и Робинсона.

ликвационную зону, то можно получить слиток, в стенках которого не будет ликвационных пятен. Такой просверленный слиток куется под прессом, как обыкновенный, и получают прекрасное орудие.

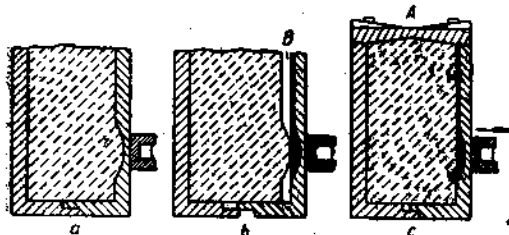
3) Прессование боковым давлением по способу Иллинговорта и Робинсона¹. Мы видели, что при верти-

¹ St. и. Eng., 1906, 423. См также доклад А. Капро и. «St. и.» Sis. 1906, 689.

кальном прессовании по способу Витворта усадочная раковина идет очень глубоко. Очевидно, что если устроить пресс так, чтобы давить на слитки сбоку, то ликвационный материал поднимался бы снизу и заполнял усадочную раковину. Идею бокового давления разрабатывали многие изобретатели, но все их прессы конструктивно оказались неудачными, и эта идея распространения не получила.

На фиг. 75 показан подобный пресс Иллингсворта и Робинсона.

4) Прессование боковым давлением по способу Вильямса¹. Болванка отливается в состоящую из 2 частей изложницу, несколько выпученную с одной стороны (фиг. 76а). По отвердевании внешней корки половина изложницы, имеющая уширение, отодвигается от слитка, и в образовавшийся зазор вкладывается пластина В с ровной внутренней поверхностью (фиг. 76б).



Фиг. 76. Прессования по способу Вильямса.

Затем изложница покрывается крышкой А и прессуется в обычную призматическую форму (фиг. 76с).

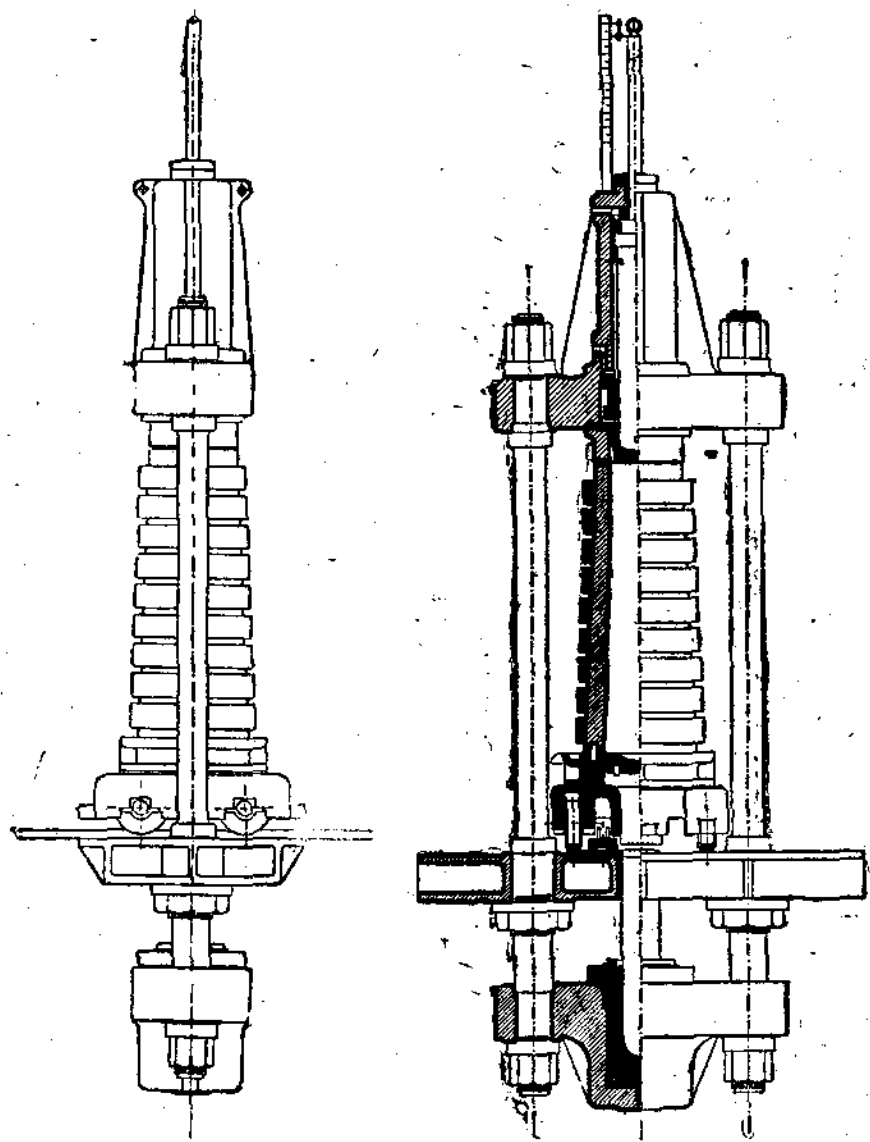
5) Волочение по способу Гарме. Если мы нальем сталь в коническую изложню с узким основанием сверху,

подождем, пока по стенкам изложни вырастет корка кристаллов, и затем начнем прожимать или проволочить этот слиток через узкую часть изложни, то конечно мы выдавим весь ликвационный бассейн в верхнюю часть изложни, и он заполнит всю усадочную раковину. На фиг. 77 показан пресс Гарме (Harmet), при помощи которого сталь так прессуется. Поршень прессы давит снизу на донышко изложни и прожимает слиток через коническую изложню. Сверху имеется маленький пресс, поддерживающий слиток и предупреждающий прорыв верхней корки слитка и выбрызгивание жидкой стали в атмосферу. Изобретатель указывает на следующие достоинства своего способа: 1) устранение усадочной раковины, 2) лучшее металлографическое строение прессованной стали, более мелкая кристаллизация ее и 3) отсутствие ликвации. Поверочные испытания, приведенные в лаборатории Путиловского зав. Н. И. Беляевым указали, что прессование Гарме совсем не представляет столь больших преимуществ. Травление разреза прессованных слитков указало на следующие особенности их.

а) Кристаллы наружной корки слитка, растущие нормально к стенкам изложни, в прессованной болванке поворочены к поверхности ее под острым углом и очевидно вытянуты, как оно и должно быть (фиг. 78).

¹ «St. u. Eis.», 1906, 1484.

б) Что касается ликвации, то она конечно имела место. Но так как изложня во время прессования обильно поливается во-



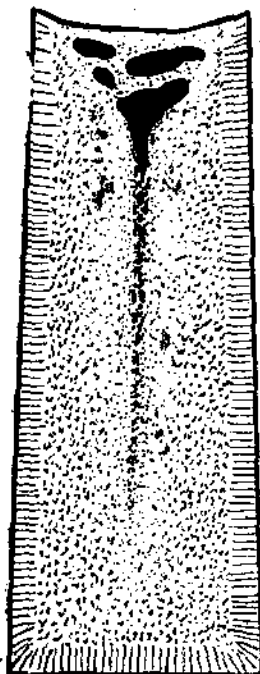
Фиг. 77. Пресс Гарме.

дой, и слиток стынет довольно быстро, ликвация невелика и смещена с обычного места.

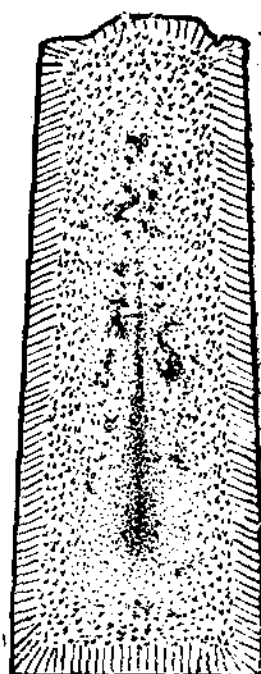
Ликвационная зона располагается всегда там, где металл стынет последним; таким местом у Гарме при обильной поливке

водой верхнего, узкого конца изложни является нижняя треть толстого конца слитка, которая стынет последней и оказывается наиболее богатой ликвиационными примесями.

На основании этих исследований, повидимому, следовало бы в способе Гарме выбросить верхний пресс и просто выдавливать весь ликвиационный материал из слитка, как гной выдавливается из раны. При существующей же системе работы у Гарме ликвиационный материал остается внутри слитка, а положение его совершенно неопределенно и зависит от быстроты охлаждения различных частей слитка.



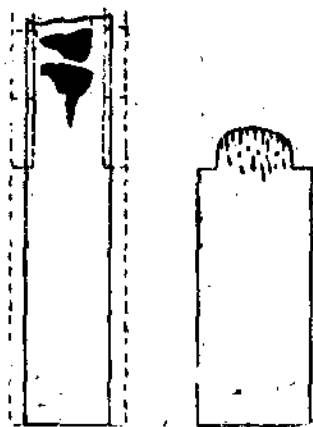
Непрессованный.



Прессованный.

Фиг. 78. Результаты прессования по способу Гарме.

6) Способ Прекса. Способ Прекса состоит в следующем: холодный мартеновский слиток круглого сечения нагревается в печи, устанавливается в изложню размеров больших, чем слиток, и осаживается прессом при помощи кольца. Поперечные размеры слитка конечно увеличиваются, материал коркового слоя верхней части слитка осаживается и, так сказать, сливается с материалом нижней чистой части слитка, вся же усадочная раковина и материал стенок ее, всегда очень грязный, остаются на месте и выполняют полость в кольце. Представленный на фиг. 79 слиток весом в 320 кг был осаживан прессом в 500 т в Верхне-туринском заводе, для чего были применены последовательно несколько колец.



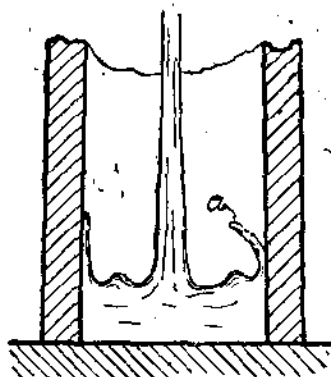
Фиг. 79. Результаты прессования по способу Прекса.

Способ этот распространения не получили, ибо осадка под прес-

сом вещь весьма дорогая и не окупается экономией в металле. Однако в тех случаях, когда по обстоятельствам производства вертикальная ковка или осадка, например при выделке броневых снарядов, все равно должна быть применена, способ Прекса может оказаться выгодным. К достоинству этого способа прессования надо отнести то, что он одинаково применим как к горячим, только что отлитым слиткам, так и к давно остывшим, а потому не требует установки многих прессов, как способ Гарме или Витворта, при котором каждый пресс прессует только один слиток из плавки.

Плены и заливныи на поверхности слитков

Плены. При отливке слитков сверху сталь разбрызгивает стенки изложницы и дает корку, состоящую из окисленных шариков стали, часто полых внутри¹. Если сталь горяча, то корка эта растворяется в стали, и поверхность слитка оказывается довольно чистой. При стылой стали корочка не успевает раствориться; низ ее только нагревается уровнем жидкой стали, корочка заворачивается внутрь слитка, заливаясь сталью снаружи и дает так называемый «заворот» *a* (фиг. 80). Во время прокатки иликовки этот «заворот» дает плену или даже трещину². Растворившаяся корочка нередко настолько обогащает сталь у стенки изложни записью железа, что при застывании корки у призматических кристаллов могут в межкристаллических ликвационных бассейнах выделяться отдельные газовые пузыри совершенно того же типа, как сотовые пузыри. Послековки или прокатки эти пузыри дадут при обточке изделия на поверхности его волосовины.



Фиг. 80. Образование плен.

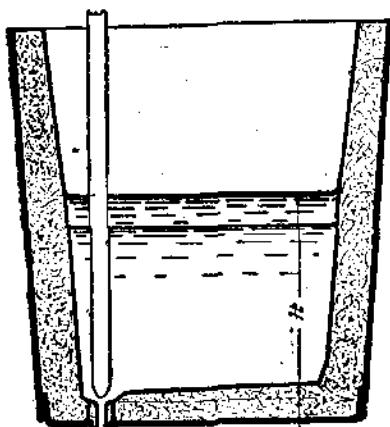
Из сказанного ясно, что разбрызгивание струи стали, падающей в изложню с большой высоты и с большой скоростью, представляет весьма крупный недостаток, который должен быть по возможности устранен.

Одной из мер для уменьшения разбрызгивания будет уменьшение скорости струи, падающей на дно изложни. Скорость эта складывается из двух:

а) скорости истечения стали из ковша,

¹ К. Трубиц. «Ж. Р. М. О.», 1912, I, 53.

² Заварке заворота мешает окисленность его поверхности.



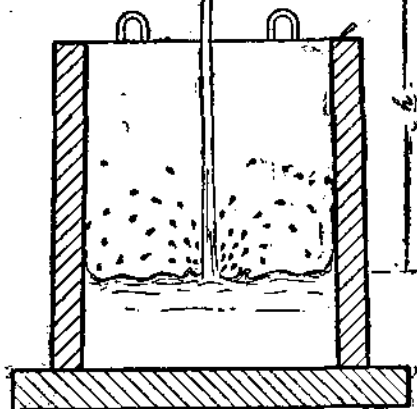
б) скорости свободного падения тела в воздухе.

$$V = v_1 + v_2 = k \sqrt{2gH} + k_1 \sqrt{2gh} = \sqrt{2g} (k \sqrt{H} + k_1 \sqrt{h}),$$

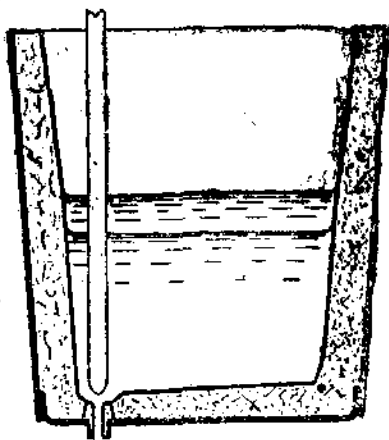
где H — высота уровня стали в ковше над отверстием, h — высота отверстия над уровнем стали в изложне (фиг. 81), а k и k_1 — коэффициенты сопротивления движению струи.

Пример: $H = 1,2$ м, $k = 0,9$, $k_1 = 1,0$, $h = 1,5$ м.

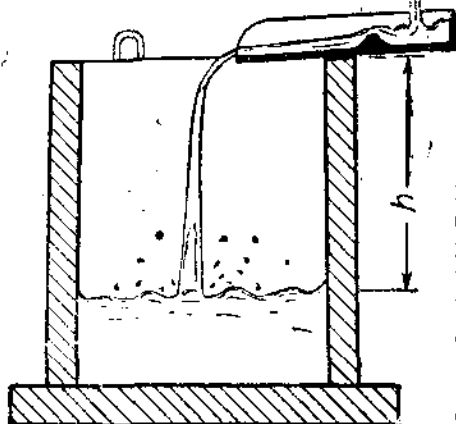
$$V = 0,9 \cdot 4,85 + 5,42 = 4,36 + 5,42 = 9,78 \text{ м/сек.}$$



Фиг. 81. Отливка броневых слитков.

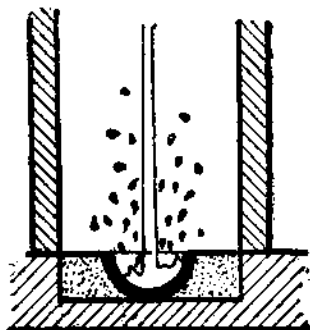


Фиг. 82. Отливка броневых слитков.

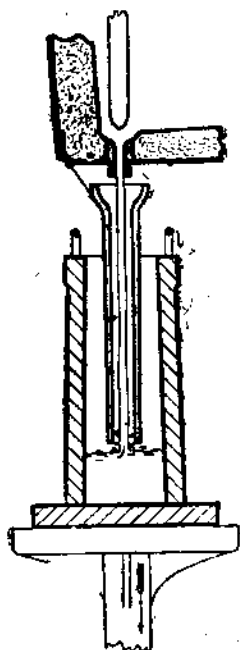


Если под ковш подставить жолоб (фиг. 82), то скорость истечения стали из ковша можно уничтожить. Это и делают всегда при отливке крупных слитков для орудий, брони и т.п. изделий.

Недостаток этого способа тот, что шлак и кусочки глины из обмазки жолоба могут попасть в сталь. Чтобы избежать этого можно делать жолоб из стали или чугуна. Струя стали будет, конечно разъедать такой жолоб, но беды в этом нет. Дальнейшее уменьшение скорости струи невозможно, и применя-

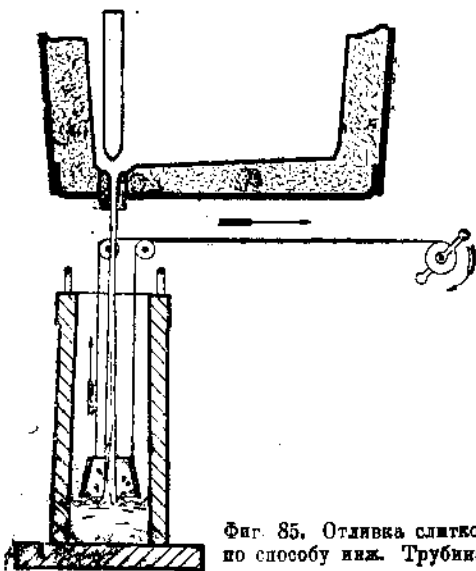


Фиг. 83. Отливка слитков зав. Джон Броун.



Фиг. 84. Отливка слитков Гольцера.

ются только меры для уменьшения разбрызгивания. Для этого в заводе Джон Броун в Шеффилде в футерованное днище вставляется штампованный из 12,7 мм железа полусфер, назначение коего — принять струю стали и предупредить ее разбрызгивание на стенках, придав брызгам вертикальное направление (фиг 83).



Фиг. 85. Отливка слитков по способу инж. Трубина.

Завод Гольцера во Франции применяет разливку тигельной стали в изложню, поставленную на гидравлическом элеваторе, причем под ковш привешивается футерованная труба, предупреждающая разбрызгивание стали (фиг. 84)

Инж.-металлург Точинский предложил короткую трубу из кровельного железа устанавливать на дни-

ще и предоставить ей растворяться в жидкой стали, по мере заполнения изложни.

Инженер Трубин¹ предложил подвешивать под ковш опрокинутую воронку (фиг. 85).

В заводе Фирта в Риге на дно изложни насыпали слой древесных опилок, который смягчал удар струи и предохранял ее от разбрызгивания.

При сифонной отливке разбрызгивание изложни отсутствует, поэтому мне кажется было бы правильнее всего крупные слитки лить через два отверстия в ковше. Начало отливки на высоту около 30 см вести сифоном через одно отверстие, а затем отливать до конца слиток через другую пробку сверху². Струя, падающая в ванну стали достаточной глубины, разбрызгивается сравнительно слабо, и потому слиток получится чистый.

Заливны. Как уже было указано, в интересах уменьшения глубины усадочной раковины крупные слитки (30—100 т) при отливке сверху надо лить возможно тише. Принято считать, что следует отливать 1 т в минуту, но обыкновенно в минуту льют 2—4 т, причем нередко указывают, что при медленной отливке уровень стали поднимается в изложне так тихо, что у краев получается корка (забережки) стывшего металла, заливаемая время от времени жидким металлом. На поверхности таких слитков можно заметить рубцы, которые дают начало трещин при проковке.

На нижней части слитка заливны могут получиться от охлаждения стали поддоном. Например в Обуховском заводе в интересах получения возможно более мелкой усадочной раковины начали увеличивать вес поддона под изложней. Однако при отливке очень крупных слитков от этой идеи пришлось отказаться и даже делать поддоны футерованными одним рядом огнестойкого кирпича. Оказалось необходимым этим путем предохранять первую порцию стали, падающей на поддон, от слишком быстрого остывания и порчи низа слитка от заливн и трещин (см. ниже, стр. 310).

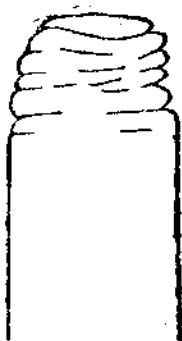
При отливке слитков сифоном разбрызгивания струи нет, а потому нет и пороков, с ним связанных. Слитки получаются чище, без плен и волосины, происходящих от поверхностных пузырей. Эти преимущества так велики³, что часто сифоном льют слитки даже в тех случаях, когда надо всеми силами избегать развития глубокой усадочной раковины, которая всегда

¹ «Ж. Р. М. О.», 1910, 58.

² Подобное же указание дает Е. Пахер («St. u. Eis.», 1921, 913).

³ Для того чтобы хорошенько разбить, спутать кристаллы слитка, его во времяковки под молотом сперва осаживают на половину высоты, а потом танут, чем достигают двустороннейковки. Операция осаживания под молотом удается только в том случае, когда поверхность слитка безусловно чиста от трещин и плен; иначе при осадке на поверхности поковки получаются трещины. В одном из русских заводов осадка слитков, отлитых сверху, не удается. Напротив того, слитки, отлитые сифоном, осаживаются без трещин. Это подтверждает высказанное мнение о вреде пороков, получающихся от разбрызгивания струи.

бывает при сифонной отливке. Но при сифонной отливке наблюдаются другого рода пороки. Если отливка сифоном или идет медленно, или изложни очень высоки и узки, то сталь в верхней части изложни так стынет и густеет, что не может выпустить газов из слитка. Верх слитка оказывается чрезвычайно пузыристым. Кроме того густая сталь при слитках, суживающихся кверху, поднимается неравномерно; загустевшая корка останавливается, затем лопается, на поверхность корки выливается более горячая сталь, заливающая остывшую поверхность, и слиток получается в верхней части в поперечных рубцах (фиг. 86). При прокатке по этим рубцам часто получаются трещины, и «головы» слитков отваливаются.



Фиг. 86. Головка слитка с рубцами.

Таким образом наличие рубцов на верхнем конце сифонных слитков указывает или на чрезмерную высоту слитков, которая должна быть убавлена, или на слишком медленную отливку их, что портит качество слитков.

Трещины в слитках

Трещины — порок весьма распространенный в слитках, но так как трещины могут быть от многих причин, то разобраться в них бывает довольно трудно.

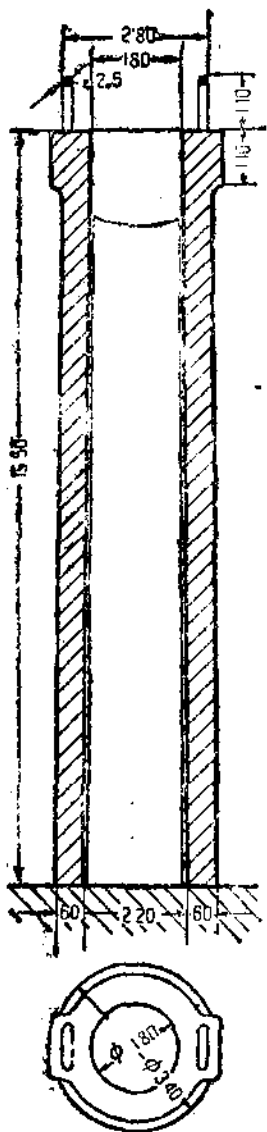
Трещины бывают:

1) наружные	{ поперечные продольные
2) внутренние.	

Трещины поперечные. Трещины поперечные, или рванины, происходят от того, что изложня иногда препятствует слитку дать усадку при остывании. Во время отливки слитка жидкая сталь непосредственно у стенок изложни выделяет корку кристаллов, эта корка образует сосуд, внутри которого заключается бассейн жидкой стали. По мере остывания слитка размеры его уменьшаются как в высоту, так и в ширину. Изложня же, наоборот, нагреваясь, увеличивается в размерах как продольных, так и поперечных. Вследствие этого между слитком и изложней получается зазор (фиг. 87). Полная усадка стальных отливок равна примерно 2%, а потому слиток 300×300 мм даст, вероятно, при понижении t до 800° усадку в 1%, или около 3 мм; если прибавить к этому еще расширение изложни хоть в $\frac{1}{2}\%$, т. е. 1,5 мм, то мы получим, что зазор между изложней и слитком на сторону выйдет около 2,3 мм.

Благодаря этому зазору все бугорки, получившиеся на слитке вследствие неровностей изложни, могут выйти из впадин в на-

можно и дать полную свободу слитку сесть в вертикальном направлении. Последняя осадка облегчается еще конусностью изложни, достигающей 1% на сторону.



Фиг. 87. Слиток в изложне.

В тех же случаях, когда изложня сильно выработалась, когда в стенках ее есть большие выгары¹, осадка слитка по его высоте делается невозможною, и слиток получает поперечные рванины.

Мерой предупреждения этого является надзор за правильной отливкой изложней, причем изложни надо осматривать внутри и не допускать изложней отлитых небрежно и из спелистого чугуна. Изложня должна быть с совершенно прямыми внутренними поверхностями.

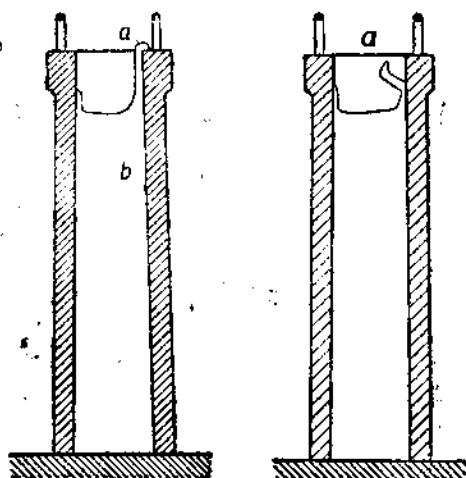
Признаком, что изложня хороша, служит то обстоятельство, что она легко выпускает горячие слитки. А раз только изложня плохо снимается со слитка, она должна быть выкинута. Выколачивание слитка из изложни допущено быть не должно. В интересах прокатного дела, изложни надо делать по возможности с малой конусностью; но чем меньше конусность слитка, тем скорее изложня приходит в негодность. Изложни из хорошего чугуна, хорошей отливки можно делать с небольшой конусностью. В заводах обыкновенно делают конусность изложней от 6 до 10 мм на метр на сторону. Таким образом при длине слитка в 1 м и вышнем его основании 150 мм верхнее его основание будет от 140 до 130 мм.

Но рванины могут получиться и при самых прекрасных изложнях, если при отливке заплеснуть сталь на край изложни (фиг. 88, а), что нередко бывает, когда отверстие ковша прикрывается не плотно. В этих условиях, очевидно, слиток не может дать усадки и рвется (фиг. 88, б). Рабочие хорошо знают это явление и во время отливки имеют всегда наготове острый ломок, которым отгибают края заусениц (фиг. 89).

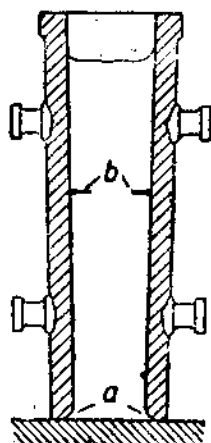
Совершенно по той же причине нельзя делать изложней с большой конусностью расширяющихся сверху, без дна. В месте

¹ Выгары особенно легко получают в изложнях, отлитых из спелистого, графитового чугуна. Графит легко выгорает, и на месте скопления его получается яма.

соединения изложни с дном всегда получается маленький зазор, бывают выгары или выбоины (фиг. 90, а) в которые заливается сталь. Эти выступы не дают слитку возможности сесть, т. е. подняться кверху, и являются причиной трещин б.



Фиг. 88 и 89. Заусенцы в отливке.



Фиг. 90. Изложница урона

В последнее время в заводах чаще и чаще начинают применять расширяющиеся кверху изложни с дном. В таких изложнях остывающий слиток повисает на своей широкой части. В этом случае сила тяжести помогает образованию трещин, и трещины действительно легко образуются.

Трещины в момент кристаллизации. Мы видели, что в первые минуты по отливке стали у поверхностей изложни получается корка кристаллов, образующих сосуд, в котором заключена жидкая сталь. Толщина стенок этого сосуда зависит от степени перегрева стали и температуры изложни до отливки. После отливки стенки изложни нагреваются, изложня увеличивается, и между слитком и изложней получается зазор 2—3 мм, о котором упомянуто выше.

В результате оказывается, что горячая сталь заключена в сосуд из кристаллов железа, причем оболочка эта совсем не опирается на стенки изложни. Если сталь была очень горяча, стенки изложни были теплые и небольшой толщины, то корка кристаллов может оказаться настолько тонкой, что не выдержит гидростатического давления жидкой стали и даст трещину, через которую выльется жидкая сталь; она зальет зазор между изложней и слитком и даст на поверхности слитка выступ б (фиг. 91) в 1,5—2,5 мм высотой, срубив который можно найти под ним трещину а.



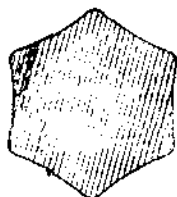
Фиг. 91. Трещина и выступ вылившейся стали.

Раз на слитках получаются такие заливыны, то нужно уве-

личить вес изложни, стараться лить сталь медленнее и не такую горячую.

О размере гидростатического давления жидкой стали можно составить себе представление из нижеследующего: давление атмосферы равно 1 кг/см^2 или $10\,000 \text{ кг/м}^2$, или столб стали $10\,000/7\,500 \text{ м} = 1,3$ метра высотой.

Продольные трещины как следствие рекалесценции (само-нагрева). Продольные трещины в слитках представляли до последнего времени явление трудно устранимое, ибо объяснения им давались чрезвычайно туманные. Практики подмечали, что при отливке очень горячей стали в холодные изложни весьма часто получались слитки с трещинами. Поэтому сталь старались лить похолоднее, а изложни перед разливкой нагревались до 80° , а иногда и докрасна¹. Чаще всего трещины наблюдались в круглых слитках. Лучшие всего удавались слитки с вогнутыми гранями (фиг. 92). Особенно трудно было отливать сталь твердую с 0,6% углерода и выше. Для крупных слитков твердой и полутвердой стали трещины представляли нередко бич всего производства.



Фиг. 92. Сечение слитка.

Вопрос о происхождении трещин был решен в Путиловском заводе Н. И. Беляевым, который подметил появление продольных трещин на паровозных осях, когда эти последние прямо из-под молота выкидывались на улицу на мороз, т. е. студились очень резко. Так как температура концаковки не была выше $800 - 1\,000^\circ$, то ясно, что трещины получаются при температуре ниже $1\,000^\circ$. Сделанные им опыты над остуживанием слитков убедили его, что слитки можно студить как угодно быстро от момента их отвердевания $1\,500^\circ$ до $1\,000^\circ$. Но при температурах критических точек слитки должны быть охранены от быстрого остуживания, для чего их надо закапывать в горячий песок или садить в отжигательную печь. При таком обращении со слитками можно: 1) быстрым остуживанием во время периода кристаллизации предотвратить развитие ликвадии, 2) медленным остуживанием в период критических точек избавиться от трещин и вредных натяжений в слитке. Практика Путиловского завода вполне подтвердила верность этих умозаключений, теория же дает совершенно удовлетворительное объяснение выработанному Н. И. Беляевым методу остуживания слитков.

Чтобы представить себе совершенно ясно механизм получения трещин в слитках, вспомним процесс оковки колес в сельских кузницах. Деревянное колесо должно быть скреплено туго натянутой железной шиной. Для этого из полосового железа сначала сваривают железную шину с диаметром, меньшим диаметра деревянного колеса. Затем ее нагревают докрасна, при-

¹ Schott. «St. u. Eis.», 1900, 763.

чем она увеличивается в диаметре, и горячую надевают на колесо, после чего замачивают водой. Шина уменьшается в диаметре и крепко стягивает колесо.

Однажды мне пришлось экстренно подготовить роспуск (телегу) для гужевой перевозки тяжелой машинной части. Колеса этого роспуска были чугунные. Чтобы уширить обод, я отправил эти колеса в кузницу и велел их оказывать широкополосным железом. Кузнец сварил кольцо, так же, как он делал при оковке деревянных колес, пустив на усадку известный процент длины свариваемой полосы. Однако когда он оковал чугунное колесо и замочил шину, она лопнула. Чугунное колесо оказалось несжимаемым (как колесо деревянное) и шина не выдержала.

Перейдем к стальному слитку и к механизму его остуживания.

Как известно, железо при остывании проходит так называемые критические точки, или точки Д. К. Чернова, когда железный брусок при охлаждении перестает укорачиваться, а температура его не только перестает понижаться, но даже без видимых причин повышается. Повышение температуры железа во время рекалесценции объясняется весьма хорошо как явление переохлаждения; при понижении температуры образца выделение перлита запаздывает; образец охлаждается ниже критической точки, но наконец выделение перлита вдруг началось; при таком преобразовании твердого раствора выделяется теплота, и температура поднимается до критической точки. Происходит самонагревание железа на несколько градусов, и брусок делается светлее (рекалесценция). Более точные dilatометрические наблюдения, сделанные по методу Ле-Шателье и Бенедикс¹, указывают, что при переходе через критические точки полоска железа при остывании не только перестает укорачиваться, но даже претерпевает увеличение в объеме. Таким образом кусок чистого железа, нагретый выше 1000° , излучающий тепло, сокращается в объеме все время, пока не остынет до $907-911^{\circ}$; в это время, продолжая излучать тепло, он не только останавливается в сокращении своего объема, но даже резко увеличивается, пока не пройдет интервал критических температур; пройдя его, железо опять начинает уменьшать свой объем. Представим теперь, что мы имеем крупный слиток, излучающий тепло. Он стынет и уменьшается в своем объеме, пока его поверхностный слой не достигнет критической температуры. В этот момент уменьшение диаметра слитка остановится. Наконец критический интервал температур на поверхности слитка пройден. Поверхностный слой делается температурно низшей, чем критическая; но под ним на некоторой глубине окажется слой с критической температурой (фиг. 93). Если остуживание поверхностного слоя идет очень энергично, то повер-

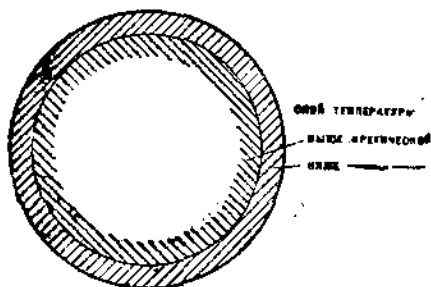
¹ «Ж. Р. М. О.», 1914, II, 591.

² В твердых сортах стали эта температура соответственно понижается.

костный слой имеет стремление уменьшиться в диаметре. Лежащий под ним критический слой тоже излучает тепло, но не имеет ни малейшей склонности уменьшаться в объеме, а даже согласно dilatометрическим испытаниям несколько увеличивается в объеме. При таких обстоятельствах, если излучение тепла поверхностным слоем идет очень энергично, могут создаться условия, подобные ковке железной шиной чугунного колеса. Следующий слой под поверхностным слоем не сжимается, и обод, не могущий его сжать, лопается. Получается неглубокая трещина поверхностного слоя. Наконец второй слой под поверхностью прошел критические точки и сделался способным сжиматься вследствие излучения тепла, но под ним лежит третий слой, проходящий критические точки, т. е. третий несжимаемый

слой. Опять-таки второй слой не может его сдвинуть, и трещина поверхностного слоя проходит во второй слой.

Итак шаг за шагом слой критических температур движется от периферии к центру, и если по мере углубления критического слоя энергия излучения не уменьшится, то трещина может дойти до самого центра слитка. Обыкновенно на некоторой глубине трещина останавливает-



Фиг. 93. Схема охлаждения слитка.

ся просто потому, что излучение глубинных слоев идет более замедленным темпом, нет такой разницы в температурах различных слоев, и внутренние натяжения могут быть компенсированы вытягиванием отдельных волокон слитка.

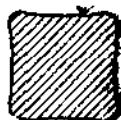
Трещины в основании слитка. При осмотре заграничных заводов, отливающих крупные слитки для брони и орудий, мною было замечено, что поддоны под наложки футеруются слоем кирпича. То же делается и у нас в Ижорском заводе.

Объяснение того, для чего это делается, найдено мною при осмотре Надеждинского завода. Там льют рельсовые слитки около 3 т весом, причем оказалось, что многие готовые слитки имеют полукольцевые трещины в своем основании. Согласно предыдущему эти трещины нетрудно объяснить: слиток стоит своим основанием на чугунном поддоне, которому непрерывно отдает свое тепло. Когда слой слитка, непосредственно прилегающий к поддону, перейдет критическую температуру, то он начнет уменьшаться в объеме, а лежащий выше его слой такому уменьшению объема воспротивится, в результате получится кольцевая трещина; кольцевая потому, что углы слитка остынут раньше середины.

О внутренних натяжениях в слитках. Что внутренние натяжения в каждом слитке должны существовать, ясно из процесса остывания слитка. В первые минуты затвердевания на поверх-

ности слитка выделяется корковый слой кристаллов, определяющий форму слитка. После этого отвердевают внутренние слои, и получается усадочная раковина. При дальнейшем остывании слитка внутренние слои его всегда гораздо горячее внешних. Горячие внутренние слои должны при остывании дать осадку; внешняя остывшая корка слитка этому сопротивляется, и потому между внешними и внутренними слоями возникает ряд внутренних натяжений, могущих достигнуть весьма опасных размеров. Заметим, что внутренние слои слитка растянуты, а внешние сжаты. Если остывание происходит медленно, то тепла внутренних слоев передается внешним, температура выравнивается, слиток стынет весь, от периферии до центра, и значительных натяжений в слитке не получается. Но обыкновенно в заводах об этом мало думают. Слитки просто оставляют на заводском полу, и как они стынут, никто не знает.

В слитках прямоугольного и квадратного сечения эти внутренние натяжения компенсируются вдавленностью граней слитка, что нередко можно наблюдать непосредственно на холодных слитках



Фиг. 94. Сечение слитка.

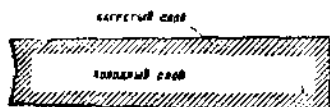
прямоугольного и квадратного сечения (фиг. 94). Слитки с выпуклыми гранями или круглые не могут дать вогнутых поверхностей, а потому в них внутренние натяжения достигают своего максимума.

При посадке холодных слитков в горячую нагревательную печь получаются дополнительные натяжения, а именно: внешние слои слитка быстро нагреваются и должны удлиниться, внутренние слои, холодные, им препятствуют это сделать; получаются натяжения, при которых внешние слои оказываются сжатыми, внутренние — вытянутыми, т. е. натяжения одного знака с теми натяжениями, которые получились при остывании. Вот причина, почему небрежное остуживание слитка, соединенное с небрежным нагреванием, может породить внутренние трещины.

Внутренние трещины, или «скворечники»¹. Если холодный слиток твердой стали или рельсового металла посадить сразу в горячую печь, то через некоторое время после посадки можно услышать отчетливый звук лопнувшей струны. Затем слиток вынимается из печи нагретым и катается в блюминге вначале совершенно нормально, но через несколько проходов на одной из граней обжатой болванки растягивается трещинка, ведущая в обширную полость внутри болванки, происшедшую вследствие внутренней поперечной трещины в слитке. Маленькое отверстие, ведущее в обширную полость, и дало повод назвать эти трещины «скворечниками».

¹ Название «скворечников» было дано этим трещинам в Путиловском заводе и распространилось по всему СССР.

Быстрое нагревание наружных слоев, опережающее нагревание внутренних слоев (фиг. 95), вследствие недостаточной теплопроводности железа, может породить столь сильные дополнительные внутренние натяжения, что слиток даст внутреннюю трещину. В областях критических температур вероятность получения трещины еще увеличивается. Предположив, что внутренние части слитка достигли критических точек, а наружные перешли критические точки, мы найдем условия, благоприятные для получения дополнительных натяжений в интервале критических температур. Действительно, наружные слои быстро на-



Фиг. 95. Схема нагрева слитка.

греваются, и расширение их идет полным ходом; лежащие под наружным внутренними слоями во время критического интервала температур не только не расширяются, но в объеме их происходит даже сокращение; таким образом слиток в это время полу-

чает еще дополнительные натяжения третьего порядка того же знака, и потому разрыв внутренних слоев представляет вполне нормальное явление.

При медленном нагревании слитков теплопроводность железа оказывается достаточной для того, чтобы сгладить эту разницу в температуре и расширении разных слоев слитка, и потому трещины в слитках при медленном нагревании не получаются.

Явление внутренних трещин, или скворечников, встречается гораздо чаще, чем это думают. Особенно часты они в крупных поковках. Я знаю случай поломки главного машинного вала под маховиком в Мариупольском заводе; поломка была следствием незамеченного во времяковки и точки скворечника. В Обуховском заводе однажды печально задела паровозом вагонетки, на которых лежал ствол 14-дюймового орудия; ствол скатился с вагонетки, с высоты в полметра, и развалился на две части до скворечнику.

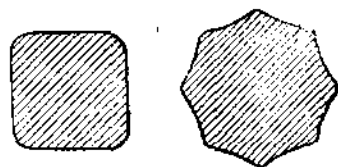
Особенно часты скворечники при ковке самозакалки, которая отличается особенной нежностью при нагреве. Мною была предложена специальная печь для очень медленного подогрева слитков самозакалки перед ковкой или прокаткой.

Скворечники—это одна из самых распространенных болезней стали.

О поверхностных натяжениях в слитках. Мы видели, что продольные трещины чаще всего получаются в круглых слитках. Если вспомнить аналогию остывания слитка с оковкой колеса шиной, то нам сделается ясно, что при всякой другой форме, кроме круглой (фиг. 96), продольные трещины будут получаться не так легко. Кроме того в слитках квадратного сечения углы стывают гораздо скорее, чем поверхность граней, и потому углы слитка обеспечены от трещин. При прокатке и проковке опасны трещины именно на углах, трещины же на гранях закатываются и заковываются.

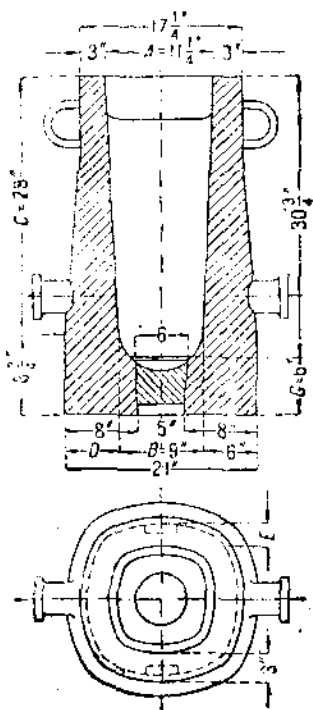
Но быстрое остывание углов порождает в слитках поверхностные натяжения и наклонность получения поверхностных трещин в совершенно определенных местах слитка. Действительно, если мы посмотрим на слиток после того, как с него снята изложня, то мы увидим резкую разницу между температурой углов и граней. Середина граней гораздо светлее, чем углы. При дальнейшем остывании слитка такая разность температур вызывает поверхностные натяжения, причем материал углов будет испытывать сжимающие натяжения, а материал граней растягивающие натяжения.

При нагревании слитков к этим натяжениям прибавляются натяжения от быстрого нагрева углов. В результате поверхностные трещины всегда оказываются в середине грани ближе к нижнему концу слитка.



Фиг. 96. Сечения слитков.

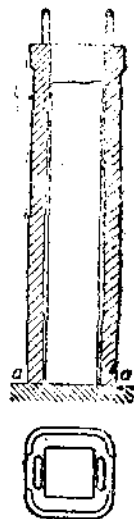
Поверхностные натяжения могут быть ослаблены медленным остуживанием слитка при температурах критических точек. Если же этого сделано не было, то перед нагреванием слитка надо его хорошенько отжечь, дать всем натяжениям успокоиться и только после этого садить слиток в кованные печи высокой температуры.



Фиг. 97. Изложня.

Изложни

Условия прочности изложни сделаются для нас понятными, если мы дадим себе ясный отчет в термических явлениях, совершающихся в изложнях. Допустим, что в холодную изложню налита сталь (фиг. 97 и 98). По периферии слитка сейчас же выделяется корка призматических кристаллов железа, которые образуют стенки сосуда, в коем содержится жидкая сталь. Роль изложницы



Фиг. 98. Нагретая изложня.

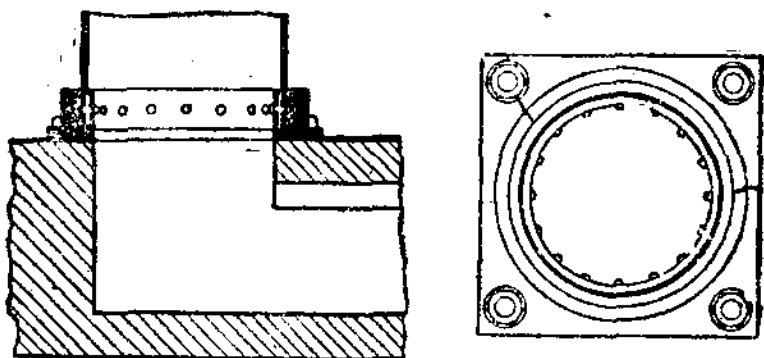
она пьет тепло раскаленной корки кристаллов железа и тем способствует быстрому утолщению корки нарастанием изнутри. Тепло, поглощаемое изложней, поднимает ее температуру, и изложня расширяется, но рас-

ширение ее идет неравномерно, что видно из нижеследующего.

1. Изложницы никогда не наливаются полными; на случай роста стали при остывании над поверхностью ее в изложне оставляется незаполненным пространство в 15—30 см и больше высотой, смотря по характеру разливаемой стали. Если верхняя часть слитка отливается в футеровку, то применяемый для этого кирпич очень часто вводится в верхнюю часть изложни. Таким образом почти всегда верхняя часть изложни остается вне соприкосновения с расплавленным металлом и питается за счет тепла средней части раскаленной изложни.

2. Низ расширяющейся книзу изложни стоит на чугунном поддоне (фиг. 98). Прежде на поддоны смотрели как на необходимое зло. Их делали толстыми для того, чтобы по возможности удлинить срок их службы. Струя стали в первую минуту отливки ударяет в чугунный поддон и его размывает. Чем массивнее поддон, тем размыв поддона меньше, и он служит дольше. В настоящее время поддон делается массивным, чтобы он студил слиток снизу и тем уменьшал бы глубину усадочной раковины. Массивный поддон пьет тепло не только из слитка, но и из нижней части изложни.

Итак мы видим, что верх изложни нагревается сравнительно мало; низ изложни нагревается слабее средней части ее. Соот-



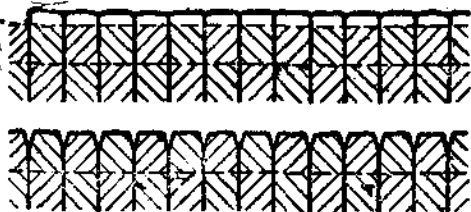
Фиг. 99 и 100. Допнувшее днище дымовой трубы.

ветственно такому распределению тепла расширение изложни от теплоты идет неравномерно, и изложня с горячим слитком внутри получает вид фиг. 98, причем температура внутренних слоев выше наружных.

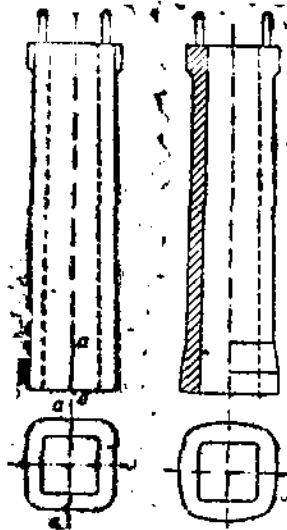
Нагревание предметов изнутри вообще чрезвычайно вредно, так как сопровождается получением трещин. Примером могут служить днища железных дымовых труб, которые без футеровки (фиг. 100) неизменно лопаются; поэтому их всегда следует делать составными, на болтах. Появление трещин при нагревании

внутри может быть легко объяснено¹. Нагревшиеся внутренние слои должны расшириться, причем может быть два случая: 1) наружные слои не выдержат давления и лопнут, тогда трещина войдет снаружи внутрь; 2) наружные слои выдержат давление, и тогда зерна металла внутренней, нагретой, поверхности будут сжаты и вытянутся внутрь. Схематически это явление представлено на фиг. 101. Каждое зерно, увеличиваясь в объеме от нагревания, сплющивается своими соседями. При остывании оно уменьшается

до прежнего своего объема, но так как форма его изменилась, сделалась продолговатой, то между зернами появляются внутренние трещины. Каждое нагревание увеличивает их, и эти трещины могут пройти через все тело изделия. Так объясняет Д. К. Чернов выгорание каналов орудий, растрескивание поверхности чугуных прокатных валов, изложниц для выпуска доменного чугуна, груш в трубопрокатном производстве и т. п. Так выгорает и поверхность всякой чугунной изложницы после многих последовательных нагреваний изнутри слитками.



Фиг. 101. Схема образования внутренних трещин.



Фиг. 102. Трещина в изложнице. Фиг. 103. Утолщение низа изложницы.

Но кроме разгара в чугуных изложницах мы имеем и другой случай, т. е. трещины обеих категорий. Из фиг. 98 ясно, что работа низа изложницы чрезвычайно велика. Материал в пунктах *aa* должен выносить кроме давления внутренних расширяющихся слоев еще дополнительное напряжение от того, что середина изложницы расширяется сильнее низа изложницы. При таких условиях материал изложницы не выдерживает, и внизу изложницы получается трещина, идущая снизу вверх и снаружи внутрь (фиг. 102 и 103).

Меры для устранения разгара и растрескивания изложниц. Мы видели, что во время нагревания изнутри зерна чугуна расплющиваются, при остывании они должны вновь принять свою первоначальную форму. Чем больше вязкость материала, чем медленнее его зерно, тем больше нагреваний выдержит чугун без образования заметных трещин. Чем хрупче

¹ Д. К. Чернов. О выгорании орудий.

чугун, чем крупнее его зерно, тем скорее разгорит изложня¹.

И действительно, разница между службой изложней колоссальна. На юге СССР считается, что изложня, выпустившая 75 слитков, — прекрасная изложня. Обыкновенно южно-русская изложня выдерживает 40—50 плавов. Изложни уральские гораздо прочнее. В Верхней Салде изложни отливали прямо из домен, не особенно старательно, и они выдерживали 80—100 плавов по отчетам за год. Изложни Симского и Гороблагодатского округов, отлитые из отражательной печи, выдерживают 300 и даже 500 плавов.

Откуда такая разница? Она станет нам понятной, если мы вспомним, что древесноугольный, переплавленный в отражательной печи светлосерый чугун отличается чрезвычайно мелким зерном. Листочки графита, так сказать, распылены между мелкими зернами чугуна и дают зернам чугуна некоторую эластичность, подвижность.

Кроме того уральские чугуны отличаются чрезвычайной чистотой. В них следы серы и сотые доли фосфора. Включения серы, вводя MnS , как уже указано, всегда дают начало трещин. Фосфор, входящий в состав феррита, дает с ним твердый раствор, увеличивает размеры зерна и сообщает ферриту твердость. Обе эти примеси оказываются чрезвычайно вредными для прочности изложней. Менее вреден марганец, если количество его настолько невелико, что чугун по сложению остается светлосерым — мелкозернистым. Чугун сильно графитистый, рыхлого сложения оказывается в работе хуже светлосерого, ибо в таком чугуне появляются рыхлые включения спели или графита. Графит легко растворяется в стали, а может быть даже выгорает, обращаясь в CO_2 ; в местах, заполненных графитом, получают вдавленности, «выгары», результатом коих являются трещины в слитках.

Во многих заводах принято купать изложницы, т. е. раскаленную изложница снимается с раскаленного слитка и опускается в колодец с проточной водой, где остуживается до температуры несколько выше 100° , чтобы при постановке на место она тотчас высохла.

Купанье изложниц удлиняет срок их службы; как это ни странно, но это факт, твердо установленный практикой многих заводов. В мартеновских фабриках устройства для купания изложней весьма редки; напротив того, в бессемеровских и томасовских фабриках замачивание изложниц практикуется очень

¹ При нагревании внутри всякий материал в конце концов дает трещины. Для чугуна процесс образования трещин ускоряется свойством чугуна увеличиваться в объеме при многократном прокаливании. Ижмев А. Утербридж указал, что брусок чугуна $376,2 \times 26,4$ при многократном прокаливании может увеличиться до $419,1 \times 29,6$ с повышением удельного веса от 7,13 до 6,01, т. е. на 16%. Ясно, что такое разбухание чугуна на внутренней поверхности изложни вызовет трещины на ее наружной поверхности.

О том же статья проф. Ружока, «Ж. Р. М. О.», 1910, 543, и статья проф. Кавенгера, «Ж. Р. М. О.», 1911, II. 399.

часто. Лучший срок службы изложни при замачивании их может быть объяснен тем, что к моменту отливки стали изложница всегда достаточно остужена; сталь льется в холодную изложницу, и эта последняя нагревается меньше, чем неостуженная в воде изложница.

Для того чтобы изложница не давала снизу трещин (фиг. 102 *aa*), иногда низ изложни делается больше толщины (фиг. 103), но это утолщение совершенно не предохраняет изложню от разгара внутри и выкрашивания внутренней поверхности.

II. Рейш¹ сообщает, что заводы в Альпах, выплавляющие чугуны на древесном угле, специализировались на изложнях, для которых употребляют чугун, имеющий меньше 1% Si и сравнительно много марганца.

Автор считает необходимым делать стенки изложни разной толщины. В тех местах, где теплоотдача велика, надо делать стенки толще (фиг. 104, *AA*); там, где теплоотдача мала и слиток скорее стынет, надо делать их тоньше (*BB*). Соответственно этому надо делать изложни для шестигранных и восьмигранных слитков.

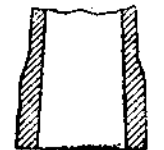
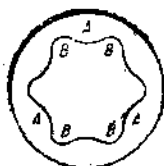
Низ изложни надо утолщать. Это утолщение увеличивает срок службы изложни на 80—90%.

Купанье горячих изложни, предупреждающее сильное нагревание изложни изнутри, очень полезно: оно увеличивает срок службы их на 43—92%.

В купанье особенно важно охлаждение изложни изнутри. При нагревании изложни изнутри внутренние зерна сжимаются, а наружные растягиваются. При последующем охлаждении на воздухе только снаружи наружные волокна сжимаются, а внутренние растягиваются, и изложня легко трескается изнутри.

Перед отливкой стали изложни очень часто смазываются внутри, для чего применяются: 1) известковое молоко, 2) молоко из огнеупорной глины с примесью 5—10% графита и 3) смола. Цель этой смазки заключается в том, чтобы ввести между окатиной, покрывающей изложню, и окатиной слитка постороннее тело и тем предупредить прилипание слитка к стенкам изложни. Употребление известки или глины хуже, чем употребление смолы. При отливке кусочки известки или глины могут отскочить от стенки изложни и засорить сталь.

Отливка изложни. Отливка изложни должна быть очень чистой. Принимать изложни надо, прикладывая вдоль внутренней поверхности изложни линейку во всю ее длину. Поверхность изложни при этом должна быть совершенно прямой; волнистости на внутренней поверхности, выбоины, выпуклости допускать



Фиг. 104. Поперечный разрез изложни.

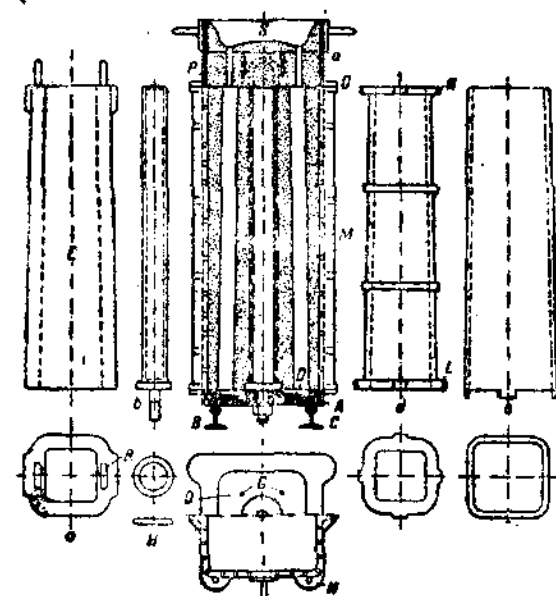
¹ «St. u. Eis.», 1903, 375.

желая. Чем меньше уклон стенок изложни, тем строже должна быть приемка. Шишечные ящики, в которые набиваются шишки для отливки изложни, должны быть металлическими. Деревянные модели и ящики и глиняная формовка шишек не должны быть допускаемы.

Неверно отлитая изложня плохо выпускает слиток. Такая изложня должна быть тотчас выкинута и переплавлена. Выкачивание слитков из изложни допускать нельзя. В этом отношении «стриппер» — приспособление для выталкивания слитков из изложни — представляет собой вреднейший инструмент сталелитейной. Изложни всегда должны сниматься со слитков совершенно свободно, без помощи выталкивателя. Прекрасный американский способ формовки изложни был опубликован в «St.

и. Eng.», 1905, 547. На двух рельсах *B* и *C* (фиг. 105) устанавливают поддон *A*, имеющий вырез *D*, соответствующий по своим очертаниям нижней внешней кромке отливаемой изложни *E*. Вырез этот утрамбовывается формовочным песком и сглаживается.

Шишечный стержень *b*, по длине равный шишечному ящику, обматывается сложенными жгутами, обмазанными глиной, и устанавливается на поддон *A*. Нижняя часть стержня привертывается к поддону, так что стержень по-
мощью винта и гайки



Фиг. 105. Формовка изложни.

может быть укреплен точно перпендикулярно к поддону. В четырех соответствующих отверстиях поддона вставляются четыре прута *G* (для воздушных отдушин) и во время утрамбовки соединяются сверху железным кольцом *H*.

Шишечный ящик (фиг. 105, *d*) ставится на поддон *A*, чугунная модель (фиг. 105, *e*) насаживается поверх него и центрируется на поддоне посредством четырех кромок *J*.

Фланцы *K* и *L* на шишечном ящике (как верхние, так и нижние) точно входят внутрь модели, что обеспечивает равномерную толщину стенок изложни.

После этого утрамбовывается шишка, затем укрепляется на поддон *A* помощью клинообразных штифтов *N* формовочный

ящик *M* (фиг. 105, *с*), состоящий из двух (заклиненных) половин, и он набивается до места раздела *O*. Тогда удаляется железное кольцо, соединяющее сверху прутья, прутья вынимаются, вкладывается модель для железных ушек, устанавливаются: воронка для литья, прибыль и часть формовочного ящика *P*, и этот последний утрамбовывается до линии раздела *Q*. Затем приступают к разборке формы. Сперва снимается часть формовочного ящика *P*. Вкладываются железные ушки *R* (фиг. 105, *а*), песок полируется, смазывается графитом (*geschwärzt*). Формовочный ящик *M* (фиг. 105, *с*) снимается вместе с моделью (помощью постукивания модель легко освобождается от песка). Эта часть формы точно так же полируется, покрывается графитом и окончательно отделяется. Помощью ручного крана формовщик вытаскивает шишечный ящик и отделяет шишку вышеописанным образом. Затем приделывают ящик *S* для литья, отделяют его и сушат все части.

Автор оставляет без рассмотрения описание очень существенных мероприятий для отвода воздуха из шишки.

ГЛАВА ВТОРАЯ

СТАЛЬНЫЕ ОТЛИВКИ

Еще недавно существовало мнение, что правильно термически обработанная стальная отливка по качествам своим не уступает кованому или прокатанному предмету. Таким образом значение механической обработки сводилось к нулю. Это было увлечением. Единственный способ получить изделие со столь ценным мелкокристаллическим сложением — это механически разрушить первичную кристаллизацию литого предмета. Одной термической обработки для этого мало, а потому, если мы желаем взять от металла все, что он может дать, его надо подвергнуть хорошей проковке и затем термически обработать. Литой же и только термически обработанный предмет всегда будет иметь места слабости, обусловленные его крупной первичной кристаллизацией.

Тем не менее стальная отливка представляет все же очень хороший материал для машиностроения и получает в нем весьма широкое распространение. Временное сопротивление разрыву, в зависимости от химического состава отливки, колеблется в пределах 36—60 кг/мм² при соответственном удлинении в 20—8%, на длину 200 мм.

Техника получения стальных отливок представляет большие трудности, и она долго не удавалась. Только в 1872 г. зав. Восьм отлил первый гребной винт 5,5 м. Крупн начал хорошо лить сталь только в 1887 году. Однако даже в настоящее время хорошим стальным литьем могут похвастаться только немногие заводы.

Многочисленные пороки стальных отливок, затрудняющие их приготовление, зависят от различных причин, как-то:

- 1) качества металла,
- 2) температуры металла,
- 3) усадки при отвердевании металла,
- 4) усадки при охлаждении отливки,
- 5) правильной вентиляции формовки,
- 6) качеств формовочного материала.

Рассмотрим по порядку каждую причину.

Качество металла

Для стальных отливок применяется металл средней твердости, обыкновенно около 0,2—0,4% углерода. Металл для остальных отливок должен удовлетворять двум условиям:

1. Он должен быть вполне раскислен и беспузырист.

2. Должен обладать для очень мелких отливок очень высокой температурой. Но, чем крупнее отливка, тем холоднее должна быть сталь.

Полное раскисление металла достигается ведением плавки на получение «здорового, не содержащего FeO , металла». Для окончательного же уничтожения последних следов закиси железа в состав стали вводится кроме обычных 0,3—0,6%, Mn еще 0,15—0,25%, Si или 0,02—0,04%, Al¹.

Раз сталь хорошо раскислена и в нее введено достаточное количество Si или Al, то о пузыристости отливок говорить не приходится. Пузыри, если таковые окажутся в отливке, могут быть другого происхождения: обыкновенно за пузыри принимаются усадочные пустоты или раковины; иногда пузыри образуются внедрением в отливку газов, выделяющихся из формовки; наконец, иногда пузыри являются результатом вскипания непродушенной формовки.

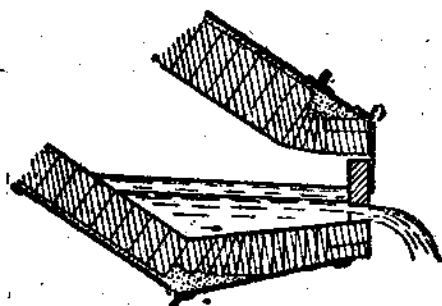
Во всех этих случаях для устранения пузыристости отливок надо принимать особые меры, указанные ниже, но металл тут совершенно не причем, и на его счет относить эту пузыристость не следует. Качество металла, его полная, беспузыристость чрезвычайно легко контролируется отливкой пробной болваночки в изложню. Если сталь, отлитая в изложню, некоторое время имеет зеркальную поверхность ртути, стоит в изложнеке выпуклым мениском, стынет спокойно и при окончательном застывании не выделяет газов, искр или не растет, то сталь для отливок хороша. Для контроля полученный слиток полезно по остыванию сломать или разрезать пилой. Полное отсутствие пузырей у поверхности (сотовых пузырей) является лучшей гарантией хорошей стали.

Температура металла

Гораздо труднее удовлетворить требованию получения для мелких отливок стали высокой температуры. Мы видели, что при бессемеровании и томасировании (с продувкой через дно) здоровый металл получается только при нормальной температуре ванны. При слишком горячем ходе этих процессов сталь получается горелая, дурная или нездоровая, раскислить которую можно только при охлаждении. Таковую же сталь мы получаем и при слишком горячем ходе мартеновской плавки. Поэтому условие получения для отливок стали очень высокой температуры при этих производствах является трудно исполнимым. Единственным способом получения здоровой стали высокой температуры раньше было так называемое малое бессемерование в конверторах с боковым или поверхностным дутьем. Вот почему малое бессемерование и получило столь широкое распространение в сталелитейных для отливки мелочи.

¹ Руководством может служить уравнение Бриггса (стр. 255).

Последние годы огромное распространение для отливок из стали получили электрические печи. По удобству работы лучше этого прибора нельзя себе ничего представить. Сталь может быть нагрета и остужена чрезвычайно быстро и к нужному времени. Но сталь эта обходится дороже.



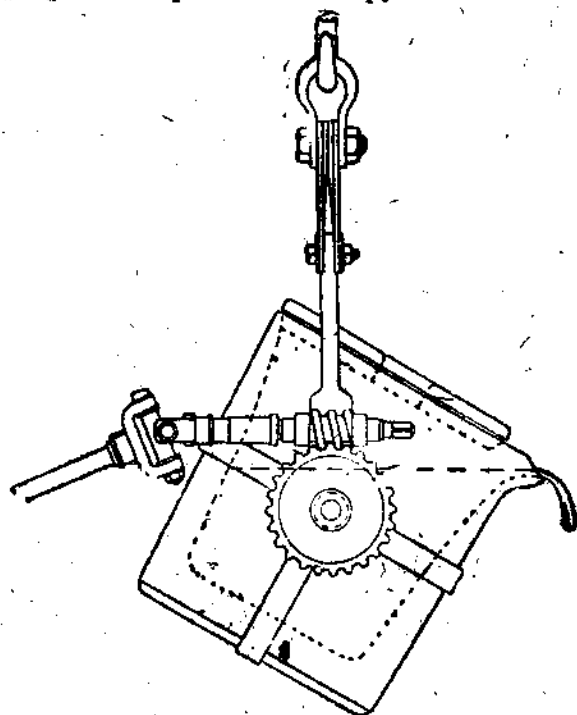
Фиг. 106. Выпуск стали из конвертора.

Более крупные стальные отливки не требуют стали очень высокой температуры и обыкновенно делаются на мартеновских печах на кислом поду, как наиболее приспособленных для получения полутвердой здоровой стали.

Тем не менее при устройстве сталелитейной для отливок принимаются все меры для сохранения температуры стали и быстрой ее разливки.

Так как сталь сильно стынет во время выпуска ее в ковш, то в бессемеровских фабриках ее разливают по ручным ковшам

прямо из горла реторты (фиг. 106); для этого в горле реторты устанавливается особый фасонный кирпич, и устраняется плотинка, задерживающая шлак. В фабриках с мартеновскими печами устраивают небольшие печи в 2—3 т со съемным рабочим пространством. Такая печь — ковш переносится на кране по всей сталелитейной, и металл прямо из печи льется в формовки (С. Америка). В зав. Le Creusot для надобностей сталелитейной поставлена качающаяся печь Вельмана в 10 т, из которой берут сталь небольшими



Фиг. 107. Разливка в ковш.

порциями много раз. При отливке многих тысяч однородных предметов, например вагонных колес, формовки устанавливаются

В литейной канаве совершенно так же, как изложни, и отливки отливаются из ковша не через край ковша (как обычно льются отливки), а через отверстие в дне ковша. Формовка для такой отливки должна быть заключена в опоки специальной формы, крепко связанные и целиком легко переносимые краном. Собираются они и разбираются не в канаве, а в особых помещениях (Круп). Само собой разумеется, что штучные отливки, формируемые в земле (сырая формовка), или сложные формовки, закапываемые в землю, заливаются металлом, подаваемым краном на место. Поэтому сталелитейные должны быть изобильно снабжены быстросходными кранами.

Большую частью из крана льют через отверстие в дне ковша. Но это имеет ту невыгодную сторону, что скорость струи может повредить формовку; лучше лить через носик. При отливке через носик или край ковша ковш снабжается винтовой шестерней с ручным приводом Гукса. Ковш прикрывается крышкой (фиг. 107), намазанной глиной. В ковше с крышкой сталь медленнее стынет.

Пороки от металла недостаточно высокой температуры. Если сталь холодна, то в мелких формовках она может не вытечь, и часть формовки может остаться невыполненной. На более крупных отливках стылость стали скажется закругленностью углов и рубцами на поверхности. Например шестерни с литым зубом имеют гладкие зубцы и острые углы только при горячей стали. При стали стылостью зубцы будут плохо выполнены, углы будут закруглены, а по всем зубьям будет ряд горизонтальных рубцов. Происхождение этих рубцов таково: по мере заполнения формовки металлом движение стали задерживается остывающей корочкой металла; затем корочка эта ломается, выбегает свежая горячая сталь, заполняет часть формовки, опять застывает и дает корочку и т. д. Остатки наслоений этих корочек и дают на поверхности отливки рубцы, которые являются слабыми местами отливки.

Иногда рубцы указывают не на застуженность разливаемой стали, а на слишком медленное заполнение формы или на слишком длинный путь, пробегаемый сталью прежде заполнения данного участка отливки. В этих случаях надо озаботиться провести в этот слишком удаленный участок отливки специальный «путик» стали с целью ускорения заполнения этой части отливки свежей, горячей сталью.

пороки усадки при отвердевании: усадочные раковины

Чем горячее металл, из которого делается отливка, тем больше усадка его при отвердевании. Вот почему лить из слишком горячей стали не следует; металл должен быть нагрет лишь настолько, чтобы мог хорошо выполнить форму.

Неудачи стального литья чаще всего происходят вследствие незнакомства заказчиков с правилами проектирования моделей

стального литья. Поэтому прежде исполнения какого-либо заказа сталелитейщик должен проконтролировать, исправить модель с своей точки зрения и сделать ее легко исполнимой. Фиг. 108 дает нам пример конструкторского недомыслия при проектировании модели. Очевидно, такой отливки сделать нельзя, ибо в ней будет кольцеобразная усадочная раковина *a, a*. Эту отливку можно сделать не иначе, как отлив верхнюю часть такой же толщины, как средняя, и поставивши выше ее еще более толстую прибыль.

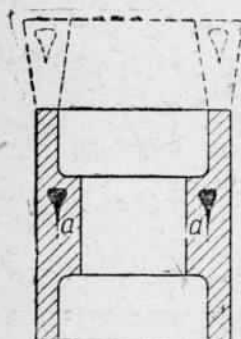
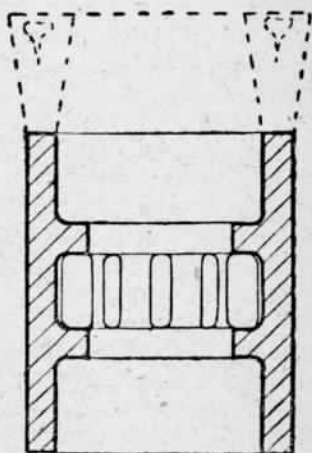


Рис. 108. Неправильная конструкция отливки.

Отливка выйдет очень дорогая и требующая большой механической обработки. Между тем если выяснить заказчику трудности отливки вследствие неудачной формы модели, то от него, вероятно, можно было бы получить разрешение убрать избыток металла в средней части (фиг. 109), ограничиться небольшой прибылью и тем избавиться от дорогой механической обработки.



Фиг. 109. Правильная конструкция отливки.

Главнейшая ошибка, делаемая конструкторами моделей, заключается в чередовании толстых частей с тонкими. В стальных



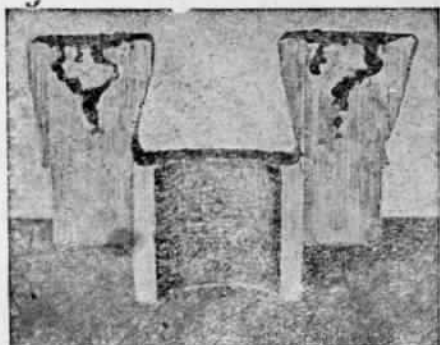
Сп. 110. Пример неправильного расположения прибылей.



Фиг. 111. Пример правильного расположения прибылей.

отливках не должно быть этого чередования; тонкие части стынут скорее толстых, и в толстых частях обязательно получаются

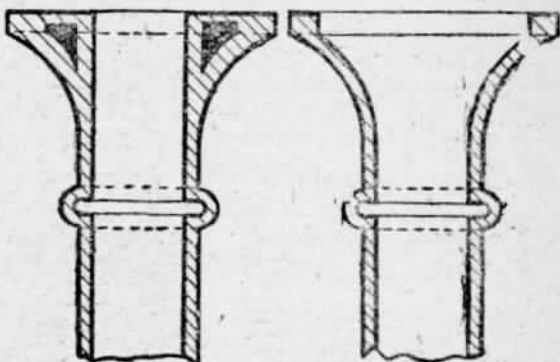
усадочные раковины. На фиг. 110, 111 и 112 даны фотографии отливки произведенной С. Т. Поповым, прекрасно иллюстрирующие это правило. В первом случае неправильное расположение прибыли вызвало появление порока в сальнике, не получающегося при втором способе отливки. Кроме того мы увидим, что в толстых частях могут появиться и трещины. Проектируя модель стальной отливки, надо всегда стремиться к одинаковой толщине стенок отливки и принимать все меры для того, чтобы вся отливка застывала бы одновременно, а прибыль застывала бы последней¹. Проектируя стальную отливку,



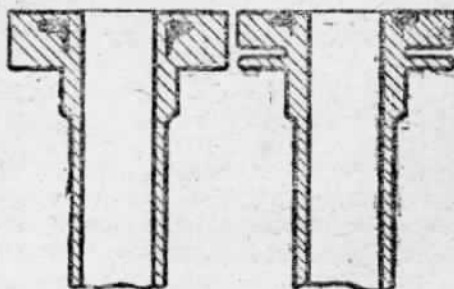
Фиг. 112. Пример правильного расположения прибылей (разрез).

надо имитировать клепаное изделие, но никоим образом не чугуновую отливку. Если отлить стальные изделия по моделям чугунных, то неизбежны усадочные раковины. Поэтому при замене материала чугунных отливок на сталь обычно приходится вводить и конструктивные изменения.

Примером такого конструктивного изменения детали при замене чугунного литья стальным может служить ниже приводимая фотография, любезно предоставленная автору инженером С. Т. Поповым (фиг. 118).



Фиг. 113. Неправильная и правильная конструкции колонны.



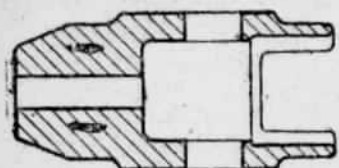
Фиг. 114. Неправильная и правильная отливки колонны.

¹ Условие, чтобы прибыль стала последней, иногда удается осуществить, если по мере остывания отливки кормить прибыль свежей, горячей сталью, т. е. работать с доливкой, или разогревать прибыль терматом, или наконец делать открытую тонкую прибыль, которая стянется дольше, чем прибыль открытая.

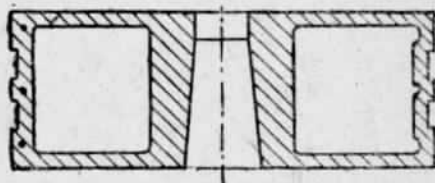
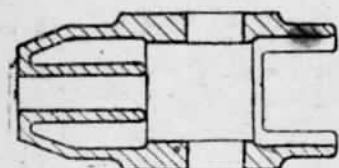
На следующих рисунках представлено несколько примеров таких ошибок в конструкции моделей¹. Фиг. 113—117 представляют отливки с неправильных конструкций, а также указывают,

как надо изменить конструкцию, чтобы избежать брака при отливке.

Однако несмотря на все старания избежать чередования толстых и тонких частей, иногда приходится в стальной отливке иметь и толстые

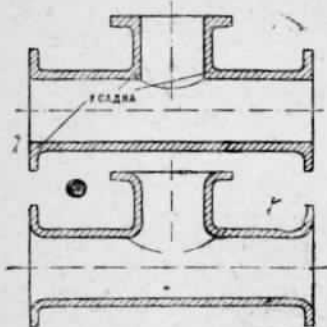


Фиг. 115. Неправильная и правильная конструкции крейцкопфа.

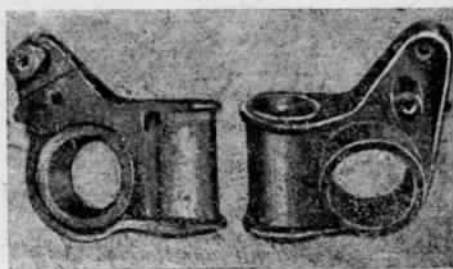


Фиг. 116. Неправильная и правильная конструкции поршня.

и тонкие части. Тогда надо обсудить, как формировать такое изделие. Очевидно, тонкие части стынут скорее толстых, а потому если мы толстые части заформируем вниз, а тонкие сверху, то стынувшие последними толстые части не получат питания жидкой сталью, и в них получатся усадочные раковины.



Фиг. 117. Неправильная и правильная конструкция тройника.



Фиг. 118. Изменение конструкции при замене чугунной отливки стальной.

При формовке всегда надо обращать вниз тонкие части, тогда вышележащие толстые части явятся прибылью для тонких частей и будут питать их жидкой сталью до полного их отвердевания. Выше толстых частей надо поместить еще более толстые прибыли и заполнять их самой горячей сталью. Таким образом, отвечая на вопрос, как формировать данную отливку, надо всегда помнить два афоризма:

¹ «The Foundry», 1908, дек., 150.

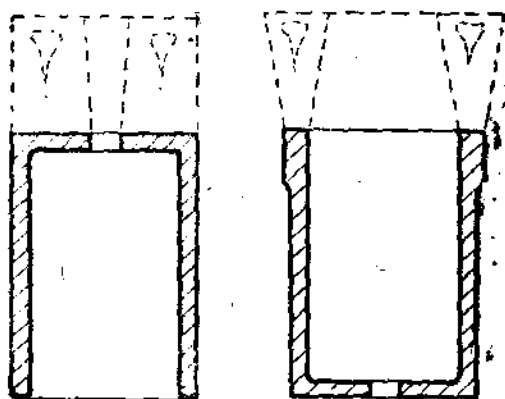
- 1) «Вышлажающая часть служит прибылью нижележащей».
- 2) «Прибыль должна стынуть последней».

Хорошей иллюстрацией этих двух афоризмов могут служить отливки цилиндров без фланца и с толстым фланцем (фиг. 119). Обе формовки сделаны правильно.

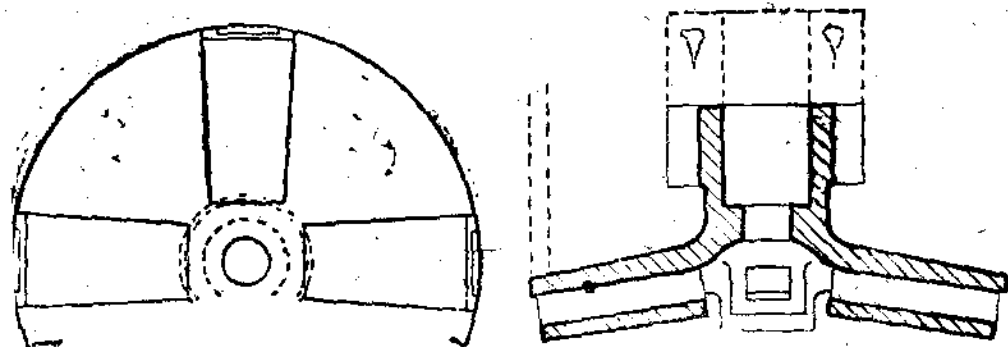
То же показано на фиг. 125, представляющей отливку шестерни зубчатой передачи для ручного шпилья.

Прибыли в стальных отливках правильно делаются весьма большими. Расход стали на прибыли и литники обыкновенно равен 50% веса отливки. Но это обходится дорого, а поэтому мы очень часто можем встретиться с примерами неразумной экономии в прибылях.

Если прибыль застынет скорее толстой части отливки, то в отливке неизбежно будет раковина. Вот почему малые прибыли делать нельзя и не следует экономить на прибылях. Иногда соединение нескольких толстых частей с тонкими неизбежно; тогда каждая толстая часть должна иметь свою дополнительную прибыль (фиг. 122, а, а).



Фиг. 119. Отливка цилиндров.



Фиг. 120. Отливка шестерни.

При расположении прибылей надо всегда думать, что их придется удалять на станках, и потому надо придавать им такую форму, чтобы это удаление не было бы слишком хлопотно и дорого. Например при отливке колеса с полюсами для динамо (фиг. 121) прибыли были сначала расположены, как показано на фиг. А. Срезка прибылей и отделка полюсов при этом стоила очень дорого. Тогда их расположили, как на фиг. В, после

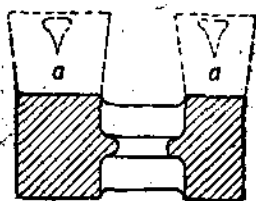
чего прибыли срезались на токарном станке попутно при обточке обода индуктора.

Насколько опасно какое-либо место стальной отливки оставлять в расплавленном состоянии дольше, чем другие, видно из приведенных ранее (стр. 329) опытов Бригедя, который наблюдал расположение вызываемых им искусственно усадочных раковин в слитках. На фиг. 113—117 показаны усадки в тех местах формовок, где застывание стали должно запоздать и где, несомненно, получаются усадочные раковины, или «редины».

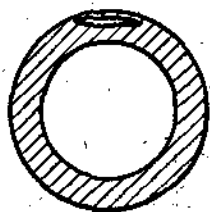
При горизонтальной отливке стальных труб усадка может дать пороки, указанные на фиг. 123. Вот почему трубы льются вертикально и снабжаются толстыми прибылями.

Фиг. 121. Расположение прибылей на индукторе электрической машины.

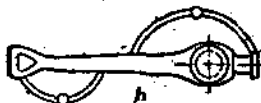
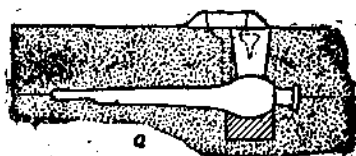
В редких случаях приходится отступать от указанного правила. А. Лавров описывает отливку колокольного языка (фиг. 124). С прибылью его отлить нельзя, так как прибыль выйдет чрезвычайно велика (a и b). Тогда его отливают без при-



Фиг. 122. Расположение прибылей.



Фиг. 123. Раковина при отливке труб.



Фиг. 124. Отливка колокольного языка.

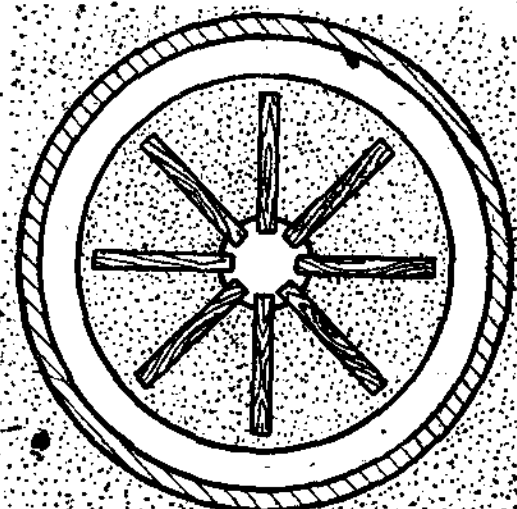
были, но отливку до момента отвердевания поворачивают с тем расчетом, чтобы загнать усадочную раковину в середину языка e . Если этого не сделать, то при отливке без кокиля сверху по-

лучится усадочная раковина *c*, которая обнаружится при обточке. При обкладывании шара языка кокилями усадочная пустота несомненно приблизится к центру шара *d*, но после обточки языка верхняя стенка головки будет тонка и непрочна.

Пороки усадки при остывании: трещины, внутренние натяжения, изменение формы отливок

Обыкновенная усадка при остывании чугунных отливок бывает до $\frac{1}{4}$ — 1% , для остальных отливок ее надо принимать до 2% . Усадка при остывании отливок из мягкого металла более, чем отливок из твердого металла, что объясняется более низкой температурой плавления твердого металла. Вот почему иногда, с целью избавиться от трещин, увеличивают в стали содержание углерода.

Таким образом все трудности формовки для уменьшения вреда усадки, которые приходится преодолевать мастеру чугунного литья, при отливке стали увеличиваются во много раз. Лить сталь по моделям для чугуна невозможно; в стальной отливке могут развиваться такие внутренние натяжения от усадки, что отливка или выйдет из формовки с трещинами, или лопнет уже холодная при малейшем ударе¹.



Фиг. 125. Формовка кольца с пустотами в центре.

Усадка стали 2% вызывает очень большие перемещения в крупных отливках. Например паровозная рама имеет длину 9100 мм при толщине стенки в 30 мм и вес $2\frac{1}{2}$ т. Усадка такой рамы 182 мм, т. е. во время охлаждения формовка должна быть стянута, смещена, на 182 мм. Сопротивление формовки такому перемещению очень велико, и потому разрыв горячей рамы при остывании явление совершенно нормальное. Надо принимать особые меры предосторожности, чтобы в подобной отливке не появилось трещин.

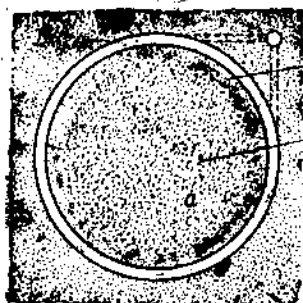
¹ Из одного германского завода было послано паровозное колесо с цапфой приколоченной. Вследствие тряски в вагоне оно лопнуло, и одна часть его с такой силой отскочила, что пробила стенку вагона («St. u. Eis.», 1908, 815).

В моей личной практике был случай залива стальных колец для бегунов 2 м диаметром; такие кольца должны дать усадку в 40 мм, на что вначале не обращалось должного внимания, и при отливке первых колец получались трещины. Тогда во внутреннюю формовку были заформованы по радиусам деревянные доски, вслед затем вынутые (фиг. 125).

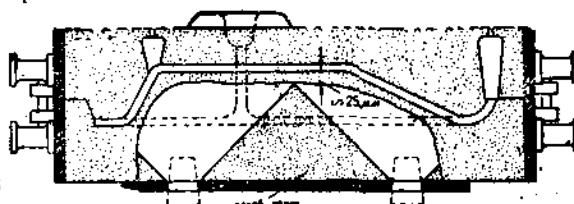
Это дало возможность стынущему кольцу сдвинуть формовку, и трещин не появилось.

Формовочный песок

Формовочный песок с равномерным количеством опилок



Фиг. 126. Отливка кольца с опилками.



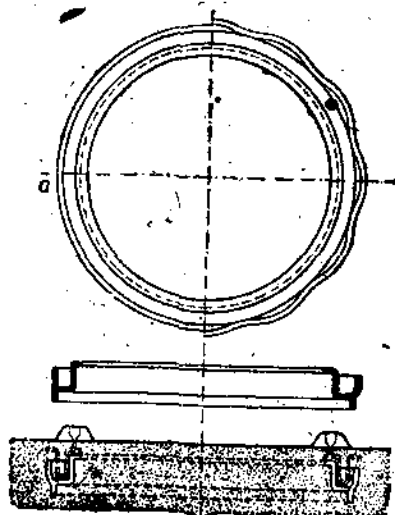
Фиг. 127. Предупреждение образования трещин при отливке.

Другой способ сделать подобную формовку сжимаемой следующий: слой (около 2,5 см) внутренней формовки (фиг. 126), непосредственно прилегающий к отливке, сделать из настоящего формовочного песка, середину же *a* из смеси старого песка с возможно большим количеством древесных опилок.

А. А. Кокорев в подобном случае применил формовку (фиг. 127) с внутренними полостями, заполненными сухим песком, который после заливки формовки высыпается через отверстия.

В «St. u. Eis.», 1908—1909, описывается формовка кольца в 3 800 мм диаметром, которая долго не удавалась. Трещины получились по краю (фиг. 128). Очевидно принятыми мерами удалось предупредить появление трещин поперек всего кольца, но край *a* разрывался сопротивлением формовки, лежащей в углублении кольца; сдвинуть эту формовку он был не в силах. Тогда этот край сделали волнистым (фиг. 133 справа). При усадке волны вытягивались, и трещин по краю не получалось.

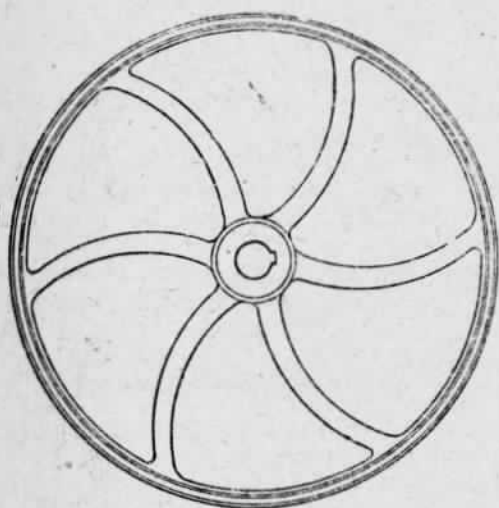
В данном случае мастер прибегает к методу, давно практи-



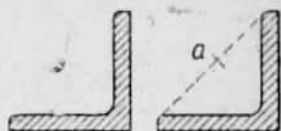
Фиг. 128. Отливка кольца с волнами для предупреждения трещин.

кующемуся при отливке шкивов, с гнутыми спицами (фиг. 129). При усадке эти спицы распрямляются и тем предохраняют отливку от получения трещин в спицах.

Неодновременное охлаждение и усадка стальных отливок нередко изменяют форму отливки. На фиг. 130 показано изменение при остывании формы отлитого уголка, горячая часть (угол) стынет позже; и тогда угол делается более 90° ¹, а вся отливка по длине изгибается в дугу. Чтобы избежать этого при отливке, полки уголка соединяются тонкими подкосами



Фиг. 129. Стальной шкив.

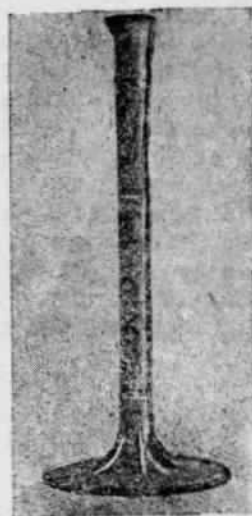


Фиг. 130. Отливка угольника.

а, а, срезаемыми затем при отделке отливки.

При отливке шестерен² ручки делаются потоньше, и сталь льют в обод, стараясь, чтобы сперва отвердели ручки, а потом отвердел бы обод при обратном порядке отвердевания; и остывания усадка горячих ручек вызовет образование трещин обыкновенно в местах соединения обода и ручек. Но зато при остывании обода после ручек форма обода очень часто меняется и вместо круглой делается шести- или восьмиугольной.

В более сложных отливках, где не может иметь место подобное коробление в силу характера самой конструкции, могут в стынувших последних частях получиться надрывы и трещины. Представляет некоторое затруднение отливка буферов, иногда практикующаяся в ремонтных мастерских. Обычной трудностью такой отливки является появление порока

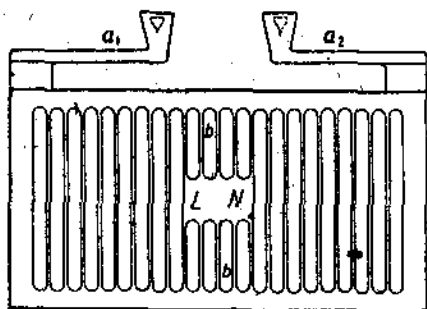


Фиг. 131. Отливка буферной тарелки с неудаленной приливью (вверху) и подкосами в опасном месте.

¹ Совершенно то же явление наблюдается при охлаждении прокатанных уголков.

² «St. и Eng.», 1905, стр. 31.

в центре тарелки буфера. На фиг. 131 приведен снимок с отлитого инж. С. М. Поповым буфера, иллюстрирующий способ избежать от этого порока путем, с одной стороны, захлаживания центра тарелки применением гвоздей и, с другой стороны, повышением прочности тарелки в момент ее охлаждения помощью уголков.

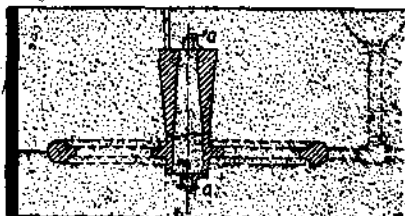


Фиг. 132. Отливка тонкой доски

стерни и шкивы надо всегда лить в обод. Тяжелые вещи, как например стальные валки, надо лить этажными литниками.

А. Лавров приводит пример отливки больших тонких досок к гидравлическим прессам (фиг. 132). Отливка должна быть произведена двумя литниками a_1, a_2 , т. е. из двух горшков, кроме того опоку вскоре после отливки нужно закрепить и половины ее чуть-чуть отдалить друг от друга.

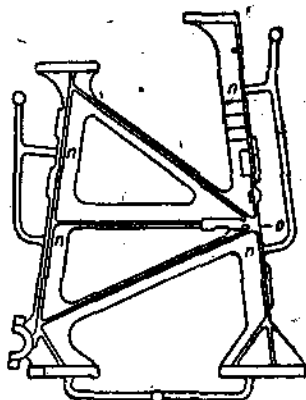
Если эту доску отливать из одного котла одним литником в середину или соединить в один литник 2 канала a_1 и a_2 , то получатся трещины b, b_1 в первом случае потому, что средний литник еще больше нагреет середину доски, остывание которой и без того отстает по времени от остывания краев, а во-вторых потому, что литники образуют сплошную полосу, которая остынет ранее доски, и не дадут уже затем доске сесть.



Фиг. 134. Трещины при отливке маховика.

Иногда трещины могут явиться следствием плохой установки шишки. На фиг. 134 представлен случай, когда шишка была вставлена в опоки не плотно; получились заливины a, a_1 , кото-

Еще вопрос куда лить? Место около литника самое горячее, а потому вообще надо стараться лить от периферии к центру, располагая по периферии несколько литников и питая прибыли свежей сталью. Ше-



Фиг. 133. Отливка рамы.

Другой подобный же пример, приводимый А. Лавровым, это отливка сложной и тонкой рамы (фиг. 133). Трещины могли получиться главным образом против О. Это предупреждалось расположением пудов a, a_1 вдали от мест соединения тяг (где охлаждение и без того замедлено).

Иногда трещины могут явиться следствием плохой установки шишки. На фиг. 134 представлен случай, когда шишка была вставлена в опоки не плотно; получились заливины a, a_1 , кото-

рые не дали прибыли возможности сесть, и образовалась трещина по втулке маховичка. Для обеспечения усадки прибыли шишки в ней нужно ставить цилиндрической или расширяющейся кверху формы.

Сталелитейщики употребляют все усилия, чтобы отливка во всех ее частях затвердевала одновременно и стыла равномерно. Но иногда достигнуть этого совершенно невозможно; отливка по своей конструкции не может отвердеть и остынуть одновременно. В таких случаях приходится примириться с этим обстоятельством и, принимая во внимание разновременность остывания разных частей отливки, применить те или иные способы с целью препятствовать появлению трещин.

Общие меры обеспечения отливок от трещин

Трещины получаются обыкновенно в тех местах, где сталь остынет последней и где температура при остывании выше, чем в других местах. Происходит это потому, что сопротивление железа разрывающим усилиям быстро падает с температурой и при температурах выше 1200° достигает ничтожной величины $1-2 \text{ кг/мм}^2$, но так как остынут всего медленнее толстые части отливок, то в них, несмотря на их толщину, и происходят чаще всего трещины.

Представим себе, что мы должны отлить полый цилиндр (фиг. 135) с внутренними стенками, более толстыми, чем наружные. Очевидно, что как отвердевание, так и охлаждение внутреннего цилиндра *A* пойдет медленнее, чем наружного, и потому в нем получится трещина. Избавиться от трещины можно, отлив цилиндры, как показано на фиг. 135—*B*.

Общими мерами для обеспечения отливок от трещин могут быть следующие.

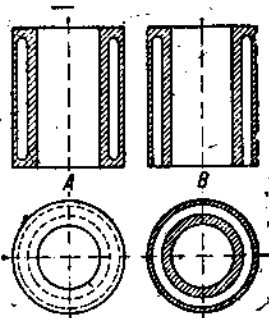
а) Усиление толстых частей тонкими.

На Невском судостроительном заводе отливали довольно длинную трубу для гребного винта судна (фиг. 136).

В первой отлитой трубе в толстой части оказалась трещина. Очевидно, при остывании отливка не могла сесть, и получилась трещина в толстой, более нагретой части. Тогда трубу усилили тонкими ребрами *aa* около 3—5 мм толщины (фиг. 137). Отливка получилась без брака.

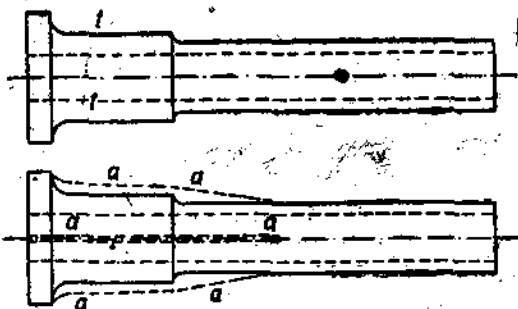
В ленинградском Арсенале отливали лафетные рамы для мелких пушек. Отливку рвало в толстой части, где расположен постамент под цапфное кольцо, пока толстые части не усилили тонкими приливами (фиг. 138, *a, a*).

При отливке вагонных колес такие усиления делаются в ме-

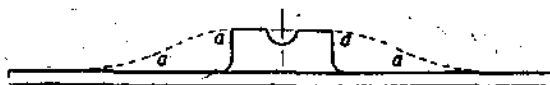


Фиг. 135. Отливка цилиндра.

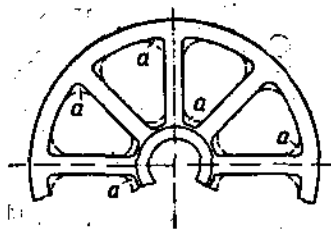
сталь соединения обода со спицами (фиг. 139 а,а). Эти ребрышки толщиной 3—5 мм при очистке формовок обыкновенно ссекаются зубилом. На моделях этих ребрышек не делают. Их обыкновенно нарезает в тех местах, которые подвержены трещинам, сам литейщик своей лопаточкой перед сушкой формовки.



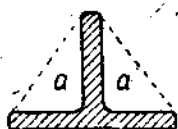
Фиг. 136 и 137. Трещины в трубках и их предупреждение.



Фиг. 138 Отливка лафетной рамы

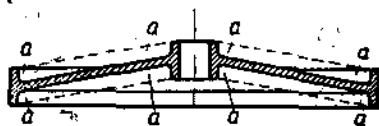


Фиг. 139. Отливка колес.

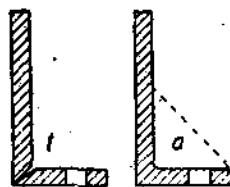


Фиг. 140. Отливка тавров

диск не мог¹ сдвинуть формовку на 53 мм в диаметре. Тогда диск усилили высокими ребрами а,а толщиной в 5 мм (фиг. 141).



Фиг. 141. Отливка поршня с ребрами.



Фиг. 142. Фланцы, усиленные ребрами.

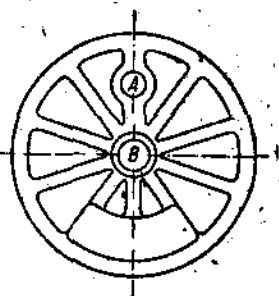
При очистке формовки эти ребра конечно ссекались. Отливка поршня после этого пошла без брака. На фиг. 142 показано такое усиление фланцев отливки.

¹ St. u. Flss 1903, стр. 99.

в) Охлаждение толстых частей.

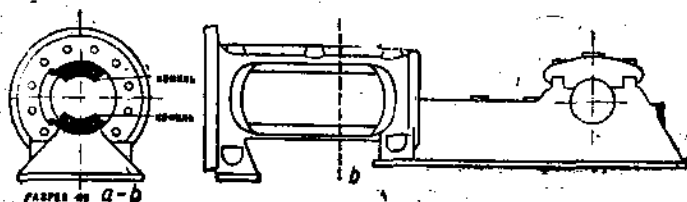
Чтобы избежать трещин в толстых частях отливки, их можно искусственно студить. Для этого иногда литейщики прибегают к преждевременному разбору формовки и обнажают толстые части отливок, выколачивают шишки и даже льют на некоторые части отливок воду; этим путем можно компенсировать внутренние натяжения и избежать появления трещин.

Я уже упоминал об отливке ведущего паровозного колеса, лопнувшего от тряски вагона (см. выше, стр. 329. Когда этой же отливке (фиг. 143) не давали остыть до конца в песке, а шишки А и В выколачивались и во втулки оси и кривошипа лилась вода, то было благополучно отлито без брака 12 колес.



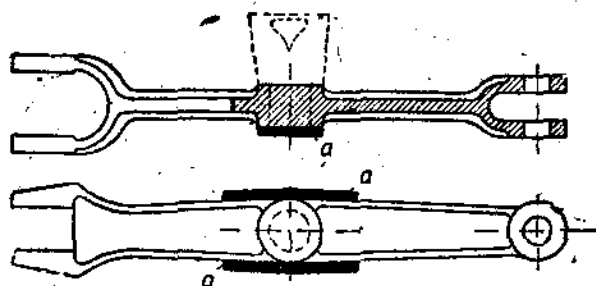
Фиг. 143. Паровозное колесо.

Для той же цели иногда часть формовки заменяют чугунными частями, играющими роль кокилей, отнимающих из отливки тепло¹.



Фиг. 144. Охлаждение толстых частей отливки кокилями.

Например на фиг. 144 представлена схема размещения кокилей при отливке направляющих для крейцкофа паровой машины.



Фиг. 145. Охлаждение середины отливки переводного рычага паровоза.

На фиг. 145 показано размещение кокилей а, а, окружающих толстую среднюю часть отливки рычага переводного винта топарного паровоза. Место для оси потом высверливается. А. Давыдов

¹ «St. u. E.s.», 1908, стр. 850.

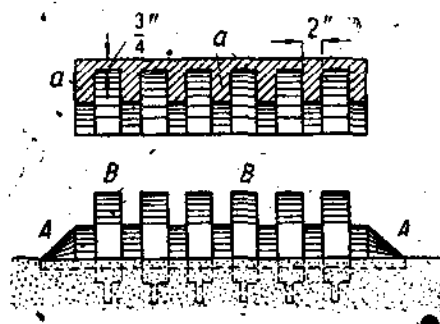
описывает отливку остовов для гребенчатых подшипников (фиг. 146 сверху). При обычных условиях отливки у основания поков *а,а* неминуемо должны образоваться трещины, которые были предупреждены сильным охлаждением поясов *а,а*, чугу-

ным кокилем *А*, который заделывался в нижнюю опоку, и надетыми на него земляными полукольцами *ВВ*.

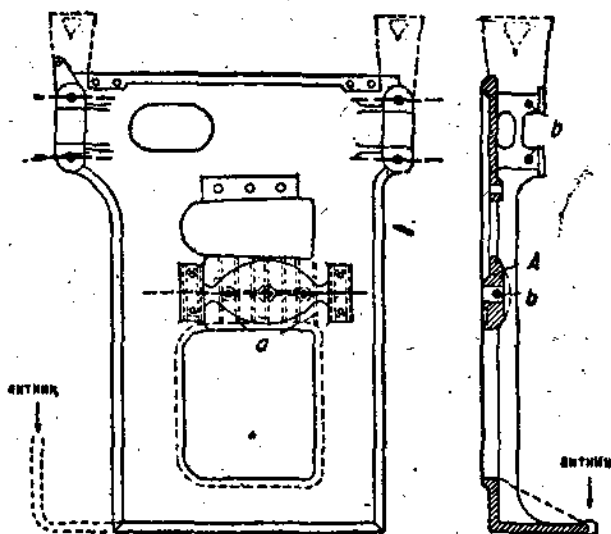
На фиг. 147 представлена стойка переводного винта товарного паровоза. Несмотря на ребрышки *а*, которые должны были, казалось, предупредить появление трещин в толстом приливе *А*, от трещин избавились только тогда, когда в формовку заформовали, против прилива *А*, кокиль, намазанный глиной слоем в 5 мм

толщиной. Кроме того *б,б* показывают заплываемые железные прутья (см. ниже).

Иногда в толщу песчаной формовки заформовывают змеевики, в которые после затвердевания отливки пускают воду, причем



Фиг. 146. Трещины в гребенчатых подшипниках,



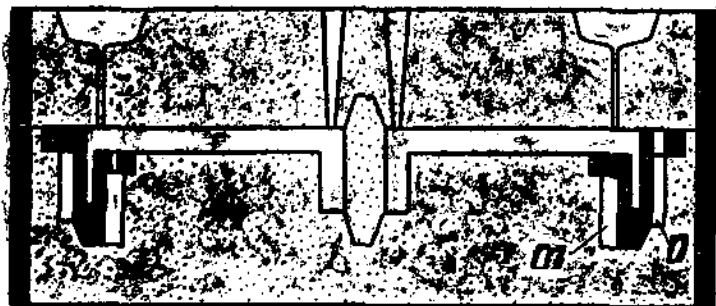
Фиг. 147. Охлаждение толстых частей железными прутьями.

между отливкой и змеевиком остается слой песчаной формовки около 30 мм толщиной.

Иногда, напротив того, быстро стывущая часть отливки искусственно согревается (фиг. 148) отливкой рядом с ней таких

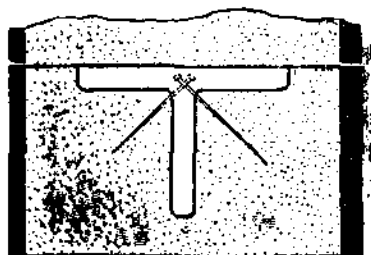
частей *т. н.*, единственное назначение которых заключается в согревании быстро стывущих тонких частей¹.

Но все эти приспособления очень сложны и дорого стоят. Гораздо чаще остуживание горячих частей стальной отливки делается заправлением в толщу ее холодных железных частей.



Фиг. 148. Искусственное согревание тонких частей.

например при отливке рамы в виде тавра (фиг. 149) имеется опасность получения трещин в углу, температура стали в котором конечно будет выше, чем по периферии рамы. Тогда этот уголок студится рядом гвоздей, вставляемых в формовку, так что на них можно удобно положить железный прут около 9 мм толщины. Горячая сталь отчасти растворяет этот прут железа, отчасти сваривается с ним, но во всяком случае отдает ему тепло, и отливка получается без трещин. Конечно вес гвоздей и железного прута нужно строго согласовать с температурой стали и толщиной отливки; иначе возможно, что прут не спаяется с остальной отливкой, и мы получим негодную машинную часть. Иногда гвозди и прутья предварительно дудят, что обеспечивает совершенное отсутствие на поверхности заправляемых частей окислов железа, а следовательно, цузырей по реакции:



Фиг. 149. Охлаждение толстой части железными гвоздями.

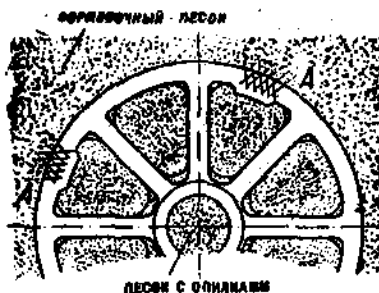


Что же касается олова, то оно прекрасно растворимо в железе и не служит помехой сварки между сталью и заправляемым железом.

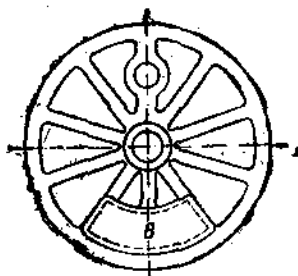
¹ «St. u. Eis.», 1908, стр. 850.

Иногда в формовку заправляются одни только гвозди. Так например в некоторых типах вагонных колес в ободке делаются утолщения, в которых затем просверливается дыра для укрепления бандажа. В формовку в этих местах заправляются гвозди А (фиг. 150).

При отливке ведущих паровозных колес с противовесами очень часто в противовесе заливает специальные стальные части



Фиг. 150. Охлаждение толстой части железными гвоздями.

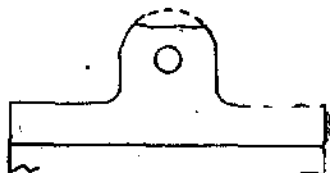
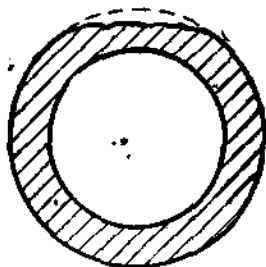


Фиг. 151. Заливка в противовес колеса стальной отливки.

(фиг. 151 В), чем избегают необходимости расходовать сталь на прибыль и рабочую силу на ее удаление, вместе с тем избегают и трещин.

Вентиляция формовки

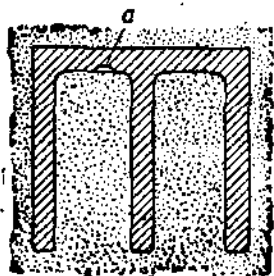
Для заполнения формовки сталью одной температуры стальные отливки льют очень быстро. Чтобы в формовке не остался воздух и не получилось бы невыполнения формовки металлом (фиг. 152 и 153), необходимо дать свободный выход воздуху на



Фиг. 152 и 153. Невыполнение формовки

полостей, заливаемых сталью. Наилучшее удаление воздуха будет в том случае, если литники подвести в формовку снизу, воздух же удалять через так называемые «выпары» сверху, снабжая ими все выступающие части формовки. Число выпаров зависит от формы заливаемого изделия. Что же касается поперечных размеров выпаров, то они должны быть всегда больше той части, на которой посажены; они поневоле исполняют роль прибылей, а потому не должны стяннуть раньше отливки, на ко-

торой сделаны, иначе под ними будут усадочные раковины. Однако удаления только воздуха из полостей формовки недостаточно. В формовке под влиянием высокой температуры развиваются газы, которые должны удаляться из нее. При невозможности для газов выделиться из формовки на отливках получаются вдавленности. На фиг. 154¹ представлена такая вдавленность *a*, история происхождения которой следующая: после заливки формовки из шипки выделились газы; давление газов приподняло уже образовавшуюся на поверхности формовки корку первичных кристаллов, и вследствие этого на нижней поверхности отливки появились сферические вдавленности очень мягких контуров.



Фиг. 154. Вдавленность под отливкой.

Формовочные материалы

Для получения вполне хороших отливок необходимо: 1) чтобы формовка выделяла при отливке как можно меньше газов, 2) формовка должна быть газопроницаема, 3) формовка должна быть достаточно огнеупорна.

Легче всего удовлетворить последнему требованию. Чистый кварцевый песок и огнеупорная глина обладают совершенно достаточной огнеупорностью, и потому неудачи формовки следует относить не за счет плохой огнеупорности формовочных материалов, а за счет неумения ими распорядиться.

На основании вышесказанного я совершенно оставляю без рассмотрения всевозможные рецепты формовочных земель, коим в литературе уделяется так много внимания.

Стальное литье производится

- 1) в сырой кварцевый песок;
- 2) в сухую песчаную формовку;
- 3) в глину.

В сырой песок льют мелочь с толщиной стенок не более 8—10 мм.

В глину льют колоссальные отливки для потребностей судостроения, как-то: рулевые рамы, форштевни, ахтерштевни и пр. Размеры этих отливок таковы, что гидростатическое давление стали внизу отливки достигает иногда 5 и более атмосфер². Очевидно, что с таким давлением может справиться только крепко связанная кирпичная кладка на глине.

В сухой песок льют обыкновенные машинные части средних размеров с нетолстыми стенками от 1 до 5 мм.

¹ «St. u. Eis.», 1905, стр. 34.

² Давление атмосферы равно давлению 10 метров воды или 1 1/2 метра жидкой стали.

Отливка в сырой песок

Наибольшие трудности представляет отливка стали в сырой песок. Но работа эта идет так быстро, формовка стоит так дешево, что отливка в сырой песок является желанной для всякой сталелитейной. Трудность формовки в сырой песок заключается в том, что сырой песок дает при отливке массу газов, т. е. нарушает первый пункт наших требований от формовочных материалов, и тем не менее в некоторых заводах такая работа удается.

Секрет этого производства ясен из следующего сопоставления. Если вы поедете в заводы юга СССР, то вы увидите, что все литейные дворы, где разливают доменный чугун в песок в штыки, покрыты крышей и имеют стены. В Англии чугун разливают под открытым небом. Идет дождь, снег, англичане льют чугун на поливаемую дождем песчаную формовку, и чугун идет спокойно, не вскипает и не дает взрывов. В Юзове настойчиво стараются подражать англичанам, но здесь бывают взрывы. Другие же южно-русские заводы предпочитают лить почти в сухой песок под крышей. Разница между английскими и русскими заводами заключается в том, что англичане формируют штыки чугуна в совершенно чистый, перемытый морской песок без примеси глины. Этот песок не только совершенно проницаем для воды, но он легко пропускает и газы. В заводах юга СССР такого песка нет. Песок содержит глину, а следовательно плохо проницаем и для воды и для газов, и там принуждены лить чугун под крышей, смачивая песок водой, только до известной степени сырости.

Вернемся к отливке стали в сырой песок. Если песок чист от глины и достаточно крупен¹, чтобы быть проницаемым для газов, если отливки плоской формы, тонкие и быстростынувшие, а в формовке сделано достаточное количество вентиляционных каналов, то опасаться вскипания металла или невыполнения форм вследствие развития газ-а нет оснований. Труднее справиться со срывами формовки вследствие недостаточной прочности ее. Так как в песке нет глины, то в сухом виде эта формовка осыпается. В нее можно лить сталь только пока она сырая; ее прочность зависит лишь от силы сцепления смоченных песчинок между собой, поэтому при отливке надо стараться не направлять струю в упор формовке, а вдоль ее. Иногда прибегают к укреплению формовки, прошивая ее тонкими проволоочными гвоздями, специально приготовляемыми для сталелитейных.

Для того чтобы увеличить газопроницаемость формовки после плотной набивки опоки песком, на вынимаемой модели, песчаную массу протыкают во многих местах острой толстой иглой. Таким образом в формовке получится целая сеть вентиляционных каналов. Эти каналы начинаются у самой модели, там собирают газы и выводят их наружу. Если бы мы захотели лить

¹ Для этого часто смешивают крупный песок с мелким.

в сырой песок толстостенные отливки, то такая вентиляция формовки оказалась бы конечно недостаточной. Масса пара и газов не могли бы выделиться через этот дренаж; не в сырую форму льют только мелочь, и металл успевает отвердеть раньше, чем давление паров в формовке достигнет заметной величины¹.

Отливка в сухой песок

Из сказанного ясно, что более массивные машинные части лить в сырую форму нельзя. Их льют в высушенную песчаную формовку. Для того чтобы придать формовке из сухого песка некоторую строительную прочность, к песку прибавляются вяжущие вещества органического и неорганического происхождения.

Из органических примесей чаще всего варят клейстер из ржаной муки и смачивают им формовочный песок; реже делают сусло на столярном клее (3 плитки клея на $\frac{1}{2}$ ведра воды) или на патоке (6—8% веса воды). Такая формовка имеет недостаток, заключающийся в выделении громадного количества газов, как продуктов сухой перегонки вяжущего вещества при отливке стали, и ее одобрить нельзя. Единственный способ получить достаточно прочную формовку, выделяющую сравнительно немного газов, это смачивание чистого кварцевого песка процеженным суслом из чистой огнеупорной глины. Прибавка нескольких процентов огнеупорной глины дает песку в сухом виде совершенно достаточную прочность, чтобы сделать его способным противостоять разрывающему действию струи стали. Однако чем меньше мы прибавим глины к песку, тем лучше; ибо, с одной стороны, такая формовка будет выделять меньше газов при отливке, с другой стороны, при высушивании она не будет ссыхаться и трескаться. Появление трещин в сухой формовке чрезвычайно вредно; горячая сталь, заполняющая формовку часто под значительным гидростатическим давлением, проникает в эти трещины, прорастает формовку, и тогда очистить отливку от песка делается чрезвычайно трудным.

Поэтому литейщики предпочитают уменьшать до минимума количество глины в формовочном песке, но увеличивают строительную прочность формовки, прошивая ее тонким проволочным гвоздем или шпиком специальной заготовки. Этот литейный гвоздь делается из проволоки разной толщины (1—2—3 мм); и различной длины (от 40—200 мм); им прошиваются обыкновенно все выступающие части формовки, которым грозит срыв или срыв струей стали при отливке.

Последовательность формовки следующая: если модель отливается в двух опоках, то сначала нижняя ее половина уклады-

¹ Отливки толщиной в 3—4 мм отливаются нередко через прибыль, без вынаров для воздуха; весь воздух выходит из формовки, через сделанные иглой дренажные каналы.

вается на ровное место и покрывается тонкой папиросной бумагой, покрывается опокой и набивается песком; при этом к поверхности модели набивается нетолстый слой свежего песка (25 мм), остальная же подость опоки заполняется старым песком. Когда вся нижняя опока забита формовочной массой, ее шьют иглой для образования вентиляционных каналов, поворачивают, устанавливают верхнюю часть модели с прибылями и выпарами, покрывают листами папиросной бумаги, устанавливают верхнюю опоку, засыпают и затрамбовывают песком, свежим — к модели, старым — все остальное пространство. Затем шьют формовку иглой для образования вентиляционных каналов в толще формовки. После этого опоки разнимаются для вынимания модели. Когда модель вынута, формовка поправляется, шьется для прочности гвоздями и отправляется в сушильную камеру.

Высушенная формовка красится. Окраска стальной формовки совсем не имеет того смысла и значения, как окраска формовки для чугунных отливок. Чернила чугунных отливок — это огнеупорный слой, наносимый на формовку и предупреждающий прилипание легкоплавкой формовки к чугунному литью. Чернила для стальных отливок совсем не имеют значения огнеупорного слоя; это обыкновенно просто вода или вода смешанная с жиденьким ржаным суслом и чрезвычайно тонко измолотым шамотом или старым кирпичом. Окраска формовки этими чернилами заключается в том, что формовка поливается тонкой струйкой чернил. Такая поливка поверхности формовки чернилами имеет такое же уплотняющее значение, как поливка летом песчаной дорожки дождем. Струйка чернил сменяет рыхло расположенные песчинки и плотно укладывает их на поверхность формовки, истертый в пыль шамот заделывает промежутки между ними, и тогда поверхность формовки делается плотной, а не рыхлой.

Когда формовка заполняется сталью, то в соприкосновение с песчинками приходит не расправленное железо, а тонкий слой окислов, покрывающий поверхность жидкой стали. Окислы железа действуют на SiO_2 формовки, и поверхность формовки смачивается легкоплавким силикатом FeOSiO_2 . Если поверхность формовки будет рыхлая, то силикат этот проникает глубоко в формовку, и вся поверхность отливки оказывается покрытой слоем крепко приставшего к отливке формовочного песка. При ровной плотной поверхности формовки она пропитывается FeOSiO_2 на очень небольшую глубину и дает плотную черную корку, которая отстает от формовки целыми пластами. Формовка получается с чистой, покрытой окислами железа, поверхностью; и дальнейшая очистка ее сильно облегчается.

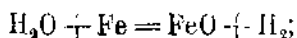
Из сказанного ясно, что прибавлять в чернила графит и сажу не имеет совершенно никакого смысла. При заполнении формы с графитом или сажей чернил придут в соприкосновение или окислы железа или жидкая сталь. В первом случае возникает реакция



во втором случае сталь растворит углерод, обогатится им и в следующий момент вступит в реакцию с окислами железа, образующимися на поверхности отливки, и опять-таки даст выделение CO . Таким образом введение в чернила углерода порождает более обильное выделение газов во время отливки без всякой пользы для дела и потому рекомендовано быть не может¹.

Получение чистой поверхности остальной отливки особенно важно для изделий, подвергающихся механической обработке. Если отливка покрыта коркой формовочного песка, то обдирка его на токарном станке делается крайне затруднительной. Песчинки кварца быстро тупят резцы, производительность станка падает, работа удорожается. Поэтому предложено много способов очищать поверхность от приставшей формовки. Для мелких отливок применяется вращение в барабане, где отливки колотятся друг о друга и взаимно очищаются от формовки. В барабане можно очищать и довольно крупные отливки, но их надо плотно укладывать, чтобы они не имели большого движения при вращении барабана; вместе с крупными отливками загружается мелочь, кузнечные обсыпки, литники и пр., движение коих и очищает поверхность крупных отливок. Иногда отливки травят в серной кислоте, причем окалина, покрывающая отливку, растворяется в кислоте, а песок отпадает. Чаще применяется очистка струей воздуха с песком. Наконец крупные отливки очищаются пневматическими зубилами.

Мы видели, что во время отливки из формовки выделяются газы. По составу это обыкновенно H_2 и CO и продукты сухой перегонки, если в состав формовочной массы вводились органические вещества. При употреблении связующим элементом только глины, частица каолина $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ разлагается при 800° с выделением воды. Пары воды окисляют поверхность стальной отливки по реакции.



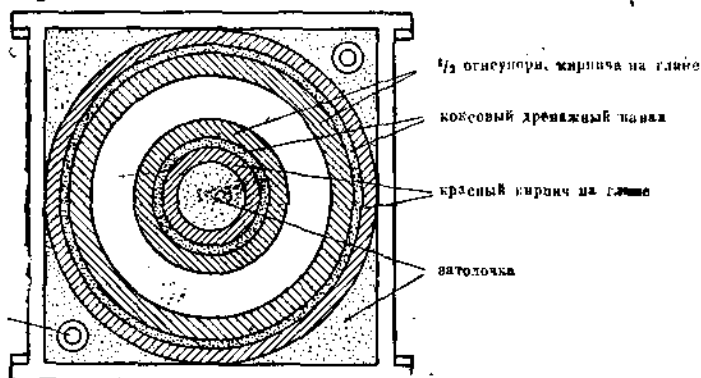
к этой реакции может присоединиться еще реакция воздействия окислов железа на углерод металла с выделением CO . Если в формовке была сырость, то выделение паров воды и водорода делается очень обильным, и при смешении с воздухом в полостях формовки может произойти взрыв, способный ее разрушить.

Вот почему литейщики стараются как можно раньше поджечь выделяющиеся из формовки газы.

¹ А. А. Лавров рекомендует припыливать формовку тонким порошком гарпуса через мешок, причем лишний гарпус сдувается затем с формовки. Вместо припыливания гарпусом иногда формовку колят. Пользу такого припыла можно объяснить восстановлением пленки FeO на поверхности струи стали, выполняющей форму, т. е. оживлением этой поверхности.

Отливка в кирпичную форму

При формовке предметов, весящих десятки тонн, чтобы противостоять колоссальному гидростатическому давлению стали приходится делать формовку из огнеупорного кирпича на огнеупорной глине, обжигая эту кладку для сообщения ей достаточной прочности.



Фиг. 155. Кирпичная формовка.

Обожженная кирпичная кладка на глине дает конечно минимум газов при отливке; тем не менее ее все-таки дренажируют, делая специальные ходы, заполняемые кусками кокса, по которым газы могут выделиться из формовки.

Примером такой формовки может служить формовка стального цилиндра с толщиной стенок около 200 мм (фиг. 155).

При обжиге формовки на глине последняя ссыхается, и получаются трещины, которые приходится заделывать и затирать жидкими глиняными чернилами, исправляющими все недостатки этого ссыхания, так же как это делается при отливке чугунных предметов в глине.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

БОЛЕЗНИ СТАЛИ

При сдаче изделий часто они бракуются. Для того чтобы удовлетворить требованиям приемщика, надо прежде всего понять причину брака. Я приведу некоторые примеры личной практики, чтобы указать, где и как надо искать эти причины.

Ликвация в рельсах

Когда были введены разрывные испытания для рельсов, то вначале, по примеру Франции, было предписано вырезать плоские образцы из верхней части головки, поближе к поверхности, и в основании подошвы рельса.

Рельсы заводов Демидова вполне удовлетворительно выдерживали испытания, и эти пробы нас не очень беспокоили.

Правда, плоские образцы надо уметь рвать, т. е. надо уметь их закладывать в пресс так, чтобы разрывное усилие было бы направлено по оси образца. В Н.-Салде обыкновенно сдавал рельсы наш лучший слесарь; те же рельсы при другом слесарике часто давали неудовлетворительные результаты. Затем горизонтальный разрывной пресс рвал всегда хуже старого вертикального, ибо установка в нем образца была не так удобна для устанавливающего. В этом внимательном отношении к зажимам, к лицу, устанавливающему образец, также в скорости наложения груза нет никакого обмана приемщика, ибо нарушение этих условий только понижает результаты механических испытаний, и бесспорное право заводов заключается в том, чтобы поставить свой образец в правильное положение для разрыва. Но наше благополучие продолжалось недолго: министерство путей сообщения вскоре предписало брать круглые образцы в 20 мм диаметром из центра головки рельса. Тогда рельсы Демидова стали систематически браковаться. Прекрасный бессемеровский металл, при содержании серы — нуль, фосфора 0,06%, дававший при производстве благодаря бессемерованию через подогревательные печи, т. е. всегда при одинаковой температуре и при одном и том же химическом составе чугуна, нуль бракованных операций, на разрывных испытаниях давал нуль удлинения! Пришлось искать причину столь печального положения дела.

Оказалось следующее: как известно, во всяком слитке лик-

ликовидный материал располагается по оси слитка, но прокатные мастера обыкновенно мало думают о том, где находится ось слитка в прокатном изделии. В Н.-Салде при прокатке ординарных слитков в старом прокатном стане, вследствие усиленной работы подошвы рельса для выдавливания фланцев, ось слитка смещалась в нижнюю часть головки. Пока плоские разрывные бруски брали из верхней части головки, дело шло хорошо, когда же стали вытаскивать круглый образец из середины головки, то ликвационная зона слитка попала в край разрезаемого бруска. Совершенно очевидно, что образец, одна половина коего была из чистых шестоватых кристаллов, а другая — из грязной ликвационной зоны, давал результаты неприемлемые. При разрыве в образцах очень часто виднелись цилиндрические ликвационные выделения лучисто-радиального сложения. Сдачу рельсов удалось наладить, перейдя на приготовление беспузыристой бессемеровской стали путем прибавления в изложни 4% алюминия на 16% стали. Этим была устранена ликвация FeO.

При переходе в новую прокатную фабрику калибровка рельсов была изменена и построена так, что ось слитка попадала теперь в центр подошвы. Круглые разрывные образцы из центра головки при чистоте демидовского железа стали тогда нам не страшны.

Однако после этого нам сообщили со строящихся железных дорог новый случай поломки наших рельсов. Нужно заметить, что балластировка нового пути в первый раз ведется при самых варварских условиях. Паровоз и поезд идет по неподбитым шинам, и напряжения, которые испытывают при этом рельсы конечно не укладываются ни в какие нормы. И вот в подобных условиях начали наблюдаться случаи отрыва головки наших рельсов по дырам. Усадочная раковина, хотя и заваренная, показала себя! Образцы, вырезанные из шейки рельса поперек направления прокатки, конечно выявили этот порок.

Заключение. Надо всегда спрашивать себя, где в прокатном изделии ликвационный слой, и, смотря по его положению, давать то или иное употребление материалу. Например прокатные заводы перестали катать тавры и предлагают заменять их разрезанными двутавровыми балками. Как должен смотреть на такую замену металлург? Может ли половина двутавровой балки заменить тавр? Никогда! Осевая ликвация в тавре в нейтральном волокне. Осевая ликвация в половине двутавровой балки в опасном сечении — в наиболее удаленном и наиболее работающем волокне. Разница колоссальная.

Смещенная усадочная раковина в рельсе

В 1923 году с пути Пермской жел. дороги был снят рельс, лопнувший сразу на 28 кусков. Это был рельс заводов Демидова, дежавший на главном пути одиннадцать лет и служивший великолепно. Износ рельса был ничтожный. Причина поломки:

горизонтальная трещина по центру головки на протяжении нескольких метров и доходившая до боковых сторон головки.

Поверхность трещины оказалась совершенно гладкая, отполированная и цвет ее серебряно-белый. Другая трещина вертикальная по центру головки уходила в ножку рельса; эта поверхность — шероховатая и черная.

Причина трещин совершенно ясна. При выделке рельсов в Н.-Салде только что отлитые слитки из бессемеровской фабрики увозились лежа на вагонетке в прокатную фабрику. Если при этом был уронен слиток с жидкой серединой, то усадочная раковина его расположилась в верхней части слитка в виде длинного канала. При прокатке она пошла в головку и дала в верхней части головки след в виде маленького крестика. За 11 лет работы рельса стороны этого крестика постепенно превратились сначала в трещинки, потом в трещины; причем вертикальная трещина продвигалась медленно, а горизонтальная — быстро и отслоила часть головки. Тогда верхняя часть головки начала работать независимо от остального рельса. Скольжение верхней отслоившейся части головки было так энергично, что поверхность трещины оказалась отполированной и серебряно-белого цвета. Наконец отслоившаяся верхняя часть рельса лопнула, а за ней лопнул и весь рельс.

Заключение. Слитки до полного отвердевания должны оставаться в вертикальном положении; это правило, которое весьма часто нарушается в мартеновских фабриках.

Приемка и употребление сортового железа

Среди инженеров распространен взгляд на железо, как на совершенно однородный материал, каковы например папье-маше, стекло, бетон и т. п. Это взгляд в корне неверен. Благодаря ликвации каждый слиток состоит 1) из наружного слоя шестоватых кристаллов, росших нормально к стенке изложни; 2) из различно ориентированных кристаллов срединного слоя и наконец 3) из ликвационной зоны. Первый слой — самый чистый, что касается второго, то он менее чист; наконец в третьей зоне сосредоточивается большая часть серы и фосфора при значительно увеличенном содержании углерода.

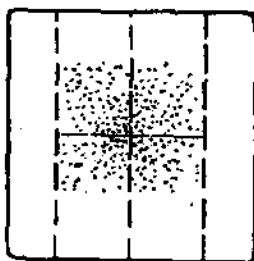
Таково же строение и почти каждого куска сортового железа: разница только количественная; при чистом металле она менее заметна; в головной, верхней, части слитка, стынувшей последней, эта дифференциация больше, чем в нижней части.

Искусное травление всегда выявляет эту конструкцию слитка, и по травленому концу сортины круглого железа всегда можно сказать, из какой формы слитка она была выкатана. На травленном торце ясно выступает область разноразно ориентированных кристаллов и при том тех очертаний, какой формы был слиток.

Влияние осевой ликвации Н. И. Беляев демонстрировал так: он взял квадратное железо и протравил его; получил вид

фиг. 156. Затем разрезал, как показано на фиг. 157 и получил четыре бруска для испытания на копре Шарпи. Два бруска были испробованы слоем шестоватых кристаллов наружу — оба образца пробу выдержали. Два другие образца испробованы ликвационной зоной наружу — оба сломались. Таким же образом им во многих случаях была установлена большая разница в динамическом сопротивлении между слоем шестоватых кристаллов и ликвационной зоной.

Если в разрывной брусок попадет ликвационная зона, то брусок рвется с очень небольшим удлинением (стр. 258), и в



Фиг. 156 и 157. Проба Беляева на прочность ликвационной зоны.

месте разрыва выделяются с особенной яркостью места ликвационных пятен. Гейн¹ высверлил из круглого образца такое цилиндрическое ликвационное выделение и анализировал: во всем образце содержание фосфора было 0,08%; а в этом

включении оказалось 0,43% P. Эти включения настолько выделяются из общего фона в месте разрыва бруска, что кажется будто в стальной болванке были заплавлены какие-то посторонние стальные бруски или напильники.

Зональное расположение примесей в сортовом железе поднимает вопрос о том, как принимать сортовое железо? Вырезывать ли из него образец или выковырять? При первом способе с круглого и квадратного железа будет срезана лучшая часть, а именно слой шестоватых кристаллов, и будет испытываться на разрыв осевая ликвация. Если при этом образец будет вырезан центрально, то это еще полбеды, а если эксцентрично — беда. То же должно сказать и об употреблении сортового железа и стали. Вопрос: ковать изделие или вырезывать? Машиностроители подходят к этому вопросу с точки зрения копеечки, что неправильно. Например ковать шурупа или вытачивать? В первом случае, при отковке шурупа: резьба будет в слое шестоватых кристаллов, во втором же — весь слой шестоватых кристаллов будет снят, и резьба будет нарезана во внутреннем слое различных ориентированных кристаллов.

Если подойти с этой точки зрения к изделиям механической токарной мастерской, то мы должны будем установить тот факт, что механики обращают в стружку почти весь лучший слой шестоватых кристаллов, и в наших машинах работает всегда посредственный металл. Вопрос этот весьма серьезен и дает нам

¹ «St. u. Eis», 1906, стр. 8, 1902, стр. 1231.

лучшее объяснение постоянных аварий и поломок механизмов, несмотря на громадные запасы прочности.

Машиностроители должны всегда хорошо помнить о ликвации, о неизбежности ее и, конструируя ответственные части сооружения, должны думать: как сделать данную часть так, чтобы в опасное место не попала бы ликвационная зона; или как ориентировать изделие так, чтобы вырезать ликвацию или поместить в неответственную часть.

Лопаты

Из слитка катается сутунка. Сутунка режется на части. В дальнейшем эти части могут кататься в лопастное железо или вдоль, или поперек прокатки сутунки. Если прокатка производится вдоль, то вся полоса лопастного железа, из которой режутся лопаты, будет иметь по своей оси осевую ликвацию слитка. Если из этой полосы резать лопаты вдоль, то осевая ликвация попадет в носик лопаты. Лопаты будут плохи в работе, но прекрасно будут выдерживать казенную пробу на изгиб лопаты поперек ее длины. Если же нарезать лопаты поперек полосы, то носик лопаты будет хорош, но лопата не выдержит пробы на изгиб поперек ее, ибо теперь, в изгиб попадет осевая ликвация слитка, и лопата сломается. Если лопастное железо катать поперек прокатки сутунки, то в середине лопаты попадет вся осевая ликвация слитка, и их просто надо зачислить во второй сорт. Крайние же лопаты будут превосходны. Эта казенная проба, ставя без нужды трудные условия приемки, не сообразованные с природой слитков, весьма часто заставляет сдавать заведомо плохие изделия. Я знаю случай, когда ухудшив вообще метод приготовления лопат, завод сдал их благополучно приемщику.

Режущие инструменты

Вы приходите в магазин выбрать перочинный нож. Пробуете его лезвие на ногте. Если острое идет по ногтю ровно и мягко — нож великолепен. Если нож идет толчками — бросайте его и выбирайте другой. То же с ножницами. В ножницах одно лезвие идет по другому; это движение должно быть так мягко и ровно, что вы должны получить впечатление, как будто режете масло — как говорят золингенские мастера. Если движение ножниц неровное — бросайте их: ножницы негодны.

Дело здесь опять-таки в ликвации. Если лезвие попало в ликвационную зону, то тут каждое зерно своих качеств и свойств: одно мягкое, другое твердое, третье хрупкое, четвертое просто включение сернистого марганца или шлака и т. д.; такое разнообразное лезвие не может держать острия. При точке оно дает пилу, которая будет рвать, а не резать, и которая будет быстро тупиться.

Мне не приходилось проследивать работу фабрик режущих инструментов, но я убежден, что мысль о ликвации могла бы много помочь этим производствам.

Инструментальная сталь

Лезвие реза по металлу должно выдерживать давление 200 м на 1 мм² и выше. Вместе с тем в этом закаленном лезвии имеют место чрезвычайно сильные внутренние натяжения: наружные слои сжаты, а внутренние растянуты. Резец может быть прочен при одном условии, а именно: полной равномерности его сложения. Если же в конце реза попадет ликвационная зона, то требуемые механические качества для реза недостижимы. Поэтому очистка слитка от всей ликвационной зоны — это основное требование при приготовлении хорошей инструментальной стали. Выполняется ли это? Нет, на русских заводах обращают очень мало внимания на ликвацию, и это причина, почему мы не имеем своей хорошей инструментальной стали, хотя имеем лучшие в мире исходные материалы.

Методы удаления ликвации: у Фирта высверливали ложкой осевую часть квадратного слитка и тогда разрезали слиток вдоль на четыре части. Каждая отдельная часть каталась в сорт. При этом получалась полоса, состоящая в сечении из двух половинок: а) части шестоватых кристаллов и б) части различно ориентированных кристаллов. Недостаток этого способа — разнородность стали.

Я полагаю, что ликвационную зону и усадочную раковину лучше высверлить из слитка по конусу. Затем слиток осадить вертикально на прессе, выковать тогда заготовку и ее проковать или прокатать в сорт. Таким образом будет произведена благотворная для качества сталиковка по трем взаимно перпендикулярным направлениям, и сталь получится с утолщенным слоем шестоватых кристаллов снаружи и массой разно ориентированных кристаллов внутри, — т. е. симметричного сложения. При таком способе приготовления стали симметричные инструменты (сверла, зубила, буры) будут иметь острее из разно ориентированных кристаллов, что уж не так плохо; зато при ковке из нее резцов — лезвие их будет из шестоватых кристаллов.

Булатные клинки

Ковка булатных клинков в древности производилась из маленьких слитков в виде хлеба — «вуд». Слиток рассекался из середины и выпрямлялся, причем лезвие клинка выковывалось из каружной части — корки шестоватых кристаллов, а обух клинка из центральной части слитка.

Так должно делать все режущие инструменты: лезвие всегда из шестоватых кристаллов, а обух из средних частей слитка. Соблюдается ли это правило при производстве кос, серпов, ножей и холодного оружия? Кажется, нет.

Бронебойные пули

Во время войны много забот создало приготовление бронебойных пуль, которые вытачивались на револьверных станках, причем острие пули всегда получалось из материала ликвидационной зоны. Было бы лучше готовить их, как готовят иногда шурупы: поперечной прокаткой; тогда зона осевой ликвации превратилась бы в точку.

Коленчатые валы

Весьма часто пороки ликвации наблюдаются в особо ответственных частях, например коленчатых валах, осях и т. п. В России коленчатые валы и оси готовились так: из слитка выковывалась доска; из доски в механической мастерской вырезывался коленчатый вал. Его нагревают и в кузнице колена поворачивают под углом 90, 180 или 120°, смотря по надобности. Затем передают коленчатый вал для обточки в механическую мастерскую, и вал готов. Результаты такого упрощенного метода работы сказываются совершенно неожиданным образом.

Во время войны из-за границы была доставлена большая партия автомобилей. Один из них не доехал с вокзала до Каменного моста в Петрограде, как лопнул коленчатый вал. Затем началась хроническая поломка коленчатых валов. Партия автомобилей была большая, и Путиловскому заводу был дан большой заказ на запасные коленчатые валы для этих автомобилей. Путиловский завод стал делать валы, но с одинаковым успехом и из мартеновской стали, и тигельной, и хромоникелевой, и всяких других. Валы ломались. Тогда обратились в металлографическую лабораторию Н. И. Беляева с просьбой указать причину поломки валов. Н. И. Беляев запросил военное министерство, какие коленчатые валы работают хорошо и просил прислать такой вал для исследования. Ему прислали коленчатый вал завода Форда, проработавший без поломки три года. Когда вал был разрезан и пропущен, то оказалось: металл—средних качеств мартеновский, без всяких специальных примесей, ноковка совершенно отлична отковки Путиловской иковки валов присланных автомобилей. Разрезанные вдоль коленчатые валы этих последних заводов напоминали такое же изделие, выпиленное из деревянной доски; вдоль оси, но поперек колен была ясно видна ликвидационная зона слитка, по которой и ломались валы, совершенно так же, как ломаются ножки деревянных стульев, выпиленных из досок. Коленчатый же вал Форда представлял вал, выгнутый из прокатанной сортины мартеновского железа наподобие того, как выгнута венская мебель; ликвидация слитка следовала параллельно всем изгибам колен вала по средней линии.

Для изгиба этих четырехколенных валов необходим пресс-станок, выгибающий колена из сортины (фиг. 158). Таким путем выдавливаются между прочим и волнистое кровельное железо

с глубокими волнами. Делать подобный станок или гнуть даже кустарным путем на руках в кузнице эти валы во время войны было затруднительно, и Путиловский завод вышел из этого положения иначе. Была отлита очень чистая болванка, из нее выбрана часть без следов ликвации и сделан коленчатый вал по старому способу. Вал выдержал все испытания, и заказ был исполнен.



Фиг. 158. Правильный и неправильный методы изготовления коленчатых валов.

Недавно в В.-Салдинском заводе вторично сломался коленчатый вал локомотива Вольфа на 175 сил. Оба раза валы сломались не по срединной шейке, а по середине колена, по линии ликвационной зоны. Очевидно причина поломки та же: упрощенный методковки коленчатых валов¹.

Оси орудий

Лафеты горных орудий имеют коленчатые оси. Когда началась война, в Путиловский завод полетели телеграммы с требованием высылки запасных осей. Вместе с тем с театра военных действий было прислано двенадцать лопнувших по одному и тому же месту осей. И здесь исследование показало, что причина та же. Оси приготавливались вырезыванием из доски и лопались

¹ Этот порок был замечен еще в 1902 г. В. Якобей, «St. u. Eis.», 1902, стр. 1238.

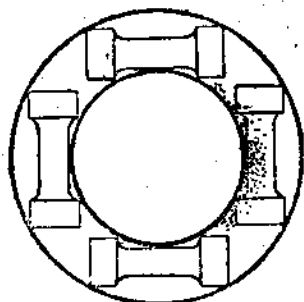
по линии осевой ликвации слитка. Менять способковки во время войны было некогда, и оси были приготовлены, под контролем металлографической лаборатории, из части слитка без ликвации. Тогда поломки прекратились.

Крюки

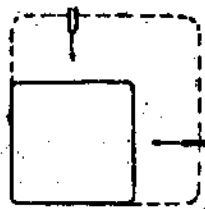
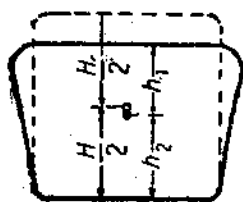
В Ижорском заводе для опускания брони в бак с маслом для закалки из брони же были вырезаны два крюка, на которые и ставилась броня. При первой же пробе крюк лопнул, и броня осталась в баке с маслом. Тогда в кузнице были загнуты два крюка из 150 мм круглого железа, которые благополучно служили много лет. — Гнутая венская мебель оказывалась прочнее дощатой.

Стволы орудий

Это было в 1894 г. Александровский сталелитейный завод начал готовить первые в России пушки Норденфельда. Но стволы систематически браковались по удлинению, причем четыре разрывных образца, вырезанные, как показано на фиг. 159 давали разные удлинения, например 16%, или 2%. Причина выяснилась тогда, когда срез орудия был протравлен. Оказалось, что односторонней ковкой осевая ликвационная зона слитка может быть значительно уведена в бок от центра орудия. Действительно при ударе под молотом центр слитка приближается к верхней поверхности $h_1 < h_2$ (фиг. 160). Следовательно проковывая квадрат с поворотом только на 90° вперед и обратно, мы можем увести ликвационную зону в бок заготовки (фиг. 161) или при круглой заготовке в стенку орудия и таким образом получить орудие, которое конечно не выдержит стрельбы и лопнет.



Фиг. 159. Проба орудийного ствола.



Фиг. 160 и 161. Смещение ликваций при ковке.

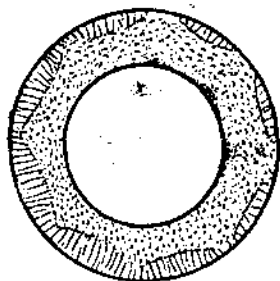
Орудийные заводы ныне хорошо знают эту опасную сторонуковки и потому предварительно высверливают из слитка ликвационную зону и затем куят просверленный слиток, все время проверяя равномерностьковки его со всех сторон.

При приготовлении бронебойных снарядов сквозную дыру просверлить нельзя, тогда высверливают в центре слитка неглубокие отверстия, по которым и судят о смещении оси слитка при проковке.

Мы уже видели, что самую ценную часть слитка составляет наружный слой шестоватых кристаллов. Но к сожалению, так как металлографические сведения у нас недостаточно распространены, то заводы очень мало заботятся о том, чтобы сохранить этот слой в изделиях.

Едва ли есть в мире завод, который располагал бы столь чистыми исходными материалами, как завод пермский Пушечный. Однако его пушки были не только не лучше, а пожалуй хуже других.

По моей просьбе Н. И. Беляев и Б. В. Старк исследовали срезы 3-дюймовой душки этого завода. Фигуры травления на макро-



Фиг. 162. Сечение ствола
Пермского орудия.

структуру (фиг. 162) указали, что слиток данного орудия был отлит в 8-гранную изложню с вогнутыми сторонами. Стенки орудия состояли в большей своей части из слоя разно ориентированных кристаллов. Вследствие неправильнойковки часть нарезов орудия попала в ликвационный слой. Таким образом стенки орудий состояли из невысокого по качеству металла, а частично попал в них и грязный, сравнительно, металл. Почему? Во-первых, потому, что при отливке слитка не было приложено стараний иметь толстый слой шестоватых кристаллов, во-вторых, по-

тому, что боязнь волосовин заставила заводоуправление оставлять слишком толстый слой на обочку, при которой теряется лучший слой шестоватых кристаллов; в-третьих, потому, чтоковка не была достаточно аккуратна, и ось слитка была несколько уведена в сторону.

Толстый слой шестоватых кристаллов получается при употреблении изложен очень большого веса с толстыми стенками. Происходящее при этом очень крутое остуживание слитка так же, как и круглая форма его, до температуры в 1000° не ведут за собой появления трещин. Крутое остуживание слитка опасно только в период критических точек, когда действительно могут появиться трещины.

Какое значение имеет правильно спроектированная изложня показывает опыт Балашевского завода. Под конец войны Путиловский завод послал Балашевскому заводу заказ на 50 пробных слитков для орудий. Этот завод никогда раньше таких слитков не лил. Но, несмотря на это, из первой же партии было принято 49 стволов без брака, а последний слиток был взят в металлографическую лабораторию для выяснения причин столь блестящего успеха первой поставки. Оказалось, что слой ше-

стоватых кристаллов на слитках был более 5 мм толщиной. Слитки были отлиты в квадратные изложни (фиг. 163).

Волосовины в снарядах

Волосовины являются следствием со-
товых пузырей, которые появляются:
или при отливке очень горячей стали,
если их много, или вследствие одиноч-
ных поверхностных пузырьков, полу-
чающихся, вероятно, как следствие
растворения в стали покрывающей из-
ложню окалины. При обжиме эти пу-
зырьки сдавливаются и обращаются в
волосовины. Боязнь брака ствола или
снаряда из-за волосовины породила
обыкновение снимать наружный слой
поковки или заготовки на глубину 20 мм.
Считалось, что при этом только лишь
расходовали на изделие лишний металл,
т. е. только лишние деньги.

До Н. И. Беляева никто не думал,
что этим самым изделие лишается своей
лучшей части, и тем портится его ка-
чество.

Обыкновение обдирки наружного слоя
поковок и заготовок широко распростра-
нено в заводах при приготовлении сна-
рядов. Но необходимо это обыкновение
оставить; придется, вероятно, лить слит-
ки круглыми, обтачивать их отожжен-
ными, снимая стружку не более 3 или 5 мм на сторону. На про-
светленной таким образом поверхности ясно выявятся пороки
стали, если они будут иметь место. Слитки придется назначить
на заготовку низшего качества и таким образом отбирать лишь
лучший металл. После этого болванку отдавать в отковку и ко-
вать, оставляя на обточку всего 3—6 мм на сторону. Такой спо-
соб работы значительно улучшить качество снарядов, орудий
и т. п. изделий.

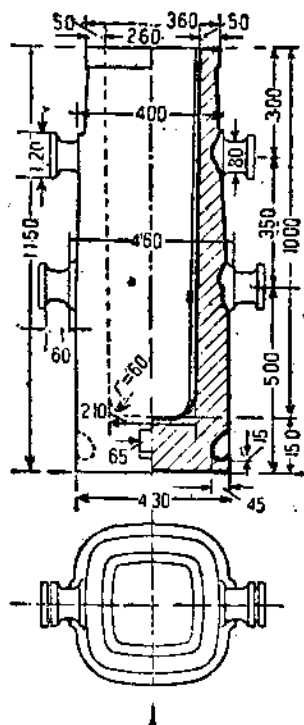
Ликвация в снарядах

Прекраснейшая сталь Мотовилихинского завода давала пло-
хие снаряды вследствие ошибочной системы ихковки. Кузнецу



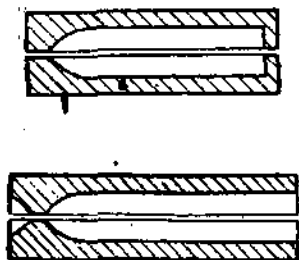
Фиг. 164. Не: равильный методковки снарядов.

очень приятно выковать из слитка круглую заготовку или еще
проще взять прокатанную заготовку, а из нее наковать мно-

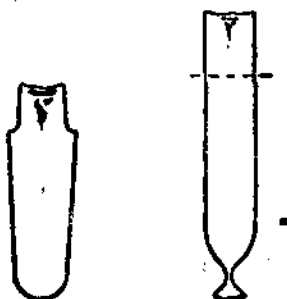


Фиг. 163. Изложня Балаши-
нского завода.

жество снарядов (фиг. 164). Но очевидно при такой системековки в носики снарядов попадет металл ликвационной зоны, и снаряды будут плохих качеств, хотя и сделаны из первоклассной стали. Снаряды должны коваться из обычных слитков даже при малом их весе (например 135 мм бронебойные снаряды), при чем слитки или льются по форме снарядов и куются тогда в закрытом сзади штампе (фиг. 165), или куются из обыкновенных слитков в открытом сзади штампе таким образом, что двой-



Фиг. 165 и 166. Штампы дляковки снарядов.

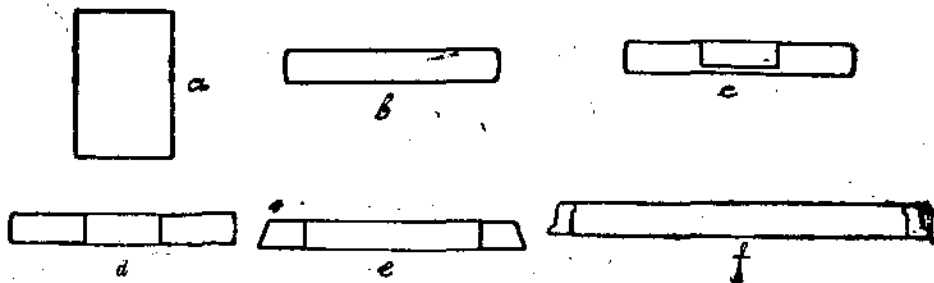


Фиг. 167 и 168. Правильныйметодковки снарядов.

ной носик снаряда выходит из нижнего т. е. лучшего конца слитка (фиг. 166, 167 и 168). Носик делается двойным, чтобы удержать снаряд в штампе и не дать ему выскочить из штампа при ударе молота.

Ликвация в бандажах

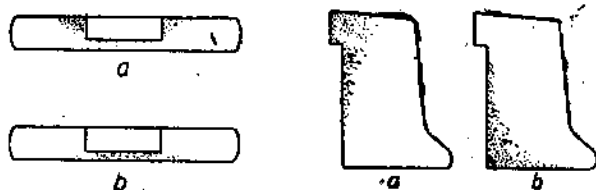
Способковки бандажей таков. Восьмигранный слиток легкими ударами «катают» в цилиндр (фиг. 169, а). Затем ставят слиток



Фиг. 169. Ковка бандажа.

вертикально и осаживают его *б*. Далее диск прошивают *с*, причем можно шить сверху вниз или перевернуть диск и шить снизу вверх. И в том и другом случае усадочная раковина будет высечена, ибо трение о нижний боек во втором случае или о поверхность прошивки в первом случае будет препятствовать истечению металла усадочной раковины. Разница только в том, что при прошивке со стороны нижнего основания слитка

ликвационная зона не будет затянута внутрь кольца (фиг. 170, а). При ковке кольца на рогу и придании ему конической формы *с* можно ковать так, что малое основание конуса будет из низа слитка. При прокатке бандажа широкое основание даст реборд



Фиг. 170 и 171. Расположение ликвационной зоны в бандажах.

бандажа, узкое — его внутреннюю поверхность *с*, и распределение ликвации в бандажах будет по типу *а* или *б* фиг. 171. Работающая часть бандажа — реборд; внутренняя же часть почти не работает, поэтому износ бандажей типа *а* и *б* будет существенно различен. В Путиловском заводе были твердо установлены правила: 1) прошивать бандаж с нижнего основания слитка и 2) ковать на рогу так, чтобы реборд выкатывался из низа слитка.

При тщательном металлографическом контроле из части слитка, считаемой обыкновенно заведомо непригодной для ответственных изделий, можно делать изделия весьма высоких качеств. По контрактным условиям для приготовления предметов народной обороны от слитка должно быть отсекаемо 30—40% веса его для удаления усадочной раковины и ликвационной зоны. Металл этой верхней, «прибыльной», части слитка в значительной своей части состоит из прекрасного материала, который можно употребить на весьма ответственные изделия. Например: в Путиловском заводе отливались слитки из дорогой тигельной хромоникелевой стали для бронебойных снарядов. Из верхней, «прибыльной», части такого слитка оказалось возможным, после металлографического изучения, вырезать кольцо (фиг. 172) такого веса, что из него легко было выковать и выкатать бандаж для паровозного колеса. Эти бандажи оказались превосходными.



Фиг. 172. Вырезка заготовки для бандажа.

Ликвация, выступающая при травлении жести

Так как жестяные изделия штампуются, то для выделки жести употребляется мягкий, пузыристый металл. Если металл при этом плохо раскиснен, растет в изломах и дает головы,

в которых собирается вся масса ликвидирующего металла, то при травлении листов, полученных из головной части слитка, получается жесть, усыпанная мелкими пузырями, наполненными водородом. Брак этот может быть уменьшен принятием мер для получения здорового металла и отливкой слитков нормальной высоты («Ж. Р. М. О.», 19, Варначев, стр. 193).

Ложная ликвация

При обточке снарядов на станках на поверхности их иногда появляются белого цвета пятна. Эти пятна не берутся резцом; резец отжимается обрабатываемой поверхностью, скоблит ее, а затем, когда пройдет это твердое место, вновь спокойно углубляется в металл. Таким образом на поверхности снаряда появляются выпуклые места — так называемые «желваки».

Иногда надлежащий отжиг совершенно уничтожает жесткость такого желвака, и тогда отожженный снаряд ничем не отличается от обыкновенного. Очевидно в таком случае мы имеем явление местной закалки штампованного стакана после штамповки, что случается нередко, когда стаканы складываются тут же у пресса на смоченный водой пол.

Но иногда никакой отжиг не в состоянии уничтожить такой «желвак», а анализ указывает на резкое увеличение в нем содержания углерода сравнительно со всею массой металла. Особенно часто такие «желваки» бывают во внутренней камере снаряда, полученной прошивкой при помощи пуансона. При ближайшем исследовании этого явления в В.-Туринском заводе оказалось, что «желваки» обязаны своим происхождением употреблению мягкого графита, как смазывающего вещества при прошивке снарядов. При громадном давлении истечения металла графит растворяется в металле и дает пятна чугуна с содержанием углерода в 2—3%. Если вместо графита употреблять смазку из мазута и сала, то «желваков» не бывает.

Во всяком случае эти так называемые «желваки» ничего общего с ликвацией не имеют.

О трещинах в изделиях литого металла.

В заводах ответственным лицом за трещины в отливках является всегда сталелитейный цех. Таков обычай. Но не все трещины могут быть устранены усилиями сталелитейной, а потому на вопрос о трещинах надо обратить особо серьезное внимание.

Несомненно, что: 1) поперечные трещины в слитках от усадки, 2) продольные трещины вследствие слишком быстрого перехода через критические точки, 3) плены при отливке, 4) рубцы при отливке слишком холодной стали, 5) головы на слитках растущей стали, 6) внутренние натяжения в слитках при остывании, которые могут выявиться при нагреве слитков («скворешники»), — все эти грехи сталелитейной.

Но есть еще целый класс трещин, ничего общего со сталелитейной не имеющих, о которых надо сказать несколько слов:

Трещины Лаврова получают, если отковать под молотом орудие, а потом начать его гладить при низкой температуре под плоскими бойками слабыми ударами, с поливкой водой, как это делали в старину. В результате можно получить внутри отковки лучеобразные трещины, идущие от центра орудия к периферии. Причина их ясна: мы тянем наружные волокна, за которыми должны тянуться и внутренние. А потому создаются внутренние натяжения и трещины.

Подобные же трещины получают при волочении меди и стали, если попытаться на отжиг перед повторным волочением и перейти известный предел. Тогда металл надрывается, и трещины, не доходящие до периферии, получают внутри всей полосы, повторяясь с регулярной точностью через равные промежутки. Если ввести надлежащий промежуточный отжиг, то эти трещины не появляются.

Трещины при выгаре канала орудий, трещины на прокатных валах, трещины на «грушах» при прокатке труб, наконец уже описанные трещины в изложницах все они есть результат быстрого и высокого нагрева поверхности изделий. Из приведенного мною ранее (стр. 315) описания механизма образования их ясно, что они неустраняемы. Это не порок производства металла, а следствие ненормальных условий работы изделия.

Трещины при закалке

Трещины часто получают как результат колоссальных внутренних натяжений в закаленном изделии, в нем наружные слои сжаты, внутренние растянуты. Для ослабления натяжения внутренних слоев применяют закалку изнутри в снарядах; защиту внешней поверхности матриц — прикрытием из асбестового картона и т. п. Главное же стараются понизить критические точки введением специальных примесей (Ni, Mn, Cr, V) и увеличить разность между критической точкой при охлаждении A_c и критической точкой при нагревании A_c , что для некоторых сортов стали хорошо удается.

Большую часть трещины при закалке есть результат ликвационных пятен в изделиях. Например ферритная полоса вокруг включения MnS , так называемая светловина, вносит в сталь такую дисгармонию в распределении напряжений, что конечно получится трещина. Вот причина, почему на чистоту инструментальной стали и на ликвацию в ней надо обращать самое серьезное внимание. Большую часть вина за трещины при закалке должна ложиться на сталелитейщиков. Но есть случаи, когда причиной трещин являются обстоятельства, ничего общего с пороками стали не имеющие, как например следующие.

При закалке магнитов из вольфрамовой стали они в начале работы непременно лопались. Когда же магниты после отковки

стали хорошенько отжигать, закалка пошла благополучно. Поэтому все изделия из стали должны перед закалкой отжигаться; инструментальная сталь должна вручаться покупателю только после хорошего отжига.

Бронебойные пули часто лопались в закалке и разбивались при ударе о броню, но когда их стали хорошенько полировать, брак прекратился. В этом случае дорожка от реза на поверхности пули была достаточна для начала трещины. Насколько велики внутренние натяжения в закаленных бронебойных пулях видно из того, что некоторые из них лопались при травке. Достаточно было удалить кислотой наружный сжатый слой, чтобы растянутые внутренние слои пули разорвали ее на части.

Весьма часто шейки у валов, у осей вагонов и паровозов дают продольные трещины, как следствие варварского с ними обращения. Если вследствие плохой смазки шейка нагреется, и на нагревшуюся шейку пустить холодную воду или положить кусок льда, то быстрое остуживание поверхностных слоев шейки вызовет сокращение ее поверхности и продольные трещины. Шейке надо дать медленно остыть, и тогда трещин на ней не будет.

Крупная кристаллизация

Очень интересна перекристаллизация связей, пропущенных через стены печей. При продолжительном нагреве их до красного каления мелкая кристаллизация стали заменяется крупной с ясно выраженной спайностью. Такая связь настолько хрупка, что колетса, как сахар. Размеры кристаллов бывают до 20×20 мм.

Отсюда совершенно очевидно, почему укладка связей в стенах печей, подвергаемых нагреву, недопустима.

Весьма часто в заводах крупная кристаллизация и следовательно брак в изделиях есть следствие неумелого отжига. Вот пример практики. Были заказаны листы тонко-котельного железа повышенного сопротивления. Бывший Александровский завод, взявший этот заказ, долго не мог его исполнить. Все внимание завода было обращено на возможно лучший отжиг этих листов, но чем больше старалась администрация завода, тем хуже выходили результаты. Наконец эти листы отожгли простым нагревом в печи с охлаждением на воздухе, и тогда результаты вышли прекрасные. Оказалось, что вначале, выдерживая листы слишком долго при температурах выше критической точки, способствовали перекристаллизации в них мелких кристаллов, полученных прокаткой, в крупные кристаллы. Это явление, установленное весьма давно Д. К. Черновым. Согласно опытам Гейна эта новая кристаллизация ориентирована так, что плоскости спайности кристаллов железа расположены под углом 45° к направлению прокатки, и такое железо ломается чрезвычайно легко от удара обыкновенного молотка. Для этого полосу железа, вырезанную под углом 45° к направлению прокатки, зажимают в тисы и тогда ломают ударом ручника.

Таким образом продолжительный отжиг кованых и прокатанных изделий и стальных отливок весьма часто не только не улучшает качества изделия, но его портит. Это происходит в заводах, где над производством нет контроля металлографической лаборатории.

Я знаю случай, когда прекрасные по металлу пушки систематически портились отжигом, имевшим своим результатом безобразное укрупнение зерен и даже получение видманшtedтовских фигур и так называемых игол.

Весьма интересное наблюдение сделано было в Ижорском заводе. При отливке очень крупных слитков зерна стали достигают весьма больших размеров. Первичные кристаллы доходят до толщины одного дюйма. Рост их сопровождается конечно ликвационным процессом, и ликвационная грязь сосредоточивается в оболочках, отделяющих один кристалл от другого. Если металл был освобожден от серы и фосфора, то в оболочках будет только повышенное содержание углерода, который при нагреве диффундирует в более мягкие части зерен. Значит термической обработкой такого металла можно совершенно разбить эту первичную кристаллизацию и получить высокосортную броню.

Если же в слитке имеется свыше 0,03% серы, то первичную кристаллизацию уже разбить не удастся. В броне останутся места слабости по поверхностям бывших крупных кристаллов, из которых когда-то состоял слиток. То же относится к орудиям и вообще всем изделиям из очень крупных слитков, и это причина, почему для таких изделий всегда требуется весьма чистый древесноугольный металл.

Применение для крупных ответственных изделий никелевой стали имеет очень большое значение, потому что прибавка к стали никеля изменяет вид зерна стали. Кристаллы уже в слитке, во время их роста, сильно вытягиваются в длину, и тогда сравнительно незначительнойковки достаточно, чтобы изделие получило необходимую вязкость и сопротивляемость динамическим усилиям. Обращенные в нити кристаллы такой стали сращиваются так же, как волокна кокопли в пеньковом канате.

Внутренние натяжения в прокатных изделиях

При прокатке литого железа при температурах ниже 800° полоса получает наклеп. О степени наклепа можно судить по цвету полосы в холодном состоянии. Если прокатка кончена достаточно горячо, то полоса синего цвета. При более низкой температуре кромки ее окрашиваются в красный цвет, и при окончании прокатки около 500—600° вся полоса ярко красного цвета. Красный цвет есть результат раздавливания окалина между поверхностью вала и отвердевшей поверхностью металла. Это своего рода проба Бринеля, где роль шарика играет окалина. Пока полоса достаточно горяча и мягка, происходит простое вдавливание окалина в мягкую поверхность железа, когда же полоса остынет.

и делается твердой, то происходит раздавливание окалина и окрашивание полосы в цвет порошка окиси железа, т. е. в красный цвет.

Наклепанная полоса имеет повышенный коэффициент пропорциональности и внутренние натяжения различного знака. Например прогиб под грузом застуженных при прокатке рельсов очень мал; также очень мал остающийся прогиб их под большим грузом. Такой рельс оказывается жестким и более хрупким при испытании на удар бабой, чем рельс обыкновенный. Американцы за последнее время кладут в путь наклепанные рельсы, ибо они менее изнашиваются, так как головка их, обладая большим коэффициентом пропорциональности, менее деформируется, т. е. менее плывет при износе.

Также наклепываются и режущие инструменты, например косы и серпы. Наклеп повышает в них предел пропорциональности острия, что и требуется.

Качества изделия в данном случае, как видно из предыдущего, мало зависят от сталелитейщика. В задачу последнего входит лишь: дать материал, способный вынести наклеп без вреда для целости изделия. И тут на первое место надо поставить чистоту и здоровье металла. Грязный металл с обильными ликвационными выделениями неспособен выдержать внутренние натяжения наклепа, и изделие ломается. Но не надо забывать, что и здоровый металл при неумеренном наклепе может тоже не вынести внутренних натяжений.

Вот случай катастрофических поломок двухголовых рельсов, бывших в моде в Англии в семидесятых годах. Рельсы катались с двумя головками и укладывались в чугунные башмаки, привертнутые болтами к шпалам. Когда верхняя головка снашивалась, рельс перевертывали. Предполагалось, что таким образом срок службы рельсов будет удвоен. Но оказалось на практике, что перевернутые рельсы катастрофически ломались, и всю эту затею пришлось бросить. Как объяснить хрупкость изношенных рельсов? Объяснение — в накате верхней поверхности головки рельса. А именно: колеса вагонов все время вытягивают верхнюю поверхность рельсов, чем компенсируется сжатие верхней части головки рельса как бруса, лежащего на шпалах. Таким образом накат делает нормально лежащий рельс более прочным в службе. Если же повернем рельс накатанной головкой вниз, то к вытягивающему усилию наката прибавится вытягивание головки рельса, как нижней поверхности бруса, лежащего на опорах и подвергнутого давлению, и рельс ломается.

При употреблении двутавровых балок иногда наблюдается чрезвычайно интересное явление, повторившееся на моих глазах дважды: с балками Днепровского завода в Каменском и балками Петровского завода в Енакиеве. При укладке балок надо было у некоторых из них отрубить с конца верхнюю половину. Работа эта маленькая и была поручена просто слесарю с зубилом. Слесарь наметил зубилом линию по середине балки и начал ее

рубить. Каково же было его удивление, когда впереди зубила побежала трещина, и получившиеся из балки два тавра начали разворачиваться и круто загибаться на фланец: надрубленная по середине балка получила вид вил. При малейшем тычке зубилом по средней линии балки трещина бежала все дальше, и дальше тавры расходились все шире и шире.

Здесь мы имеем случай внутренних натяжений, получаемых в прокатном изделии вследствие неодинакового коэффициента обжатия, даваемого калибровщиком на фланцы и шейку балок.

Чтобы выполнить фланцы, калибровщики усиленно работают их и дают очень маленькое давление на шейку. Фланцы выдавливаются валами, вытягиваются ими и тащут за собой шейку, не получающую такого же давления. Балка в последних ручьях идет с очень горячими фланцами и почти темной шейкой. Если при остуживании балки шейка остынет раньше фланцев, то волокна ее окажутся сжатыми, а волокна фланцев, остывших позже, окажутся вытянутыми. Теперь понятно, что, если рассечь такую балку по середине, то она даст два изогнутых в дугу тавра; причем изгиб будет на фланцы.

Очевидно, в данном случае сталелитейная не при чем. Надо принять меры для медленного остуживания прокатных балок, чтобы температура фланцев и шейки успела бы достаточно выровняться; может быть, надо изменить систему калибровки, одним словом, надо искать причину и способы устранения этого недостатка не в качестве металла.

Заключение

Из этого небольшого списка вспомнившихся мне случаев различных болезней стали надо сделать один вывод: если в заводе идет повторно какой-либо брак, то надо проследить всю историю получения изделия; изучить каждый его передел и, переходя от одного передела к другому, искать причину брака. Такая работа в современных заводах является задачей металлографической лаборатории, соединенной с механической и химической лабораториями.

Таким образом в правильно поставленном современном заводе заведующий металлографической лабораторией является техническим руководителем завода. Его задача — найти причину брака, указать ее и объяснить цеху делаемую им ошибку. Дело цеха — найти средства безболезненно для производства избежать этой ошибки, может быть, ввести новый метод работы, вообще найти средства избавиться от указанного порока без удорожания стоимости изделия.

При такой конструкции завода каждый делает свое дело. Металлографическая лаборатория ищет ошибки производства и их указывает цеху. Каждый цеховой начальник решает задачу повышения качества изделия без увеличения его цены. Цеховой начальник, который будет сердиться на то, что ему укажут

недостаток принятого им способа работы, недостойно занимать это место, ибо он ведет завод к дезорганизации.

Современная металлографическая лаборатория стоит очень больших денег. Так например некоторые исследования в Путиловском заводе стоили тысячи рублей, и нужно отдать справедливость мудрости правления Путиловского завода, которое раз навсегда дало своей металлографической лаборатории неограниченный кредит на исследования. Эти расходы окупались сторицей.

Приложение I

ТАБЛИЦЫ ТЕРМИЧЕСКИХ ДАННЫХ

А. Таблицы тепловых эффектов реакций

(Извлечение из табл. М. А. Павлова, «Ж. Р. М. О.», 1911 г., ч. I, стр. 402.

ОКИСЛЫ.

Реакции	Тепловой эффект на 1 м-м л. в кал.	Молек. вес	Тепловой эффект на 1 кг в кал.		
			Окисл. вещества	Образ. соедин.	Кислорода
$H_2 + O = H_2O$ тверд.	69 785	18	34 892	3 871	4 361,5
$H_2 + O = H_2O$ жидк. при 18°	68 360	18	34 180	3 797,7	4 272,5
$H_2 + O = H_2O$ пар при 18°	57 810	18	28 905	3 211,7	3 613
C аморфн. + $O_2 = CO_2$ газ.	97 650	44	8 137,4	2 219,3	3 051,6
CO + $O = CO_2$ газ.	68 220	44	2 436,4	1 550,5	2 131,9
C аморфн. + $O = CO$ »	29 430	28	2 452,4	1 051	1 839,4
S ромб. + $O_2 = SO_2$ »	69 800	64	2 181,3	1 090,6	2 181,3
P_2 бел. + $O_5 = P_2O_5$ тверд.	369 400	142	5 958,1	2 601,4	4 617,5
Si крист. + $O_2 = SiO_2$ безв. сплавл.	188 300	60	6 725	3 138,3	5 884,3
Si аморфн. + $O_2 = SiO_2$ » »	196 420	60	7 015	3 273,7	6 138
Al_2 + $O_3 = Al_2O_3$ безв. прокал.	380 200	102	7 041	2 727,5	7 921
Cr_2 + $O_3 = Cr_2O_3$ безв. аморфн.	267 000	152	2 567,3	1 759	5 562,5
Mg + $O = MgO$ безводн.	143 590	40	5 981,7	3 590	8 972,5
Ca + $O = CaO$ »	151 130	56	3 778,3	2 698,4	9 445,6
Ba + $O = BaO$ »	125 170	153	913,6	818	7 823
$Ca + H_2O + O = Ca(OH)_2$ тверд.	166 670	74	4 166,8	2 252,3	10 517
Mn + $O = MnO$ безводн.	90 760	71	1 650	1 278,3	5 672,5
$Mn + H_2O + O = Mn(OH)_2$	94 770	—	1 723	—	5 923
Mn_2 + $O_4 = Mn_2O_4$ безводн.	327 230	229	1 983,2	1 429	5 113
Mn + $O_2 = MnO_2$ » крист.	124 815	87	2 269,5	1 434,5	3 900,3
Fe_3 + $O_4 = Fe_3O_4$ » сплавл.	274 660	232	1 634,9	1 183,9	4 291,6
Fe^* + $O = FeO$ » »	66 713	72	1 191,3	926,6	4 169,5
$Fe + H_2O + O = Fe(OH)_2$	68 280	—	1 219,3	—	4 267,5
Fe_2 + $O_3 = Fe_2O_3$ безв. прокал.	198 167	160	1 769,3	1 238,5	4 128,5
Fe_2 + $O_3 = Fe_2O_3$ безв. низк. t°	200 307	160	1 788,4	1 252	4 173
FeO безв. + Fe_2O_3 безв. прокал. = = Fe_3O_4 безв. сплавл.	9 780	232	58,3	42	152,8

Сернистые соединения.

Реакции	Теплов. эффект на 1 кг-мол в ккал	Молек. вес	Тепловой эффект на 1 кг в ккал		
			Соед. с элем.	Образ. соедин.	Сер
$\text{H}_2 + \text{S}$ крист. ромб. $= \text{H}_2\text{S}$ газ	2 730	34	1 365	71,3	85,3
$\text{H}_2 + \text{nH}_2\text{O} + \text{S}$ $\rightarrow$ $= \text{H}_2\text{S}$ Аг.	7 290	—	3 645	—	227,8
$\text{Mg} + \text{S}$ $\rightarrow$ $= \text{MgS}$ безв.	77 580	56	3 232,5	1 385,3	2 424,4
$\text{Mn} + \text{S}$ $\rightarrow$ $= \text{MnS}$ $\rightarrow$	62 901	87	1 142	723	1 965
$\text{Ca} + \text{S}$ $\rightarrow$ $= \text{CaS}$ $\rightarrow$	109 790	72	2 744,8	1 524,8	3 431
$\text{Ba} + \text{S}$ $\rightarrow$ $= \text{BaS}$ $\rightarrow$	94 270	169	807,1	—	2 946
$\text{Mn} + \text{nH}_2\text{O} + \text{S}$ $\rightarrow$ $= \text{MnS}$ Аг.	44 390	—	688	557,8	1 387,2
$\text{Fe} + \text{nH}_2\text{O} + \text{S}$ $\rightarrow$ $= \text{FeS}$ Аг.	21 770	—	388,8	—	680,3
$\text{Fe} + \text{S}$ $\rightarrow$ $= \text{FeS}$ ам. см.	18 800	88	335,7	213,6	587,5
$\text{Fe} + \text{S}_2$ $\rightarrow$ $= \text{FeS}_2$ крист.	35 500	120	683,9	295,8	554,7

Соли.

Реакции	Теплов. эффект на 1 кг-мол в ккал	Молек. вес	Тепловой эффект на 1 кг в ккал		
			Основ- ная	Соли	Амг- дрин
MgO безв. $+ \text{CO}_2$ газ $= \text{MgCO}_3$ осадк. изводи.	28 900	84	722,5	344	656,8
CaO $\rightarrow$ $+ \text{CO}_2$ $\rightarrow$ $= \text{CaCO}_3$ шпат.	43 920	100	784,3	439,2	998,2
MnO $\rightarrow$ $+ \text{CO}_2$ $\rightarrow$ $= \text{MnCO}_3$ $\rightarrow$	29 790	115	419,6	271,2	677
FeO $\rightarrow$ $+ \text{CO}_2$ $\rightarrow$ $= \text{FeCO}_3$ $\rightarrow$	24 840	118	345	214	564,5
CaO $\rightarrow$ $+ \text{SiO}_2$ кварц $= \text{CaSiO}_3$ сплав.	15 220	116	271,8	131,2	258,6
2CaO $\rightarrow$ $+ \text{SiO}_2$ $\rightarrow$ $= \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ $\rightarrow$	28 040	172	205,7	133,9	384
FeO $\rightarrow$ $+ \text{SiO}_2$ $\rightarrow$ $= \text{FeSiO}_3$ $\rightarrow$	10 080	132	140	76,4	167,8
FeO $\rightarrow$ $+ \text{Si}$ аморф. $+ \text{O}_2 = \text{FeSiO}_2$ сплав.	208 500	132	7 375,1	—	—
2FeO $\rightarrow$ $+ \text{SiO}_2$ кварц $= \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ $\rightarrow$	22 236	204	164,4	109	370,6
MnO $\rightarrow$ $+ \text{SiO}_2$ $\rightarrow$ $= \text{MnSiO}_3$ $\rightarrow$	7 725	131	108,8	59,8	128,7
3CaO $\rightarrow$ $+ \text{P}_2\text{O}_5$ $\rightarrow$ $= \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ безв.	159 500	310	949,4	514,5	1 123,2
$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ $\rightarrow$ $+ \text{nCaO}$ $\rightarrow$ $= \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{nCaO}$ безв.	1 200	—	19,4	—	8,5
3MnO $\rightarrow$ $+ \text{P}_2\text{O}_5$ $\rightarrow$ $= \text{Mn}_3\text{P}_2\text{O}_8$ $\rightarrow$	87 500	355	410,8	246,5	616,2

1 На 1 килограмм кремния.

Углеродороды.

Реакции	Тепловой эффект в ккал		
	На 1 моль	На 1 м ³	На 1 кг
$C \text{ аморфн.} + 2H_2 = CH_4$	20 870	—	—
$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O \text{ пар}$	192 400	8 589	12 025
$2C_2 \text{ аморфн.} + H_2 = C_2H_2$	52 040	—	—
$C_2H_2 + O_2 = 2CO_2 + H_2O \text{ пар}$	305 160	13 628	11 737

Б. Формулы для теплоемкостей некоторых твердых тел¹

(Извлеч. из табл. М. А. Павлова, «Ж. Р. М. О.», 1912 г. № 4.)

I. Теплоемкость аморфного углерода (данные Кунце):

$$C_0^t = -0,0498 + 0,97,14 \cdot 10^{-4} t - 0,7823 \cdot 10^{-6} t^2 + 0,2236 \cdot 10^{-8} t^3 \quad (t \text{ от } 435^\circ \text{ до } 1400^\circ),$$

$$C_0^t = 0,304 + 0,6 \cdot 10^{-4} t \quad (t > 1000^\circ).$$

II. Теплоемкость железа (Pionchon):

$$C_0^t = 0,11 + 0,25 \cdot 10^{-4} t + 0,54 \cdot 10^{-7} t^2 \quad (\text{до } 800^\circ).$$

Выше указанного предела температур и до точки плавления изменение средней теплоемкости железа, вследствие испытываемых им различных превращений, не укладывается в определенную формулу, и потому приходится пользоваться таблицами опытных данных (табл. С).

Теплоемкость жидкого железа можно принять постоянной и равной 0,20.

III. Теплоемкость чугуна (Бястрём):

$$C_0^t = 0,12768 + 0,31 \cdot 10^{-4} t + 0,41 \cdot 10^{-7} t^2 \quad (\text{до } 400^\circ).$$

Дальше теплоемкость чугуна быстро возрастает и в интервале $650-800^\circ$ подвергается резким изменениям (таблица С опытных данных). От 800° до точки плавления средняя теплоемкость чугуна может быть принята постоянной и равной 0,18 и теплоемкость жидкого чугуна постоянной и равной 0,25.

IV. Теплоемкость мягкой стали или литого железа может быть принимаема равной теплоемкости железа; теплоемкость стали, содержащей в среднем 0,5% С и 0,5–1% Мп, нужно считать на 0,002 более теплоемкости чистого железа. Теплоемкость более твердой стали определяется расчетом по I и II. Таким путем получена например средняя теплоемкость чугуна для $t > 800^\circ$.

V. Теплоемкость Fe_3O_4 (Бэк):

$$C_0^t = 0,159 + 0,8 \cdot 10^{-4} t \quad (\text{до } 800^\circ).$$

VI. Теплоемкость Fe_2O_3 (Ричардс):

$$C_0^t = 0,1456 + 0,188 \cdot 10^{-4} t.$$

¹ Необходимо указать на пользование этими формулами только для определения средних теплоемкостей. При определении теплоемкости при какой-либо определенной температуре, (в зависимости от вида формулы для средней теплоемкости) пользуются другими формулами, а именно:

$$\text{если } C_0^t = a + bt, \text{ то } C_t = a + 2bt;$$

$$> C_0^t = a + bt + ct^2, \text{ то } C_t = a + 2bt + 3ct^2 \text{ и т. д.}$$

(См., напр., расчет стр. 24.)

УП. Теплоемкость кислых железных и марганцовистых шлаков

$$C'_0 = 0,165 + 0,00006 t.$$

VIII. Теплоемкость известково-глиноземистых (домеп) шлаков:

$$C'_0 = 0,185 + 0,000075 t.$$

IX. Теплоемкость шлаков мартеновского производства:

$$C'_0 = 0,175 + 0,000075 t.$$

Теплоемкость шамотового кирпича:

$$C'_0 = 0,185 + 0,000075 t.$$

XI. Теплоемкость извести, для которой нет в литературе определенных данных, для высоких температур может быть приблизительно принята равной теплоемкости основного шлака по IX.

В. Таблица теплоемкостей некоторых твердых тел

(По приведенным выше формулам и опытным данным.)

t°	Средняя теплоемкость C'_0 в ккал на 1 кг.					
	Углерода аморфн.	Железа твердого	Чугуна твердого	Кислых же- лез. шлаков	Мартенов- ских шлаков	Кирпича шамота.
350	—	0,126	0,133	0,186	0,201	0,211
400	—	0,129	0,135	0,189	0,205	0,215
450	—	0,132	0,138	0,192	0,209	0,219
500	0,268	0,136	0,143	0,195	0,212	0,222
550	0,285	0,140	0,147	0,198	0,216	0,226
600	0,300	0,142	0,150	0,201	0,220	0,230
650	0,313	0,146	0,154	0,204	0,224	0,234
700	0,324	0,159	0,167	0,207	0,227	0,237
750	0,333	0,168	0,176	0,210	0,231	0,241
800	0,341	0,170	0,179	0,213	0,235	0,245
850	0,348	0,170	0,179	0,216	0,239	0,249
900	0,354	0,170	0,179	0,219	0,242	0,252
950	0,359	0,169	0,179	0,222	0,246	0,256
1 000	0,363	0,168	0,178	0,225	0,250	0,260
1 050	0,367	0,167	0,177	0,228	0,254	0,264
1 100	0,370	0,166	0,176	0,231	0,257	0,267
1 150	0,373	0,167	0,177	0,234	0,261	0,271
1 200	0,376	0,167	0,178	0,237	0,265	0,275
1 250	0,379	0,167	—	0,240	0,269	0,279
1 300	0,382	0,166	—	0,243	0,272	0,282
1 350	0,385	0,166	—	0,246	0,276	0,286
1 400	0,388	0,167	—	0,249	0,280	0,290
1 450	0,391	0,167	—	0,252	0,284	0,294
1 500	0,394	0,167	—	0,255	0,287	0,297
1 550	0,397	—	—	0,258	0,291	0,301
1 600	0,400	—	—	0,261	0,295	0,304
1 650	0,403	—	—	0,264	0,298	0,308
1 700	0,406	—	—	0,267	0,302	0,312

Г. Таблица количества тепла, необходимого для нагревания грамм-молекулярного объема газа при постоянном давлении от 0° до t°.

Таблица вычислена по формулам Маттьаса Пьера (Mathias Pier) и Ле-Шателье (H. Le-Chatelier)¹⁾ для средних молекулярных теплоемкостей (в малых калориях) при постоянном давлении — $(MC_p)_0^t$:

- для $H_2, N_2, CO \dots MC_p^t = 6,685 + 0,45 \cdot 10^{-5} t$;
 $O_2 \dots \dots \dots = 6,895 + 0,45 \cdot 10^{-5} t$;
 $H_2O \dots \dots \dots = 8,050 + 0,50 \cdot 10^{-5} t + 0,2 \cdot 10^{-8} t^2$;
 $CO_2, SO_2 \dots \dots \dots = 8,785 + 3,3 \cdot 10^{-5} t - 0,95 \cdot 10^{-8} t^2 + 0,1 \cdot 10^{-11} t^3$;
 $CH_4 \dots \dots \dots = 9,780 + 6,0 \cdot 10^{-5} t$;
 воздуха $\dots \dots \dots = 6,727 + 0,45 \cdot 10^{-5} t$.

t°	Количество тепла в 1 грамм-мол объеме $(MC_p)_0^t$ в больших калориях					
	CO, H_2, N_2	O_2	H_2O	CO_2, SO_2	CH_4	Воздух
100	0,67	0,69	0,81	0,91	1,04	0,68
200	1,36	1,39	1,63	1,89	2,20	1,36
300	2,05	2,11	2,46	2,93	3,47	2,06
400	2,75	2,83	3,31	4,01	4,8	2,76
500	3,46	3,55	4,16	5,14	6,39	3,48
600	4,17	4,29	5,04	6,31	8,08	4,20
700	4,90	5,04	5,93	7,52	9,79	4,93
800	5,64	5,80	6,84	8,76	11,66	5,67
900	6,38	6,56	7,78	10,03	13,66	6,42
1000	7,14	7,34	8,76	11,32	15,78	7,18
1100	7,90	8,12	9,75	12,63	18,02	7,94
1200	8,67	8,91	10,80	13,96	20,38	8,72
1300	9,45	9,71	11,88	15,28	—	9,51
1400	10,24	10,52	13,02	16,60	—	10,30
1500	11,04	11,34	14,21	17,94	—	11,10
1600	11,85	12,17	15,47	19,27	—	11,92
1700	12,67	13,01	16,80	20,64	—	12,74
1800	13,49	13,85	18,21	22,01	—	13,57
1900	14,33	14,71	19,71	23,39	—	14,41
2000	15,17	15,57	21,30	24,77	—	15,25
2100	16,02	16,44	23,00	26,15	—	16,11
2200	16,89	17,33	24,82	27,53	—	16,98
2300	17,76	18,22	26,76	28,90	—	17,85
2400	18,64	19,12	28,84	30,28	—	18,74
2500	19,53	20,03	31,06	31,65	—	19,63
3000	24,105	24,705	44,85	38,505	—	24,23

¹⁾ H. Le-Chatelier. «Compt. Rend.», 93 (1881—II), 1014; M. Pier. «Zeit. f. Elektrochem.», 1909, 538.

Д. Таблица количеств тепла, необходимого для нагревания одного килограмма материала от 0° до t°

t°	Количество тепла в 1 килограмме (C ₀ ^t · t) в больших калориях					
	Углерода аморф- ного	Железа твердого	Чугуна твердого	Кислых железн. шлаков	Мартенов- ских пла- ков	Кирпича шамот- ного
350	—	44,10	46,55	65,10	70,35	73,85
400	—	51,60	54,00	75,60	82,00	86,00
450	—	59,40	62,10	86,40	94,05	98,55
500	134,00	68,00	71,50	97,50	106,00	111,00
550	156,75	77,00	80,85	108,90	118,80	124,30
600	180,00	85,20	90,00	120,60	132,00	138,00
650	203,45	94,90	100,10	132,60	145,60	152,10
700	226,80	111,30	116,90	144,90	158,90	165,90
750	249,75	126,00	132,00	157,50	173,25	180,75
800	272,80	136,00	143,20	170,40	188,00	196,00
850	295,80	144,50	152,15	183,60	203,15	211,65
900	318,60	153,00	161,10	197,10	217,80	226,80
950	341,05	160,55	170,05	210,90	233,70	242,20
1 000	363,00	168,00	178,00	225,00	250,00	260,00
1 050	385,35	175,35	185,85	239,40	266,70	277,20
1 100	407,00	182,60	193,60 ²	254,10	282,70	293,70
1 150	428,95	192,05	203,55 ²	269,10	300,15	311,65
1 200	451,20	200,40	213,60 ²	284,40 ²	318,00 ²	330,00
1 250	473,75	208,75	—	300,00 ²	336,25 ²	348,75
1 300	496,60	215,80	—	315,90 ²	353,60 ²	366,60
1 350	519,75	224,10	—	332,10 ²	372,60 ²	386,10
1 400	543,20	233,80	—	348,60 ²	392,00 ²	406,00
1 450	566,95	242,15	—	365,40 ²	411,80 ²	426,30
1 500	591,00	250,50 ¹	—	382,50 ²	430,50 ²	445,50
1 550	615,35	—	—	399,90 ²	451,05 ²	466,55
1 600	640,00	—	—	417,60 ²	472,00 ²	486,40
1 650	664,95	—	—	435,60 ²	491,70 ²	508,20
1 700	690,20	—	—	453,90 ²	513,40 ²	530,40

Примечания:

¹ Дальше следует добавить скрытую теплоту плавления железа, равную 68 кал на 1 кг.

² Следует добавить скрытую теплоту плавления чугуна, равную:

для белого чугуна 33 кал
 » серого » 23 »
 в среднем 28 кал на 1 кг.

³ Следует добавить скрытую теплоту плавления шлака, которую можно принимать в среднем равной 50 кал на 1 кг.

Приложение II.

ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС БЕССЕМЕРОВСКОГО КОНВЕРТОРА.
Задание.

	C	Si	Mn
Состав чугуна	3,90	1,20	2,30
Состав стали (приблизит.)	0,10	0,00	0,15

	FeO	MnO	Прочие состав- ные части
Состав шлака	21,00%	34,00%	45,00%

Состав газов (объемный).

В р е м я	CO ₂	O ₂	CO	N ₂
Начало	—	14,0%	—	86,0%
1 » 45 сек	3,2%	8,8 »	—	88,0 »
4 » 23 »	9,0 »	2,0 »	3,6%	85,4 »
6 » 08 »	5,2 »	0,8 »	13,8 »	80,2 »
8 » 45 »	2,2 »	— »	22,0 »	75,8 »
11 » 53 »	1,0 »	— »	25,8 »	73,2 »
14 » 00 »	1,8 »	0,4 »	28,0 »	69,8 »
16 » 08 »	1,8 »	0,8 »	27,4 »	70,0 »
19 » 00 »	2,0 »	0,2 »	25,4 »	72,4 »
27 » 45 »	2,2 »	—	18,2 »	79,6 »

Подсчет теплового баланса бессемеровского конвертора имеет целью выяснение роли отдельных факторов в тепловом хозяйстве реторты.

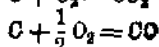
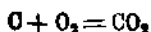
Но так как количество тепла зависит от количества составных частей ванны, то подсчет теплового баланса возможен лишь по установлении материального баланса веществ, участвующих в ходе процесса.

Материальный баланс

Распределение кислорода между газами и ванной.

Прежде всего приходится решить вопрос, какие количества выгоревшего углерода сторежи в угольную кислоту и окись углерода. Это возможно в том случае, когда известно процентное распределение подведенного в течение всей операции кислорода. Распределение кислорода находится на основании состава газов, выделяющихся во время продувки из горла конвертора. В самом деле, в каждый данный момент в реторту поступает воздух, азот которого падает и переходит в газы. Так как отношение кислорода к азоту в воздухе постоянно и равно 0,266 по объему и 0,304 по весу, то по данному анализом количеству азота в газах легко определяется относительное количество подведенного с ним кислорода.

По количеству кислорода определяются относительные количества того же газа, пошедшие на образование CO_2 , CO и оставшегося свободным; при этом нужно иметь в виду, что согласно реакциям



объем получающейся CO_2 равен, а объем получающейся CO вдвое больше объема пошедшего на образование каждого из этих газов кислорода.

Таким образом например для третьей пробы, в 4 м 23 сек от начала операции, распределение вычисляется следующим образом.

Воздух приносит кислорода

$$85,4 \cdot 0,266 = 22,72$$

$$\text{O}_{\text{CO}_2} = \frac{9,0 \cdot 100}{22,72} = 39,61\%$$

$$\text{O}_{\text{CO}} = \frac{3,6 \cdot 100}{2 \cdot 22,72} = 7,92\%$$

$$\text{O}_{\text{O}_2} = \frac{2,0 \cdot 100}{22,72} = 8,80\%$$

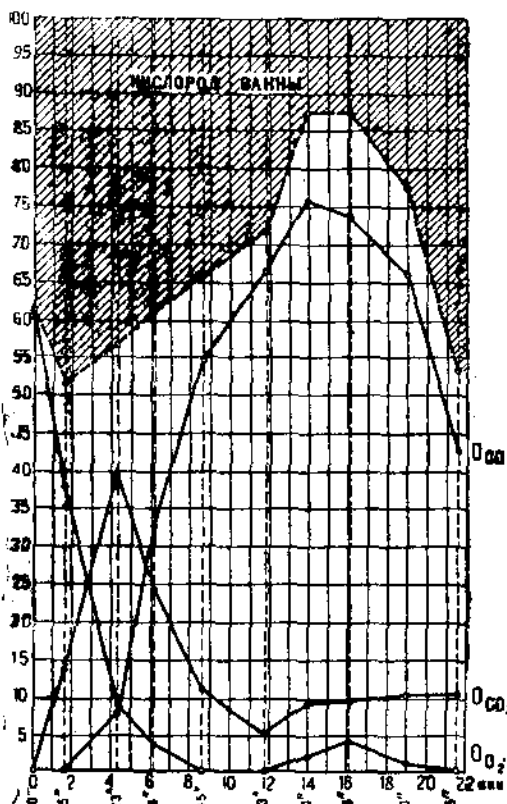
Остатное процентное количество кислорода осталось в ванне и потрачено на образование легчайших окислов кремния, железа и пр.

$$\text{O в ванну} = 100 - (7,92 + 39,61 + 8,80) = 43,7\%$$

Совершенно аналогичным образом ведется расчет и в том случае, когда состав газов дается в весовых процентах.

В качестве примера можно привести следующий расчет: состав газов:

CO_2	.. 12,62%	весовых
CO	.. 4,97%	>
O_2	.. 0,66%	>
N_2	.. 81,75%	>



Фиг. 173. Диаграмма распределения кислорода.

$$\text{O}_2 = 81,75 \cdot 0,304 = 24,85$$

$$\text{O}_{\text{CO}_2} = \frac{12,62 \cdot 32 \cdot 100}{44 \cdot 24,85} = 36,94\%$$

$$\text{O}_{\text{CO}} = \frac{4,97 \cdot 16 \cdot 100}{28 \cdot 24,85} = 11,43\%$$

$$\text{O}_{\text{O}_2} = \frac{0,66 \cdot 100}{24,85} = 2,66\%$$

$$\text{O в ванну} = 100 - (36,94 + 11,43 + 2,66) = 48,97\%.$$

Подобным образом и получаются следующая таблица и диаграмма (фиг. 173), дающие распределение кислорода в течение всей операции.

Время	О воздуха	О _{CO}		О _O		О _{CO}		О в ванну
	на 100 ч. газа	в 100 ч. газа	%	в 100 ч. газа	%	в 100 ч. газа	%	%
Начало	22,88	—	—	14,0	61,20	—	—	38,80
1 » 45 сек	23,41	3,2	13,67	8,8	37,59	—	—	48,74
4 » 23 »	22,72	9,0	39,61	2,0	8,0	1,8	7,92	43,67
6 » 08 »	21,33	5,2	24,38	0,8	3,75	6,9	32,35	36,52
8 » 45 »	20,16	2,2	10,91	—	—	11,0	54,56	34,53
11 » 53 »	19,47	1,0	5,14	—	—	12,9	66,26	28,60
14 » 00 »	18,57	1,8	9,69	0,4	2,15	14,0	75,39	12,77
16 » 08 »	18,62	1,8	9,67	0,8	4,30	13,7	73,58	12,45
19 » 00 »	19,26	2,0	10,38	0,2	1,04	12,7	65,93	22,63
21 » 45 »	21,47	2,2	10,39	—	—	9,1	42,99	46,62

Для нахождения распределения кислорода за всю операцию приходится найти среднюю ординату каждой кривой этой диаграммы. Простейшим представляется следующий способ: основание делится на части соответственно с числом минут — в данном случае 22 — и в середине каждой восстанавливается перпендикуляр, длина которого определяется; далее все ординаты каждой кривой суммируются и делятся на их число — в данном случае на 22.

При расчете распределения кислорода в отдельные моменты может оказаться, что сумма O_{CO} , O_{CO} и O_O получается больше 100%, и что таким образом количество кислорода, помещенного в ванну, равняется отрицательной величине. Такой случай вполне возможен и показывает, что в соответствующий момент горение углерода идет настолько энергично, что восстанавливаются окислы шлака; при этом конечно кислорода в газах оказывается больше, чем в подведенном воздухе.

Сумма ординат O_{CO} :

$$4,0 + 12,0 + 22,0 + 31,0 + 38,0 + 30,8 + 23,2 + 18,0 + 13,0 + 9,0 + 8,8 + 6,0 + 6,4 + 8,5 + 9,5 + 9,5 + 9,8 + 10,0 + 10,3 + 10,4 + 10,4 + 10,4 = 311.$$

Сумма ординат O_O :

$$55,0 + 40,0 + 29,0 + 18,0 + 8,5 + 6,0 + 3,5 + 2,5 + 1,2 + 0,1 + 0,0 + 0,0 + 0,8 + 1,9 + 2,9 + 4,0 + 4,0 + 3,2 + 1,6 + 1,0 + 0,5 + 0,1 = 183,8.$$

Сумма ординат O_{CO} :

$$0,0 + 0,0 + 2,5 + 5,3 + 10,0 + 23,5 + 35,0 + 43,0 + 54,0 + 57,0 + 62,0 + 65,0 + 68,0 + 73,0 + 75,0 + 74,0 + 73,0 + 70,0 + 67,0 + 62,0 + 53,0 + 45,0 = 1017,3$$

Отсюда

$$O_{CO} = \frac{311}{22} \approx 14\%$$

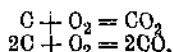
$$O_O = \frac{183,8}{22} \approx 8\%$$

$$O_{CO} = \frac{1017,3}{22} \approx 46\%$$

$$O \text{ в ванну} = 100 - (14 + 8 + 46) = 32\%$$

При определении количеств углерода, створевших в угольную кислоту и окисел углерода, нужно принять во внимание, что одно и то же количество кислорода при

горении углерода сжигает в окись углерода вдвое большее количество углерода, чем в угольную кислоту, как это показывают уравнения:



Отсюда непосредственно следует, что если количество кислорода окиси углерода равно a , а кислорода угольной кислоты равно b , то отношение количества углерода первого газа к количеству углерода второго равно $\frac{2a}{b}$.

Применительно к данному случаю:

$$\frac{\text{C}_{\text{CO}_2}}{\text{C}_{\text{CO}}} = \frac{14}{2 \cdot 46},$$

или

$$\frac{\text{C}_{\text{CO}_2}}{\text{C}_{\text{CO}_2} + \text{C}_{\text{CO}}} = \frac{\text{C}_{\text{CO}_2}}{\text{угар углерода}} = \frac{14}{14 + (2 \times 46)}.$$

Количество выгоревшего на 100 кг чугуна углерода равно

$$3,90 - 0,10 \cdot 0,9 = 3,81 \text{ кг}.$$

откуда

$$\begin{aligned} \text{C}_{\text{CO}_2} &= 3,81 \cdot \frac{14}{14 + (2 \cdot 46)} = 0,503 \text{ кг}, \\ \text{C}_{\text{CO}} &= 3,81 - 0,503 = 3,307 \text{ кг на 100 кг чугуна}. \end{aligned}$$

Определение количества воздуха.

Количество подведенного в течение операции воздуха определяется на основании распределения кислорода за всю операцию и количества углерода, сгоревшего в CO_2 или CO . На 100 кг чугуна

$$\text{O}_{\text{CO}_2} = 0,503 \frac{32}{12} = 1,341 \text{ кг},$$

но так как O_{CO_2} составляет 14% всего кислорода воздуха, то

$$\text{O}_2 = 1,341 : 0,14 = 9,570 \text{ кг}.$$

Так как весовое отношение азота к кислороду в воздухе равно 3,292, то

$$\text{N}_2 = 9,570 \cdot 3,292 = 31,504 \text{ кг}.$$

Следовательно воздуха было подведено, на 100 кг чугуна,

$$9,570 + 31,504 = 41,074 \text{ кг}.$$

Определение количества набойки, перешедшей в шлак.

При бессемеровании всегда переходят в шлак некоторое количество футеровки конвертора. Для определения этого количества необходимо определить, с одной стороны, вес всего полученного шлака, а с другой стороны, — количества примесей чугуна, переходящих при окислении их в шлак, т. е. вес продуктов шлакования самого чугуна.

Общий вес шлака определяется по угару марганца чугуна и по процентному содержанию его в шлаке.

Угар марганца

$$2,30 - 0,15 \cdot 0,9 = 2,160 \text{ кг}.$$

Вес MnO в шлаке, приходящемся на 100 кг чугуна,

$$2,16 \frac{71}{55} = 2,788 \text{ кг}.$$

¹ Считаем на 100 кг чугуна; 3,90 — содержание углерода в чугуне, 0,10 — содержание углерода в стали и 0,9 — средний выход стали из 1 ч. чугуна.

Вес шлака

$$\frac{x}{2,788} = \frac{100}{34,00} \quad x = \frac{278,8}{34} = 8,200\%$$

Вес FeO в шлаке

$$8,200 \cdot 0,21 = 1,722 \text{ кг.}$$

Вес SiO₂ в шлаке (угар Si равен 1,2 кг на 100 кг чугуна):

$$1,2 \left(\frac{60}{28} \right) = 2,571 \text{ кг.}$$

Все количество шлака из шлакующихся составных частей чугуна

SiO ₂		2,571 кг
MnO		2,788 »
FeO		1,722 »
		Σ = 7,081 кг

Количество шлакующейся набойки на 100 кг чугуна

$$8,200 - 7,081 = 1,119 \text{ кг.}$$

Таким образом количество поступающих в конвертор и участвующих в реакциях веществ, на 100 кг чугуна определены.

Теперь определим количество продуктов операции, которыми являются сталь, шлак, дым, состоящий из Fe₂O₃, и газы.

Определение веса дыма Fe₂O₃.

Для определения выхода стали необходимо знать количество железа, перешедшего в дым в виде Fe₂O₃.

Количество это находится по разности между кислородом, пошедшим в ванну за все время передела, и количеством его, перешедшим в шлак,
В ванну кислорода пошло

$$9,570 - 0,32 = 9,062 \text{ кг.}$$

Для окисления шлакующегося кремния кислорода пошло

$$1,200 \frac{32}{28} = 1,371 \text{ кг.}$$

Для окисления шлакующегося марганца кислорода пошло

$$2,788 - 2,160 = 0,628 \text{ кг.}$$

Для окисления шлакующегося железа, окисляемого до FeO, кислорода пошло

$$1,722 \frac{16}{72} = 0,382 \text{ кг.}$$

При этом окислилось до FeO железа

$$1,722 \frac{56}{72} = 1,339 \text{ кг.}$$

Всего кислорода в шлак пошло:

для окисления Si		1,371 кг
» » Mn		0,628 »
» » Fe		0,382 »
		Σ = 2,381 кг

В дым на образование Fe₂O₃ пошло кислорода

$$9,062 - 2,381 = 6,681 \text{ кг.}$$

Это количество окислено железом до Fe_2O_3

$$0,681 \cdot \frac{112}{48} = 1,589 \text{ кг.}$$

и Fe_2O_3 получилось

$$1,589 + 0,681 = 2,270 \text{ кг.}$$

Выход стали.

Выход стали определяется по угару чугуна.

Угар чугуна:

Si	1,200	кг
Mn	2,160	»
Fe''	1,339	»
Fe'''	1,589	»
C	3,810	»
Σ	10,098	»

Выход стали:

$$100 - 10,098 = 89,902 \text{ кг.}$$

Определение количества газов.

CO_2	0,603 + 1,341	= 1,944	кг
CO	3,307 · $\frac{28}{12}$	= 7,716	»
N_2	31,504	»	
O_2	0,758	»	1
Σ	41,822	кг	

Материальный баланс.

Приход:	Чугун	100,000	кг
	Воздух	41,074	»
	Набойка	1,119	»
	Σ	142,193	кг
Расход:	Сталь	89,902	кг
	Шлак	8,200	»
	Газы	41,822	»
	Дым	2,270	»
	Σ	142,194	кг

Тепловой баланс

Горение составных частей чугуна совершается согласно следующим уравнениям:

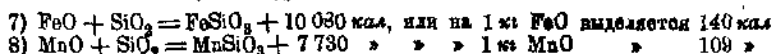
- 1) $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 97\,660 \text{ кал.}$ или на 1 кг C_{CO_2} выделяется 8 137 кал.
- 2) $\text{C} + \text{O} = \text{CO} + 29\,430 \text{ »}$ » » 1 кг C_{CO} » 2 452 »
- 3) $\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 + 196\,420 \text{ »}$ » » 1 кг Si » 7 015 »
- 4) $\text{Mn} + \text{O} = \text{MnO} + 90\,760 \text{ »}$ » » 1 кг Mn » 1 650 »
- 5) $\text{Fe} + \text{O} = \text{FeO} + 66\,703 \text{ »}$ » » 1 кг Fe'' » 1 191 »
- 6) $\text{Fe}_2 + \text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 198\,167 \text{ »}$ » » 1 кг Fe''' » 1 760 »

Получающиеся окислы, реагируя между собой, дают силикатный шлак; образование этого шлака сопровождается некоторым тепловым эффектом, обусловливаемым

1 Вычислено по равенству:

$$9,570 - (1,341 + 7,716 - 3,307 + 3,062) = 0,758 \text{ кг.}$$

теплотой образования силикатов железа и марганца. Теплоты образования силикатов приводятся в нижеследующих уравнениях:



Приход тепла.

Количество тепла, развивающегося в конверторе, складывается из тепла, приносимого чугуном и развиваемого реакциями. К нему можно было бы присоединить тепло, приносимое воздухом, нагревающимся при сжатии в цилиндре воздуходувной машины и при прохождении по воздухопроводу, но зато невозможно учесть то количество тепла, которое поглощается при расширении его в конверторе. Поэтому делается допущение, что теплота воздуха эквивалентна работе расширения.

Запас тепла в чугуне.

Чугун поступающий в конвертор из миксера, в зависимости от принятого на заводе способа работы, бывает нагрет неодинаково. При выборе температуры нагрева его приходится руководствоваться указаниями, которые дают состав газов начала операции. Если в первые моменты операции в газе немного свободного кислорода, то можно принимать эту температуру равной 1250—1300°. Если же операция заканчивается не сразу, т. е. в газе начала операции много свободного кислорода, то это указывает на холодное начало, и тогда температуру чугуна приходится принимать равной 1200—1250°.

Бессемерование малокремнистых чугунов с 0,6—0,7% Si возможно лишь при довольно значительном начальном перегреве чугуна, а потому в этом случае температура чугуна необходимо должна быть 1300—1350° и даже выше.

При определении запаса тепла в чугуне можно пользоваться следующими данными: Средняя теплоемкость 1 кг чугуна от 0° до 1200°, т. е. до температуры плавления, равна 0,18 кал.

Скрытая теплота плавления 1 кг серого чугуна равна 26 кал, белого 33 кал в среднем около 28 кал.

Средняя теплоемкость 1 кг чугуна выше температуры плавления равна 0,25 кал.

Для нашего задания следует принять начальную температуру чугуна не выше 1250°, так как в газе начала операции было до 14% O₂.

Тогда чугун приносит тепла:

$$\begin{aligned} 100 \cdot 0,18 \cdot 1200 &= 21\,600 \text{ кал} \\ 100 \cdot 28 &= 2\,800 \text{ »} \\ 100 \cdot 0,25 \cdot 50 &= 1\,250 \text{ »} \end{aligned}$$

$$\Sigma = 25\,650 \text{ кал.}$$

Количество тепла, выделенного реакциями.

Образование CO ₂	0,503 · 8137 =	4 093 кал
» CO	3,307 · 2452 =	8 109 »
» SiO ₂	1,200 · 7 015 =	8 418 »
» MnO	2,160 · 1 650 =	3 564 »
» FeO	1,339 · 1 191 =	1 595 »
» Fe ₂ O ₃	1,589 · 1 769 =	2 811 »

$$\Sigma = 28\,590 \text{ кал.}$$

Шлакообразование:

$$\begin{aligned} \text{MnO SiO}_2 &2,788 \cdot 109 = 304 \text{ кал} \\ \text{FeO SiO}_2 &1,722 \cdot 140 = 241 \text{ »} \end{aligned}$$

$$\Sigma = 545 \text{ кал.}$$

Расход тепла.

Тепло, полученное в конверторе, расходуется на нагревание стали, шлака, на бойки, дыма, газов и в очень незначительной мере на лучеиспускание.

Запас тепла в стали.

Сталь при нормальном ходе операции нагрета до 1600°; при холодном ходе температура ее падает на 50°, при очень горячем бывает иногда выше 1650°.

Средняя теплоемкость стали до точки плавления равна 0,167 кал на 1 кг, теплоемкость 1 кг жидкой стали равна 0,20 кал, скрытая теплота плавления 68 кал на 1 кг¹.

Таким образом сталь при 1600° уносит тепла:

$$89,902 (0,167 \cdot 1500 + 0,20 \cdot 100 + 68) = 30\,432 \text{ кал.}$$

Запас тепла в шлаке.

Температуру шлака следует принимать равной температуре стали. Средняя теплоемкость шлака бессемеровского конвертора выражается формулой (на 1 кг):

$$C^t = 0,165 + 0,606 \cdot 10^{-5} t$$

Скрытая теплота плавления бессемеровского шлака равна 50 кал на 1 кг. Теплоемкость жидкого шлака, за неимением точных данных, можно считать равной теплоемкости твердого:

$$8,200 \cdot 0,281, 1\,600 = 3\,424 \text{ кал}$$

$$8,200 \cdot 50 = 410 \text{ »}$$

$$\Sigma = 3\,834 \text{ кал}$$

Запас тепла в газах.

Так как газы выделяются во все время операций, то температура их меняется непрерывно от температуры чугуна до температуры стали в момент окончания продувки. Температура ванны повышается преимущественно в первый период, и потому в качестве средней температуры газов нужно принимать температуру более близкую к конечной температуре операции.

Примем температуру газов в 1500°.

Запас тепла в 1 кг газа в больших калориях, нагретом от 0° до t , приводится в следующей таблице:

Температура	H ₂	N ₂ , CO	O ₂	H ₂ O	CO ₂
1 200	4 335	309,8	278,4	660,0	317,0
1 300	4 725	337,5	303,4	660,0	347,3
1 400	5 120	365,7	328,8	723,3	377,3
1 500	5 520	394,3	354,4	789,5	407,7
1 600	5 925	423,2	380,3	859,5	438,0
1 700	6 335	452,5	406,6	933,4	469,1
1 800	6 745	481,8	432,8	1011,7	500,2
1 900	7 165	511,8	459,7	1095,0	531,6
2 000	7 585	541,8	486,6	1183,4	563,0

Запас тепла в газах, нагретых до 1 500°.

$$\text{CO}_2 \dots\dots\dots 1,844 \cdot 407,7 = 752 \text{ кал}$$

$$\text{CO} + \text{N}_2 \dots\dots\dots 39,220 \cdot 394,3 = 15\,464 \text{ »}$$

$$\text{O}_2 \dots\dots\dots 0,758 \cdot 354,4 = 269 \text{ »}$$

$$\Sigma = 16\,485 \text{ кал.}$$

¹ По данным проф. М. А. Павлова.

Залас тепла в дыме Fe_2O_3 .

Среднюю температуру дыма можно считать равной средней температуре газов или несколько выше, так как железо горит в окислительном режиме в конце операции.

Средняя теплоемкость $1 \text{ кг } \text{Fe}_2\text{O}_3$ в больших калориях, согласно проф. Ричардсу (Richards), выражается формулой:

$$C_o' = 0,1456 + 0,000188 t.$$

Формула эта дает, по видимому, несколько высокие значения

$$2,270 \cdot 0,43 \cdot 1500 = 1464 \text{ кал.}$$

Нагревание набойки.

При непрерывно следующих одна за другой операциях жидкий чугун наливался в конвертор, нагретый при предыдущем переделе, но набойка его конечно может быть разогрета в различной степени. Во время работы в первую очередь нагревается внутренний ее слой, соприкасающийся с металлом. Толщину этого активного слоя, меняющего свою температуру во время передела, можно считать равной 25 мм. Нагревание этого слоя и сопровождается затратой тепла. В конверторе средней величины на 100 кг чугуна активного слоя набойки приходится 11 — 12 кг. Начальная температура этого слоя в зависимости от условий работы может колебаться от 700° до 1600° .

Допустим, что в данном случае набойка охлаждается до 1000° .

Средняя теплоемкость набойки выражается формулой:

$$C_o' = 0,185 + 0,000075 t \text{ (для } 1 \text{ кг),}$$

т. е. той же, как и для шамотного кирпича.

Нагревание набойки от 1000 до 1600° требует тепла:

$$11,1 (C_o^{1600} \cdot 1600 - C_o^{1000} \cdot 1000) = 11,1 (0,305 \cdot 1600 - 0,260 \cdot 1000) = 11,1 (488 - 260) = 11,1 \cdot 228 = 2531 \text{ кал.}$$

Тепловой баланс.

Приход тепла:

Теплота чугуна	25 650 кал.	46,82%
» реакция	28 590 »	52,19 »
» плазмообразования	545 »	0,99 »
$\Sigma = 54785 \text{ кал.}$		100,00%

Расход тепла:

Залас тепла в стали	30 432 кал.	55,55%
» » » плаке	3 834 »	7,00 »
» » » газак	16 485 »	30,09 »
» » » дыме	1 464 »	2,67 »
Нагрив. набойки	2 531 »	4,62 »
54746 кал.		99,93%
$54785 - 54746 =$	39	0,07%
54785 кал.		100,00%

Получившийся небольшой избыток тепла отнесем на лучеиспускание конвертора.

Примечание для руководителя упражнениями студентов.

Если приход тепла значительно превышает его расход, то это будет обозначать, что следует применить охлаждение плавки путем заброски железного скрапа или

компов, иначе операция пройдет слишком горячо. Количество холодного металла, которое следует ввести, определится делением избытка тепла на количество тепла, заключающееся в одном килограмме стали, нагретой до температуры конца операции.

В обратном случае, т. е. при недостатке тепла, вывод тот, что мы приняли недостаточно химически или физически горячий чугун; в этом случае необходимо повысить температуру вливаемого чугуна.

Приложение III.

РАСЧЕТ ШИХТЫ МАРТЕНОВСКОЙ ПЛАВКИ¹

Расчет шихты мартеновской плавки сводится к определению количества руды, необходимой для выгорания примесей чугуна, количества известняка, вносящего известь для флюсования, и получающихся при окислении составных частей чугуна кислот: кремневой и фосфорной.

Определение количества руды сводится к определению того количества кислорода, который надо доставить вanne за вычетом кислорода, доставляемого газами в период расплавления и кипения.

Количество флюса определяется тем, что кремневая и вся фосфорная кислоты должны быть нацело сфлюсованы до $(\text{CaO})_2 \text{SiO}_2$ и $(\text{CaO})_4 \text{P}_2\text{O}_5$.

При определении количества руды необходимо иметь в виду, что часть окиси железа восстанавливается в печи до металлического железа, часть же восстанавливается лишь до закиси железа, переходящей в шлак. Конечно в шлаке часть закиси железа получается за счет окисления металла шихты, но с точки зрения материального баланса безразлично, считать ли, что окисляется железо шихты или руда восстанавливается до закиси железа. Так как сумма металлических окислов в шлаке обычно колеблется от 20 до 25% (статистически сказать, — это количество обуславливается термическими условиями плавки), то, задаваясь процентным содержанием этих окислов в шлаке, нетрудно определить и количество руды.

Алгебраически задача эта сводится к решению двух уравнений с двумя неизвестными, причем одним неизвестным является количество руды, восстанавливающейся до железа, а вторым неизвестным — количество руды, восстанавливающейся до закиси. Первое уравнение получается приравниванием количества кислорода, необходимого для флюсования, количеству кислорода, доставляемого рудой; второе уравнение получается приравниванием веса закиси железа и закиси марганца шлака — 20 — 25% веса шлака.

Задание

Скрап-процесс на твердой завалке.

	% веса шихты	C	Si	Mn	S	P
Чугун	60	4,00	1,03	1,20	0,07	0,50
Скрап	40	0,20	0,10	0,60	0,05	0,05
Ферромарганец	0,5	7,00	0,50	80,00	0,05	0,05
Ферросилиций	0,1	1,50	10,00	1,00	0,05	0,05
Сталь (приблизительно)		0,10	0,00	0,40	0,05	0,05

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	H ₂ O	CO ₂
Руда	6,50	1,00	0,20	0,10	90,70	1,50	—
Известняк	5,50	0,10	52,50	0,10	—	1,00	41,80

¹ Расчет проф. В. В. Старка, как пример расчета шихты для студентов Политехнического института.

Расчет шихты

Определение количества кислорода, необходимого для выгорания примесей металлической шихты.

100,6 кг металлической шихты вносят примесей (в кг):

		C	Si	Mn	S	P
Чугун	60	2,4000	0,6200	0,7200	0,0420	0,3000
Скrap	40	0,0800	0,0400	0,2400	0,0200	0,0200
FeMn	0,5	0,0350	0,0025	0,4000	0,0003	0,0003
FeSi	0,1	0,0015	0,0100	0,0010	0,0001	0,0001
Σ —	100,6	2,5165	0,6725	1,3610	0,0624	0,3204

Если принять, что приблизительный выход стали равен 100 кг, то в ней остается в кг:

C	Si	Mn	S	P
0,1000	0,0000	0,4000	0,0500	0,0500

и выгорает в кг:

C	2,5165 — 0,1000 = 2,4165
Si	0,6725 — 0,0000 = 0,6725
Mn	1,3610 — 0,4000 = 0,9610
S	0,0624 — 0,0500 = 0,0124
P	0,3204 — 0,0500 = 0,2704

Кислорода (в кг) для выгорания этих количеств примесей нужно:

для выгорания C	2,4165 · $\frac{16}{12}$ = 3,2220
» » Si	0,6725 · $\frac{32}{28}$ = 0,7686
» » Mn	$\left[0,9610 - 0,0124 \cdot \frac{55}{32} \right] \frac{16}{55} =$ $= 0,9610 \cdot \frac{16}{55} - 0,0124 \cdot \frac{16}{32} =$ $= 0,2796 - 0,0062 = 0,2734$
» » P	0,2704 · $\frac{80}{62}$ = 0,3489
Σ	4,6129

¹ Предполагается, что выгорающая из стали сера соединяется с марганцем в MnS, реагирующий затем с известью по уравнению:



Определение количества кислорода, которое должна доставить руда.

Если проплавляемые материалы загружаются в печь в твердом состоянии, то во время периода расплавления большая часть примесей выгорает за счет кислорода пламени. Если же чугун поступает в печь в жидком состоянии, то почти весь кислород, необходимый ванне, за вычетом небольшого количества, поглощаемого поверхностью ванны из газов, вводится с помощью руды (рудный процесс на жидком чугуне). В настоящем расчете предполагается, что 70% всего необходимого кислорода получается ванной именно в период расплавления; остальные 30% заимствуются ванной в период кипения:

$$\begin{aligned} 4,6129 \cdot 0,70 &= 3,2290 \text{ м} \\ 4,6129 - 3,2290 &= 1,3839 \text{ м}. \end{aligned}$$

Поверхность ванны поглощает при кипении из газов от 0,15 до 0,60% кислорода в час. Примем в настоящем расчете поглотельную способность 0,336% O_2 в час или 0,1 м на 1 м² поверхности ванны в минуту; тогда при кипении 90 минут ванна поглотит из газов кислорода:

$$0,056 \cdot 90 \cdot 0,1 = 0,5040 \text{ м}.$$

Следовательно руда должна внести

$$1,3839 - 0,5040 = 0,8799 \text{ м}.$$

Составление 1-го уравнения.

1 м руды, восстанавливаясь до железа, освобождает кислорода

$$0,9070 \frac{48}{160} = 0,2721 \text{ м}.$$

1 м руды, восстанавливаясь до закиси железа, освобождает кислорода

$$0,9070 \frac{16}{160} = 0,0907 \text{ м}.$$

Если обозначить через x — количество руды (в м), восстанавливающейся до металла, и через y количество руды, восстанавливающейся до закиси железа, то количество уступаемого рудой кислорода равно:

$$0,2721 x + 0,0907 y.$$

Следовательно 1-е уравнение получается:

$$0,2721 x + 0,0907 y = 0,8799,$$

или

$$0,2721 x + 0,0907 y - 0,8799 = 0. \quad (1)$$

Флюсованная способность 1 м известняка.

$$0,5250 - 0,0450 \frac{112}{60} z = 0,5250 - 0,0340 = 0,4410 \text{ м } CaO.$$

¹ Поверхность ванны, соответствующая 100 м металла (проф. Павлов, «Ж. Р. М. О.», 1910).

² Количество CaO , идущее на флюсование SiO_2 известняка.

Количество флюса, необходимое для флюсования окисленных примесей металлической шихты и растворившейся в шлаке набойки пода и свода.

Металлическая шихта дает

$$\begin{aligned}\text{SiO}_2 & \dots\dots\dots 0,6725 \frac{60}{28} = 1,4411 \text{ кг} \\ \text{P}_2\text{O}_5 & \dots\dots\dots 0,2704 \frac{142}{62} = 0,6193 \text{ »} \\ \text{MnO} & \dots\dots\dots 0,9610 \frac{71}{55} = 1,2406 \text{ »}\end{aligned}$$

Набойка (3,5% веса шихты) дает:

$$\begin{array}{ll}\text{SiO}_2 - 3,5\% & \text{SiO}_2 \dots\dots\dots 0,0350 \cdot 3,5 = 0,1225 \text{ кг} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 - 2,5\% & \text{Al}_2\text{O}_3 \dots\dots\dots 0,0250 \cdot 3,5 = 0,0875 \text{ »} \\ \text{CaO} - 58,0\% & \text{CaO} \dots\dots\dots 0,5800 \cdot 3,5 = 2,0300 \text{ »} \\ \text{MgO} - 36,0\% & \text{MgO} \dots\dots\dots 0,3600 \cdot 3,5 = 1,2600 \text{ »}\end{array}$$

Свод (0,2% веса шихты) дает

$$\text{SiO}_2 \dots\dots\dots 0,2000$$

Всего переходит в шлак из металлической шихты, свода и пода:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MnO	P ₂ O ₅	S	MnO
Из металлической шихты . . .	1,4411	—	—	—	0,6193	0,0124	1,2406
» металлического пода . . .	0,1225	0,0875	2,0300	1,2600	—	—	—
» » свода . . .	0,2000	—	—	—	—	—	—
Σ =	1,7636	0,0875	2,0300	1,2600	0,6193	0,0124	1,2406

Чтобы сфлюсовать эти примеси нужно известно:

$$\begin{aligned}\text{для SiO}_2 & \dots\dots\dots 1,7636 \frac{112}{60} = 3,2921 \text{ кг CaO} \\ \text{» P}_2\text{O}_5 & \dots\dots\dots 0,6193 \frac{224}{112} = 0,9769 \text{ »} \\ \text{» S} & \dots\dots\dots 0,0124 \frac{56}{32} = 0,0217 \text{ »} \\ \hline \Sigma & = 4,2907 \text{ кг CaO}^1\end{aligned}$$

Имеется 2,0300 кг CaO.

Нужно добавить:

$$\begin{aligned}4,2907 - 2,0300 & = 2,2607 \text{ кг CaO;} \\ \text{известняка нужно} & \frac{2,2607}{0,4410} = 5,1263 \text{ кг.}\end{aligned}$$

¹ Считаем, что Al₂O₃, MgO и MnO в шлаке не связаны.

Количество флюса, необходимого для флюсования 1 кг руды.

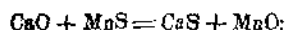
$$0.0550 \frac{112}{60} = 0,1213 \text{ кг CaO}$$

имеется	0,0020 »	
нужно добавить	0,1193 кг CaO	
флюса известняку нужно	0,1193	
	0,4410	= 0,2705 кг.

Определение веса шлака.

SiO ₂			
Металлическ. шихта, под и свод	1,7636		
флюс для шихты 5,1263 · 0,0450 =	0,2307		
» » руды 0,270 · 0,0450 (x + y) =		0,0122 x + 0,0122 y	
руда 0,0650 (x + y) =		0,0650 x + 0,0650 y	
	1,9943 + 0,0772 x + 0,0772 y		
Al ₂ O ₃			
Металлическ. шихта, свод и под	0,0875		
флюс для шихты 5,1263 · 0,0010 =	0,0051		
» » руды 0,2705 · 0,0010 (x + y) =		0,0003 x + 0,0003 y	
руда 0,0100 (x + y) =		0,0100 x + 0,0100 y	
	0,0926 + 0,0103 x + 0,0103 y		
CaO			
Мет. шихта, свод и под	2,0300		
флюс для шихты 5,1263 · 0,5250 =	2,6513		
» » руды 0,2705 · 0,5250 (x + y) =		0,1420 x + 0,1420 y	
руда 0,0020 (x + y) =		0,0020 x + 0,0020 y	
	4,7213 + 0,1440 x + 0,1440 y		
MgO			
Мет. шихта, свод и под	1,2600		
флюс для шихты 5,1263 · 0,0010 =	0,0051		
» » руды 0,2705 · 0,0010 (x + y) =		0,0003 x + 0,0003 y	
руда 0,0010 (x + y) =		0,0010 x + 0,0010 y	
	1,2651 + 0,0013 x + 0,0013 y		
P ₂ O ₅	0,6193		
S	0,0124 · $\frac{1}{2}$ =	0,0062	
FeO	(0,3070 - 0,0907) y =		0,8163 y
MnO	1,2406		
Σ всего шлака 9,9394 + 0,2328 x + 1,0491 y			

¹ Так как вся сера соединена в шлаке с кальцием в CaS, то вес шлака приходится уменьшать на эквивалентное ей количество кислорода по уравнению:



один атом кислорода эквивалентен одному атому серы, а так как атомный вес серы вдвое больше атомного веса кислорода, то нужно к шлаку прибавить лишь половину веса серы.

Составление 2-го уравнения.

Вес ($\text{FeO} + \text{MnO}$) в шлаке можно принять равным 20% веса всего шлака

$$1,2406 + 0,8163y = 0,2(9,9394 + 0,2328x + 1,0491y) \\ 0,0466x - 0,6065y + 0,7473 = 0. \quad (2)$$

Решение системы уравнений.

$$0,0466x - 0,6065y + 0,7473 = 0 \quad (2) \\ 0,2721x + 0,907y - 0,8799 = 0, \quad (1)$$

$$466x - 6065y + 7473 = 0 \\ 2721x + 907y - 8799 = 0.$$

откуда

$$x = 2,7525$$

$$x = 1,4436.$$

Количество руды в шихте.

$$2,7525 + 1,4436 = 4,1961 \text{ кг.}$$

Количество флюса в шихте.

$$5,1263 + 0,2705 \times 4,1961 = 6,2613 \text{ кг.}$$

Выход стали.

Угар

C	2,4165 кг
Si	0,6725 »
Mn	0,9610 »
S	0,0124 »
P	0,2704 »

$$\Sigma = 4,3328 \text{ кг.}$$

$$100,6 - 4,3328 = 96,2672 \text{ кг.}$$

Пригар

$$2,7525 \cdot 0,9070 \cdot \frac{112}{160} = 1,7475 \text{ кг.}$$

Выход стали

$$96,2672 + 1,7475 = 98,0147 \text{ кг.}$$

Вес и состав шлака.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	P_2O_5	S	FeO	MnO	H_2O	CO_2
Металлич. шихта	1,4411	—	—	—	0,6193	0,0124	—	1,2406	—	—
Пригар	0,1225	0,0875	2,0300	1,2600	—	—	—	—	—	—
Свод	0,2000	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Руда (4,1961 кг)	0,2727	0,0420	0,0084	0,0042	—	—	1,1784	—	0,0629	—
Известн. (6,2613 кг)	0,2818	0,0063	3,2872	0,0063	—	—	—	—	0,0626	2,6172
$\Sigma =$	2,3181	0,1358	5,3256	1,2705	0,6193	0,0124	1,1784	1,2406	0,1255	2,6172

$$- 0,0217$$

$$5,3039$$

Так как сера в шлаке соединена в CaS , то из состава шлака нужно вычесть $0,0124 \times \frac{56}{82} = 0,0217$ кг CaO , и вместо серы добавить $0,0124 \cdot \frac{72}{82} = 0,0279$ кг CaS .

SiO_2	2,3181 кг	19,17%
Al_2O_3	0,1358 »	1,12%
CaO	5,3039 »	43,85%
MgO	1,2705 »	10,51%
P_2O_5	0,6193 »	5,12%
CaS	0,0279 »	0,23%
FeO	1,1784 »	9,74%
MnO	1,2406 »	10,26%
$\Sigma = 12,0945$ кг		100,00%

Проверка веса шлака.

$$9,9394 + 0,2328 \cdot 2,7525 + 1,0491 \cdot 1,4436 = 12,0495 \text{ кг}$$

Материальный баланс ванны.

Поступило

чугуна	100,6000 кг
руды	4,1961 »
известняка	6,2613 »
набойки пода	3,5000 »
» свода	0,2000 »

Кислорода из продуктов горения во время расплав.
» » » » кипения

$$\Sigma = 118,4904 \text{ кг}$$

Получено:

стали	98,0147 кг
шлака	12,0945 »
CO	$3,2220 + 2,4165 = 5,6385$ »
H_2O	0,1255 »
CO_2	2,6172 »

$$\Sigma = 118,4904 \text{ кг}$$

Приложение IV

РАСЧЕТ¹ ШИХТЫ МАРТЕНОВСКОЙ ПЛАВКИ, ВЕДОМОЙ ПО СПОСОБУ ЗАВОДА «НОЕСХ» В ДОРТМУНДЕ.

Этот способ, уже описанный на стр. 251, заключается в следующем. Плавка ведется в качающейся печи Вельмана, хотя с некоторыми неудобствами ее можно вести и в неподвижной печи. Когда плавка поспела, то на поверхность ванны забрасывается холодная известь. Шлак густеет, и тогда металл выпускается в ковш без шлака, который весь остается на поду мартеновской печи. Затем делается завалка нужного количества руды, и вливается домарный чугун. Ванна кипит; когда кипение затихает, шлак спускают: в печи Вельмана—наклонением печи, в неподвижной печи—выпуском в ковш, как в заводе Ноевсх. Наконец в ванну загружается скрап, нужное по расчету количество известняка² и руды, и плавка кончается, как обыкновенно. Перед выпуском прибавляют в шлак опять холодную известь для следующей плавки.

Таким образом шлак первого периода заключает в себе SiO_2 и P_2O_5 , получающиеся при окислении всего кремния и почти всего фосфора чугуна. Шлак этот может содержать $\Sigma (\text{P}_2\text{O}_5, \text{SiO}_2)$ до 34%, ибо дефосфоризация металла конца первого

¹ Расчет сделан инж. М. Е. Пильник, студ. Н. Лобановым и К. Оленевым.

² В заводе Union работают на CaO ; эта работа выгодна в термическом отношении, но непрята для рабочих.

периода не должна быть полной. При такой кислотности шлака, даже при не очень богатых фосфором чугунах, можно получить шлак, содержащий более 14% P_2O_5 , т. е. пригодный для удобрения. Расчет шлакты ведется так.

Задача 1.

Задаемся составом металла конца 1-го периода. Тогда, имея этот начальный металл, скрап и требуемый металл конца плавки, мы рассчитаем шихту 2-го периода как обыкновенной мартеновской плавки. Мы найдем, какое количество руды и известняка нужно добавить во 2-й период, чтобы получить чистый металл, и состав и количество шлака конца всей операции.

Задача 2

Определивши состав и количество шлака 2-го периода, который полностью поступает в шихту первого периода, мы засчитываем его в состав будущего шлака, так же, как вводим обыкновенно набойку пода.

Кроме того задаемся предельной, с какой возможно работать в основных печах, кислотностью шлака [$\Sigma (SiO_2, P_2O_5) \approx 34\%$], чтобы обогатить шлак насколько возможно фосфорной кислотой.

Теперь, имея заданные: начальный чугун и металл конца 1-го периода, мы сможем рассчитать и шихту 1-го периода, т. е. найти нужное количество добавки руды и флюса во время 1-го периода, и тот богатый шлак, который будет иметь ценность как удобрение.

Приводимый пример расчета выяснит нам те выгоды, которые дает работа по методу завода Union, а именно:

- 1) получение из сравнительно бедных фосфором чугунов шлака, годного для удобрения (с содержанием P_2O_5 не менее 14%);
- 2) экономия в расходе известняка;
- 3) уменьшение угара железа;
- 4) наконец использование конечного шлака 2-го периода как уже готового раствора ускоряет реакцию воздействия руды на чугун и облегчает его дефосфоризацию, а следовательно ускоряет плавку.

Задание.

	Состав шихты	C	Si	Mn	S	P
Чугун	—	3,95	0,50	0,51	—	1,21
Металл 1-го периода	85%	1,95	—	0,15	—	0,12
Скрап	15%	0,08	—	0,45	—	0,04
FeMn	0,55%	7,00	0,45	80,20	0,05	0,01
FeSi	0,02%	1,40	12,42	1,17	0,025	0,06
Металл конца операции	—	0,09	—	0,47	—	0,03

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	FeO	MnO	P_2O_5	H_2O	CO_2
Руда (магн. жел.)	4,28	2,73	1,80	0,98	74,58	12,86	1,86	0,09	0,82	—
Известняк.	6,70	0,48	54,37	0,25	—	—	0,53	—	0,97	42,70

Расчет шихты 2-го периода.

1. Количество O_2 , необходимое для выгорания примесей металлической ванны.

Всего вносит шихта:

	C	Si	Mn	S	P
85 кг металла 1-го пер.	1,657	—	0,127	—	0,102
15 кг скрапа	0,012	—	0,068	—	0,006
0,55 кг FeMn	0,039	0,002	0,441	0,0003	0,0001
0,02 кг FeSi	0,0003	0,002	0,0003	—	0,00001
100,57 кг	1,708	0,004	0,636	0,0003	0,108

Приблизительный выход металла принимаем в 100 кг.

Выгорит примесей:

$$\begin{aligned}
 C & \dots\dots\dots 1,708 - 0,090 = 1,618 \text{ кг} \\
 Si & \dots\dots\dots 0,004 > \\
 Mn & \dots\dots\dots 0,636 - 0,470 = 0,166 > \\
 S & \dots\dots\dots 0,0003 > \\
 P & \dots\dots\dots 0,108 - 0,030 = 0,078 >
 \end{aligned}$$

$$\Sigma = 1,866 \text{ кг}$$

Необходимо для выгорания этого количества примесей кислорода:

$$\begin{aligned}
 \text{для выгорания C} & \dots\dots\dots 1,618 \frac{16}{12} = 2,157 \text{ кг} \\
 \text{» » Si} & \dots\dots\dots 0,004 \frac{32}{28} = 0,005 > \\
 \text{» » Mn} & \dots\dots\dots (0,166 - 0,0003) \frac{55}{32} \frac{16}{55} = 0,048 > \\
 \text{» » P} & \dots\dots\dots 0,078 \frac{80}{62} = 0,101 >
 \end{aligned}$$

$$\Sigma = 2,311 \text{ кг}$$

Предполагаемая продолжительность кипячения ванны во 2-й период 3 часа.

Поглотительную способность ванны примем $0,1 \text{ кг } O_2$ в минуту на 1 м^2 поверхности и поверхность ванны на 100 кг металла — $0,056 \text{ м}^2$.

Ванна поглотит кислорода

$$180 \cdot 0,056 \cdot 0,1 = 1,008 \text{ кг.}$$

Таким образом руда должна внести

$$2,311 - 1,008 = 1,303 \text{ кг } O_2.$$

Составление 1-го уравнения.

1 кг заданной руды, восстанавливаясь до Fe, выделяет O_2

$$0,7458 \frac{48}{160} + 0,1286 \frac{16}{71} = 0,252 \text{ кг.}$$

1 кг этой же руды, восстанавливаясь до FeO, выделяет O_2

$$0,7458 \frac{16}{160} = 0,076 \text{ кг.}$$

Первое уравнение будет:

$$0,252x + 0,075y - 1,303 = 0, \quad (1)$$

где x — количество руды, восстанавливающейся до железа, и
 y — количество руды, восстанавливающееся до закиси железа.

Флюсующая способность известняка

$$0,5437 - 0,007 \frac{112}{60} = 0,531 \text{ кг CaO.}$$

Количество флюса, необходимое для флюсования примесей металлической шихты и растворившейся набойки пода и свода.

Шихта дает:

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2 & \dots\dots\dots 0,004 \frac{60}{28} = 0,009 \text{ кг} \\ \text{MnO} & \dots\dots\dots 0,166 \frac{71}{55} = 0,214 \text{ »} \\ \text{P}_2\text{O}_5 & \dots\dots\dots 0,078 \frac{142}{62} = 0,179 \text{ »} \\ \text{S} & \dots\dots\dots 0,0003 \text{ »} \end{aligned}$$

Набойка пода (0,5%) дает

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2 & \dots\dots\dots 0,035 \cdot 0,5 = 0,0175 \text{ кг} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 & \dots\dots\dots 0,025 \cdot 0,5 = 0,0125 \text{ »} \\ \text{CaO} & \dots\dots\dots 0,580 \cdot 0,5 = 0,2900 \text{ »} \\ \text{MgO} & \dots\dots\dots 0,360 \cdot 0,5 = 0,1800 \text{ »} \end{aligned}$$

Свод (0,15%) дает

$$\text{SiO}_2 \dots\dots\dots 0,1500 \text{ кг}$$

Итого переходящих

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	S	MnO
Из металлич. шихты	0,009	—	—	—	0,179	0,0003	0,214
» пода	0,017	0,012	0,290	0,180	—	—	—
» свода	0,150	—	—	—	—	—	—
$\Sigma =$	0,176	0,012	0,290	0,180	0,179	0,0003	0,214

Чтобы сфлюсовать эти примеси, требуется CaO:

$$\begin{aligned} \text{для SiO}_2 & \dots\dots\dots 0,176 \frac{112}{60} = 0,329 \text{ кг} \\ \text{» P}_2\text{O}_5 & \dots\dots\dots 0,179 \frac{224}{142} = 0,282 \text{ »} \\ \text{» S} & \dots\dots\dots 0,0003 \frac{56}{32} = 0,001 \text{ »} \end{aligned}$$

$$\Sigma = 0,612 \text{ кг}$$

$$\text{Имеется} \dots\dots 0,290 \text{ »}$$

$$\text{Нужно добавить} \dots\dots 0,322 \text{ кг.}$$

Для этого необходимо флюса

$$\frac{0,322}{0,531} = 0,606 \text{ кг.}$$

Количество флюса, необходимое для флюсования 1 кг руды

$$\text{для } \text{SiO}_2 \dots \dots \dots 0,0428 \frac{112}{80} = 0,080 \text{ кг CaO}$$

$$\text{» } \text{P}_2\text{O}_5 \dots \dots \dots 0,0009 \frac{224}{142} = 0,001 \text{ » }$$

$$\Sigma = 0,081 \text{ кг CaO.}$$

$$\text{Имеется } \dots \dots 0,018 \text{ » }$$

Нужно добавить . . . 0,063 кг CaO.
Для этого необходимо флюса

$$\frac{0,063}{0,531} = 0,119 \text{ кг}$$

Определение веса шлака.

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2 \dots \dots 1) \text{ из метал. шихты, пода и свода} \dots \dots \dots 0,176 \text{ кг} \\ 2) \text{ » флюса для метал. шихты} \dots \dots \dots 0,606 \cdot 0,0070 = 0,004 \text{ кг} \\ 3) \text{ » » руды} \dots \dots \dots 0,119 \cdot 0,0070 (x+y) = 0,0008 (x+y) \text{ кг} \\ 4) \text{ » руды} \dots \dots \dots 0,0428 (x+y) \text{ кг} \end{aligned}$$

$$\Sigma = 0,180 + 0,0436 (x+y) \text{ кг}$$

$$\begin{aligned} \text{Al}_2\text{O}_3 \dots \dots 1) \text{ из пода} \dots \dots \dots 0,012 \text{ кг} \\ 2) \text{ » флюса для метал. шихты} \dots \dots \dots 0,606 \cdot 0,0048 = 0,003 \text{ кг} \\ 3) \text{ » » руды} \dots \dots \dots 0,119 \cdot 0,0048 (x+y) = 0,0006 (x+y) \text{ кг} \\ 4) \text{ » руды} \dots \dots \dots 0,0273 (x+y) \text{ кг} \end{aligned}$$

$$\Sigma = 0,015 + 0,0279 (x+y) \text{ кг}$$

$$\begin{aligned} \text{CaO} \dots \dots 1) \text{ из пода} \dots \dots \dots 0,290 \text{ кг} \\ 2) \text{ » флюса для метал. шихты} \dots \dots \dots 0,606 \cdot 0,5437 = 0,329 \text{ кг} \\ 3) \text{ » » руды} \dots \dots \dots 0,119 \cdot 0,5437 (x+y) = 0,0647 (x+y) \text{ кг} \\ 4) \text{ » руды} \dots \dots \dots 0,0180 (x+y) \text{ кг} \end{aligned}$$

$$\Sigma = 0,619 + 0,0827 (x+y) \text{ кг}$$

$$\begin{aligned} \text{MgO} \dots \dots 1) \text{ из пода} \dots \dots \dots 0,180 \text{ кг} \\ 2) \text{ » флюса для метал. шихты} \dots \dots \dots 0,606 \cdot 0,0025 = 0,002 \text{ кг} \\ 3) \text{ » » руды} \dots \dots \dots 0,119 \cdot 0,0025 (x+y) = 0,0003 (x+y) \text{ кг} \\ 4) \text{ » руды} \dots \dots \dots 0,0098 (x+y) \text{ кг} \end{aligned}$$

$$\Sigma = 0,182 + 0,0101 (x+y) \text{ кг}$$

$$\begin{aligned} \text{P}_2\text{O}_5 \dots \dots 1) \text{ из метал. шихты} \dots \dots \dots 0,179 \text{ кг} \\ 2) \text{ » руды} \dots \dots \dots 0,0009 (x+y) \text{ кг} \end{aligned}$$

$$\Sigma = 0,179 + 0,0009 (x+y) \text{ кг}$$

$$\begin{aligned} \text{FeO} \dots \dots 1) \text{ из руды} \dots \dots \dots (0,7458 - 0,07458) y = 0,6712 y \text{ кг} \\ 2) \text{ » »} \dots \dots \dots 0,1286 y \text{ кг} \end{aligned}$$

$$\Sigma = 0,7998 y \text{ кг}$$

$$\begin{aligned} \text{MnO} \dots \dots 1) \text{ из метал. шихты} \dots \dots \dots 0,214 \text{ кг} \\ 2) \text{ » флюса для метал. шихты} \dots \dots \dots 0,606 \cdot 0,0033 = 0,003 \text{ кг} \\ 3) \text{ » » руды} \dots \dots \dots 0,119 \cdot 0,0058 (x+y) = 0,0006 (x+y) \text{ кг} \\ 4) \text{ » руды} \dots \dots \dots 0,0186 (x+y) \text{ кг} \end{aligned}$$

$$\Sigma = 0,217 + 0,0192 (x+y) \text{ кг}$$

$$\text{Сумма всего шлака} \dots \dots \dots 1,392 + 0,1844 x + 0,9842 y \text{ кг}$$

Составление 2-го уравнения.

Принимаем сумму ($\text{FeO} + \text{MnO}$) в шлаке 2-го периода равной 20%, веса всего шлака, т. е.

$$0,0192x + 0,8190y + 0,2170 = 0,2 (0,1844x + 0,9842y + 1,3929).$$

Второе уравнение будет:

$$0,0177x - 0,6222y + 0,0614 = 0$$

Решение системы уравнений

$$\begin{cases} 0,252x + 0,075y - 1,303 = 0 \\ 0,177x - 0,6222y + 0,614 = 0, \end{cases}$$

откуда

$$\begin{aligned} x &= 5,099 \text{ кг} \\ y &= 0,244 \end{aligned}$$

Всего руды в шихте . . . 5,343 кг

Всего флюса в шихте

$$0,608 + 0,119 \cdot 5,343 = 1,242 \text{ кг}$$

Выход металла.

$$\begin{aligned} \text{Угар} & \dots\dots\dots 1,866 \text{ кг} \\ & 100,570 - 1,866 = 98,704 \end{aligned}$$

$$\text{Пригар } 5,099 \left(0,7458 \cdot \frac{112}{160} + 0,1286 \cdot \frac{56}{72} \right) = 3,172$$

$$\text{Выход металла } 98,704 + 3,172 = 101,876 \text{ кг.}$$

Вес и состав шлака.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	P_2O_5	MnO	FeO	S	H_2O	CO_2
Металлич. шихта . .	0,009	—	—	—	0,179	0,214	—	0,003	—	—
Под . . .	0,017	0,012	0,290	0,180	—	—	—	—	—	—
Свод . . .	0,150	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Руда (5,343 кг).	0,228	0,146	0,098	0,052	0,005	0,099	0,195	—	0,044	—
Известняк (1,244 кг).	0,009	0,008	0,675	0,003	—	0,006	—	—	0,012	0,530
$\Sigma =$	0,413	0,164	1,061	0,235	0,184	0,319	0,195	CaS 0,001	0,056	0,53

SiO_2	0,413 кг	— 16,05%
Al_2O_3	0,164 »	— 6,28%
CaO	1,061 »	— 41,25%
MgO	0,235 »	— 9,18%
P_2O_5	0,184 »	— 7,15%
MnO	0,319 »	— 12,40%
FeO	0,195 »	— 7,58%
CaS	0,001 »	— 0,04%

Всего шлака . . 2,572 кг — 99,98%

Проверка веса шлака:

$$1,392 + 0,1844 \cdot 5,099 + 0,9842 \cdot 0,244 = 2,572 \text{ кг.}$$

Материальный баланс вагны 2-го периода.

Поступило

Металла 1-го периода	100,570 кг
Руды	5,348 »
Известняка	1,242 »
Набойки пода	0,500 »
Свода	0,150 »
Кислорода во время кипячения	1,008 »

Σ = 108,813 кг

Получено

Стали	101,876 кг
Шлака	2,572 »
CO	1,618 + 2,157 = 3,775 »
H ₂ O	0,056 »
CO ₂	0,530 »

Σ = 108,809 кг

Расчет шихты 1-го периода.

Количество кислорода, необходимого для выгорания примесей металлической шихты.

100,00 кг чугуна вносят

C	3,95 кг
Si	0,50 »
Mn	0,51 »
P	1,21 »

012260

Принимаем выход металла в конце 1-го периода приблизительно равным 105 кг, тогда в нем останется:

C	1,95 - 1,05 = 2,0475 кг
Mn	0,15 - 1,05 = 0,1575 »
P	0,12 - 1,05 = 0,1260 »

Выгорит

C	3,9500 - 2,0475 = 1,9025 кг
Si	0,5000 »
Mn	0,5100 - 0,1575 = 0,3525 »
P	1,2100 - 0,1260 = 1,0840 »

3,869 кг.

Для выгорания этого количества примесей необходимо кислорода:

для выгорания C	1,9025	$\frac{16}{12} = 2,537$ кг
» » Si	0,5000	$\frac{32}{28} = 0,571$ »
» » Mn	0,3525	$\frac{16}{55} = 0,103$ »
» » P	1,0840	$\frac{80}{62} = 1,399$ »

Σ = 4,610 кг O₂

Предполагаемая продолжительность 1-го периода 2 ч. 20 м., т. е. 140 мин. Ванной поглотится

$$140 \cdot 0,056 \cdot 0,1 = 0,784 \text{ кг O}_2$$

Следовательно руда должна доставить

$$4,610 - 0,784 = 3,826 \text{ кг O}_2$$

Составление 1-го уравнения.

1 кг заданной руды, восстанавливаясь до Fe, выделяет кислорода (по предыдущему) 0,252 кг O_2 .
 1 кг этой руды, восстанавливаясь до FeO, выделяет кислорода (по предыдущему) 0,075 кг O_2 .

Первое уравнение будет:

$$0,252x + 0,075y - 3,826 = 0,$$

(1)

где x — количество руды, восстанавливаемой до Fe, и
 y — количество руды, восстанавливаемой до FeO.

Определение веса шлака.

Металлическая шихта вносит

SiO_2 0,5000 $\frac{60}{28} = 1,071$ кг
 MnO 0,3525 $\frac{71}{55} = 0,455$ »
 P_2O_5 1,0840 $\frac{142}{62} = 2,483$ »

Набойка пода (3,0%) вносит

SiO_2 0,035 · 3,0 = 0,105 кг
 Al_2O_3 0,025 · 3,0 = 0,075 »
 CaO 0,580 · 3,0 = 1,740 »
 MgO 0,360 · 3,0 = 1,080 »

Своя (0,05%) вносит

SiO_2 0,050 кг.

Шлак 2-го периода вносит:

Всего получилось шлака 2-го периода в расчете на 85 кг металла 1-го периода 2,572 кг. В шихте 1-го периода мы задаемся выходом металла в 105 кг на 100 кг загружаемого чугуна. Значит в шихту 1-го периода войдет шлака 2-го периода

$$2,572 \frac{105}{85} = 3,177 \text{ кг.}$$

Итого входит

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	P_2O_5	CaS	MnO	FeO
Из металлич. шихты . .	1,071	—	—	—	2,483	—	0,455	—
» шлака 2-го периода (3,177 кг)	0,510	0,203	1,311	0,290	0,227	0,001	0,394	0,241
» пода	0,105	0,075	1,740	1,080	—	—	—	—
» свода	0,050	—	—	—	—	—	—	—
$\Sigma =$	1,736	0,278	3,051	1,370	2,710	0,001	0,849	0,241

Обозначим количество вводимого в шихту известняка через x , — тогда в шлаке будет всего:

SiO_2 1) Из метал. шихты, шлака 2-го
 пер. и пр. 1,736 кг
 2) из флюса 0,0070 кг
 3) » руды 0,0428 ($x + y$) кг
 $\Sigma = 1,736 + 0,0428 (x + y) + 0,0070 \text{ кг}$

05-5910

Al_2O_3 . . .	1) из шлака 1-го периода и пода.	0,278 кг	
	2) » флюса		0,0048 з кг
	3) » руды	0,0273 (x + y) кг	
		$\Sigma = 0,278 + 0,0273(x + y) + 0,0048 з кг.$	
CaO	1) из шлака 2-го периода и пода.	3,051 кг	
	2) » флюса		0,5437 з кг
	3) » руды	0,0180 (x + y) кг	
		$\Sigma = 3,051 + 0,0180(x + y) + 0,5437 з кг.$	
MgO	1) из шлака 2-го периода и пода.	1,370 кг	
	2) » флюса		0,0025 з кг
	3) » руды	0,0098 (x + y) кг	
		$\Sigma = 1,370 + 0,0098(x + y) + 0,0025 з кг.$	
P_2O_5	1) из мет. шихты и шлака 2-го пер.	2,710 кг	
	2) » руды	0,0009 (x + y) кг	
		$\Sigma = 2,710 + 0,0009 (x + y) кг.$	
GaS		0,001 кг	
FeO	1) из шлака 2-го периода . .	0,241	
	2) » руды	(0,7458 - 0,97458) y = 0,6712 y кг	
	3) »	0,1286 y кг	
		$\Sigma = 0,241 + 0,7998 y кг.$	
MnO	1) из мет. шихты и шлака 2-го пер.	0,849 кг	
	2) » флюса		0,0053 з кг
	3) » руды	0,0186 (x + y) кг	
		$\Sigma = 0,849 + 0,0186(x + y) + 0,0053 з кг$	

Общий вес шлака . . . $\Sigma = 10,236 + 0,1174 x + 0,9172 y + 0,5633 з кг.$

Составление 2-го и 3-го уравнений.

По заданию сумма ($SiO_2 + P_2O_5$) должна быть равна 34% веса всего шлака. Кроме того задаемся, что сумма ($FeO + MnO$), по условиям плавки, должна составлять 08,5% веса всего шлака.

Отсюда вытекают следующие уравнения:

$$\begin{array}{l} SiO_2 . . . 1,736 + 0,0428 (x + y) + 0,0070 z \\ P_2O_5 . . . 2,710 + 0,0009 (x + y) \\ \hline 4,446 + 0,0437 (x + y) + 0,0070 z \end{array}$$

$$4,446 + 0,0437 x + y + 0,0070 z = 0,34 [10,236 + 0,1174 x + 0,9172 y + 0,5633 z].$$

$$38 x - 2681 y - 1845 z + 9660 = 0. \quad (2)$$

$$\begin{array}{l} FeO 0,241 + 0,7998 y \\ MnO 0,849 + 0,0186 y + 0,0186 x + 0,0053 z \\ \hline 1,090 + 0,0186 x + 0,8184 y + 0,0053 z \end{array}$$

$$1,090 + 0,0186 x + 0,8184 y + 0,0053 z = 0,085 [10,236 + 0,1174 x + 0,9172 y + 0,5633 z],$$

$$86,7 x + 7404 y - 426 z + 2200 = 0, \quad (3)$$

Решение системы уравнений.

$$\begin{cases} 2520x + 750y - 38260 = 0 & (1) \\ 38x - 2681x - 1845z + 9660 = 0 & (2) \\ 86x + 7404y - 426z + 2200 = 0 & (3) \end{cases}$$

Решая, получаем:

$$\begin{aligned} x &= 15,225 \\ y &= -0,143 \\ z &= 5,757. \end{aligned}$$

Отрицательное значение y — количества руды, восстанавливающейся до закиси железа, показывает, что во время плавки 1-го периода не только не тратится руда в шлак, но еще восстанавливается часть окислов железа из шлака 2-го периода. Количество руды в шихте

$$15,225 - 0,143 = 15,082 \text{ кг.}$$

Количество флюса в шихте

$$z = 5,757 \text{ кг.}$$

Выход металла.

Угар 3,839 кг.

$$100,000 - 3,839 = 96,161 \text{ кг.}$$

$$\text{Пригар } 15,225 \left(0,7458 \frac{112}{160} + 0,1296 \frac{56}{72} \right) = 9,470 \text{ кг.}$$

Итого выход металла

$$96,161 + 9,470 = 105,631 \text{ кг.}$$

Вес и состав шлака.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	CaS	MnO	FeO	H ₂ O	CO ₂
Из метал. шихты . .	1,071	—	—	—	2,483	—	0,455	—	—	—
Из шлака 2-го периода	0,510	0,203	1,311	0,290	0,227	0,001	0,394	0,241	—	—
Из пода . .	0,105	0,075	1,740	1,080	—	—	—	—	—	—
» свода . .	0,050	—	—	—	—	—	—	—	—	—
» руды . . (15,08 кг.)	0,645	0,412	0,271	0,148	0,014	—	0,281	0,114	0,124	—
Из флюса (5,757 кг.)	0,040	0,028	3,130	0,014	—	—	0,031	—	0,056	2,458
$\Sigma =$	2,421	0,718	6,452	1,532	2,724	0,001	1,161	0,355	0,180	2,458

SiO ₂	2,421 кг	15,99%
Al ₂ O ₃	0,718 »	4,74%
CaO	6,452 »	42,63%
MgO	1,532 »	10,12%
P ₂ O ₅	2,724 »	18,00%
CaS	0,001 »	0,01%
MnO	1,161 »	7,67%
FeO	0,355 »	0,84%

$$\Sigma = 15,136 \text{ кг}$$

$$100,00\%$$

Проверка веса шлака:

$$10,2360 + 0,1174 \cdot 15,225 - 0,9172 \cdot 0,143 + 0,5633 \cdot 5,757 = 15,135 \text{ кг}$$

Материальный баланс ванны 1-го периода.

Поступило

Чугуна	100,000 кг
Шлака 2-го периода	3,177 »
Руды	15,082 »
Известняка	5,757 »
Набойки пода	3,000 »
Свода	0,050 »
Кислорода во время кипячения	0,784 »
	127,850 кг.

Получено

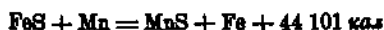
Металла конца 1-го периода	105,631 кг
Шлака	15,136 »
СО	4,439 »
H ₂ O	0,180 »
СО ₂	2,458 »
	127,844 кг.

Приложение V.

РАСЧЕТ ШИХТЫ МИКСЕРА¹.

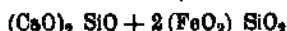
Рафинирование чугуна в миксерах — это новый процесс, который начинает распространяться в заводах и потому заслуживает изучения с двух сторон: 1) правильной его постановки и 2) выгоды.

Главнейшее назначение миксера — выделить серу, а так как реакция



идет с положительным тепловым эффектом, то все процессы в миксере надо вести при возможно более низкой температуре.

Рафинируя чугун за счет руды, можно окислить Si, Mn, и P. Окисление первых двух может идти очень успешно в кислой ванне. Окисление P в кислой ванне невозможно; для окисления его нужно подыскать основной шлак с очень низкой температурой плавления. Работа В. П. Салганикова² дает полную картину возможности. По его опытам шлак состава



плавится при 1150°. Следовательно, имея шлак такого состава в миксере, мы можем рассчитывать на успешное выделение не только Si и Mn, но и P.

Исходя из этих соображений, мы и проведем подсчет шихты миксера.

Задание

	C	Si	Mn	P	S
Начальный доменный чугун	3,80	1,50	0,70	0,60	0,09
Рафинированный в миксере чугун	3,80	0,10	0,40	0,15	0,05

¹ Расчет сделан студентами Н. Е. Лобановым и К. Ф. Оленевым.
² «Ж. Р. М. О.», 1915, ч. I, стр. 328.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	H ₂ O	CO ₂
Руда	6,50	1,00	0,20	0,10	90,70	1,50	—
Известняк	4,50	0,10	52,50	0,10	—	1,00	41,80

Расчет шихты.

Считаем на 100 кг введенного в миксер чугуна и прием выход рафинированного чугуна 100 кг (приблизительно).

Выгорят из чугуна примесей:

Si	1,50 — 0,10 = 1,40 кг
Mn	0,70 — 0,40 = 0,30 »
P	0,60 — 0,15 = 0,45 »
S	0,09 — 0,05 = 0,04 »

$$\Sigma = 2,19 \text{ кг.}$$

Потребуется для выгорания этого количества примесей кислорода:

для выгорания Si	1,40 $\frac{32}{28}$ = 1,600 кг
» » Mn	$(0,30 - 0,01) \frac{55}{32} = 0,067$ »
» » P	0,45 $\frac{80}{62}$ = 0,581 »

$$\Sigma = 2,243 \text{ кг.}$$

Ввиду относительно малой поверхности ванны миксера и богатого окислами железа шлака поглощение ванной кислорода из воздуха должно быть очень мало, и потому им можно в расчете пренебречь; все количество необходимого кислорода должна доставить руда.

Составление 1-го уравнения.

1 кг руды, восстанавливаясь до железа, освобождает кислорода

$$0,907 \frac{48}{160} = 0,272 \text{ кг.}$$

1 кг руды, восстанавливаясь до FeO, освобождает кислорода

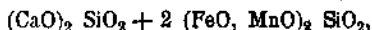
$$0,907 \frac{16}{160} = 0,091 \text{ кг.}$$

Пусть x — количество руды в шихте, восстанавливающееся до железа, а y — количество руды в шихте, восстанавливающееся до закиси железа, тогда

$$0,272 x + 0,091 y = 2,248. \quad (1)$$

Составление 2-го уравнения.

В шлаке нам нужно получить такое распределение кремнезема:



т. е. на 3 SiO₂ должно приходиться 2 CaO или

$$\text{на } 180 \text{ кг SiO}_2 \dots\dots\dots 112 \text{ кг CaO.}$$

¹ Считаем, что убыль серы произошла за счет образования MnS.

Флюсующая способность известняка

$$0,525 - 0,045 \frac{112}{180} = 0,497 \text{ кг CaO.}$$

Чугун вносит

$$\text{SiO}_2 \dots \dots \dots 1,400 \frac{60}{28} = 3,000 \text{ кг}$$

$$\text{MnO} \dots \dots \left(0,30 - 0,04 \frac{55}{32} \right) \frac{71}{55} = 0,298 \text{ »}$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 \dots \dots \dots 0,45 \frac{142}{62} = 1,031 \text{ »}$$

Необходимо известняка для флюсования примесей чугуна

$$\text{SiO}_2 \dots \dots \dots \left(3,000 \frac{112}{180} \right) : 0,497 = 3,756 \text{ кг.}$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 \dots \dots \dots \left(1,034 \frac{224}{142} \right) : 0,497 = 3,272 \text{ »}$$

$$\Sigma = 7,028 \text{ кг}$$

Необходимо известняка для флюсования 1 кг руды;

$$\left(0,065 \frac{112}{180} - 0,002 \right) : 0,497 = 0,076 \text{ кг.}$$

Всего в шихту поступает SiO_2 :

из чугуна $\dots \dots \dots 3,000 \text{ кг}$

« флюса для флюс примесей чугуна $\dots \dots \dots 0,045 \cdot 7,028 = 0,316$

« руды $\dots \dots \dots 0,045 \cdot 0,76 (x+y) = 0,0034 (x+y)$

« руды $\dots \dots \dots 0,065 (x+y)$

$$\Sigma \text{ SiO}_2 = 3,316 + 0,0684 (x+y) \text{ кг.}$$

Всего в шихту поступает FeO и MnO :

из руды поступает $\text{FeO} \dots \dots (0,907 - 0,091) y = 0,816 y \text{ кг}$

« чугуна поступает $\text{MnO} \dots \dots \dots 0,298 \text{ кг}$

Для образования моносиликата закиси железа и марганца $[(\text{FeO}, \text{MnO})_2 \text{SiO}_2]$ потребуется SiO_2

$$0,816 y \frac{60}{144} + 0,298 \frac{60}{142} = (0,340 y + 0,126) \text{ кг}$$

По условию это должно составить $\frac{2}{3}$ всего количества SiO_2 в шлаке, и мы получаем 2-е уравнение;

$$0,340 y + 0,126 = \frac{2}{3} [3,316 + 0,0684 (x+y)]$$

$$- 0,0456 x + 0,2944 y = 2,0850$$

Решая систему уравнений (1 и 2), мы найдем значение x и y :

$$x = 5,607 \text{ кг}$$

$$y = 7,945 \text{ »}$$

Всего руды в шихте $\Sigma = 13,552 \text{ кг}$

Общее количество известняка в шихте

$$7,028 + 0,076 \cdot 13,552 = 8,058 \text{ кг}$$

Выход рафинированного чугуна

Угар $\dots \dots \dots 2,190 \text{ кг}$

$$\text{Пригар} \dots \dots \dots 5,607 \cdot 0,907 \cdot \frac{112}{160} = 3,560 \text{ »}$$

Выход чугуна $100,000 - 2,190 + 3,560 = 101,370 \text{ кг}$

Вес и состав шлака:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	MnS	FeO	MnO	H ₂ O	CO ₂
Чугун (100,000 кг)	3,000	—	—	—	1,031	0,109 ¹	—	0,298	—	—
Руда (13,552 кг)	0,881	0,136	0,027	0,014	—	—	6,483	—	0,203	—
Известняк (8,058 кг)	0,362	0,008	4,231	0,008	—	—	—	—	0,081	3,368
	4,243	0,144	4,258	0,022	1,031	0,109	6,483	0,298	0,284	3,368

Проверка количества SiO₂ в шлаке;

$$3,316 + 0,0684 \cdot 13,552 = 4,243.$$

Состав шлака:

SiO ₂	4,243 кг	25,58%
Al ₂ O ₃	0,144	0,87%
CaO	4,258	25,87%
MgO	0,022	0,13%
P ₂ O ₅	1,031	6,21%
MnS	0,109	0,66%
FeO	6,483	39,03%
MnO	0,298	1,80%
	16,588 кг	100,00%

Материальный баланс.

Поступило

Чугун	100,000 кг
Руды	13,552
Извести	8,758
	$\Sigma = 121,610$ кг

Получено

Чугуна	101,370 кг
Шлака	16,588
H ₂ O	0,284
CO ₂	8,368
	$\Sigma = 121,610$ кг.

В результате приведенного примера расчета пикеты миксера видно, что с одной стороны, происходит большая потеря железа в шлаке (39% FeO), и потому этот шлак следует отправить в доменную печь, но, с другой стороны, металл получается более бедный примесями, и количество шлака в мартеновской печи значительно уменьшится, что сократит время плавки. Наконец в миксере происходит в значительной степени десульфурация металла.

$$1 \quad 0,040 \cdot \frac{87}{82} = 0,109.$$

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Ангит 188
 Альбуминовая бумага 272
 Антракид 186
 Антракид фосфорный 119, 125, 147, 196, 197
 Антрацит 156
 Аппарат Каупера 99, 153
 Аспиратор 268
 Атмосфера восстановительная 16, 162, 164
 — окислительная 96
 Ацетилен 39, 40, 41
- Бессемерование 15, 21, 26, 28—31, 44, 48,
 51, 53, 54, 58, 59, 62, 93, 186, 204
 — американское 55, 56, 65, 75, 76, 97
 — английское 67, 90, 91, 93, 94
 — большое 104, 105
 — малое 76, 104—107, 109—111, 150, 162,
 321
 — немецкое 63, 67, 103, 104
 — непрямое 53, 54
 — прямое 52, 96
 — русское 110, 149
 — о боковом и поверхностным дутьем, см.
Малое бессемерование
 — старо-американское 75, 88, 89, 96, 97
 — шведское 27, 99, 100
 Бессемеровский конвертор 19, 34, 106, 117,
 156, 158
 Бисмилит 22, 67, 73, 75, 109, 118, 119,
 122, 155, 160, 188, 192
 Бисмилит Родонит, см. *Родонит*
 Бованна 83, 352, 355
 Брикеты 224
 — известковые 117, 139
 — из смеси окатыш с гашеной известью
 139
 Бурак 88, 89
- Выгранка 53, 54, 57, 96, 100, 111
 Величина переменная 19
 Вентилятор 54
 «Веткость» железная 155
 Включенно 72
 Воздухоагрегатор Каупера, см. *Аппарат
Каупера*
 Воздухопровод 54
 Волосовина 301, 304, 354, 355
 Вольтова дуга 41
- Восстановитель 34
 Временное сопротивление 320
 Всплеск 35, 43, 64, 68, 74, 112, 115, 123,
 131, 134, 139, 140
 Вьюн 147
 Выбросы 66, 133
 Выгар 316
 Вымерзание избирательное 261
 Выпар 338
- Газ 58
 — генераторный 152, 154
 — нефтяной 176
 Газы печные 151
 Гангстер 31
 Гарпунс 343
 Гематит 154
 Генератор 16, 107, 190
 Глаз-фурмы 108
 Глина огнеупорная 152, 339
 «Голова» 86
 Горелка газовая 55, 100
 Горение 16, 18, 25
 Горюшина, см. *Горло реторты*
 Горло реторты 43, 59, 71, 86, 95, 105, 131,
 144, 145, 147, 322
 Горн тигельный 151
 Горючее 202
 Графит 316, 317, 319, 342, 358
- Давление атмосферное 39
 — гидростатическое 254, 307, 308, 341
 — парциальное 172
 Движение вращательное 108
 Дендриты 245, 281
 Десульфурация 214, 216—218, 220, 244
 Деформация 81
 Дефосфоризация с брикетами 138
 Диаграмма 44, 66, 68, 70, 82, 83, 93, 96,
 99, 101, 103, 109, 110, 112, 240, 266
 — бессемерования 93, 95, 96, 99, 100, 101,
 103, 112
 — выгорания примесей 239
 — — фосфора 120
 — изменения состава газов 110
 — мартевского процесса 193
 — плавкости 203, 261, 264, 267
 — растворимости 214

Диаграмма растворимости FeO , в Fe 44

- сплавов $\text{Fe} + \text{C}$ 44
- температур 122
- томасирования 124, 129, 131, 134, 142
- трехосная 255, 256
- Динас 151, 248
- Динас толченный 193
- Диссоциация 38, 40, 152, 169
- Диффузия 260, 261
- Доломит 117, 224, 237, 249
- Домна, *см.* *Печь доменная*
- Днище 57, 66, 76, 82, 94, 96, 303
- Дутье 58, 67, 71, 72, 95, 104
- боковое 54, 113
- поверхностное 77, 114
- Дым белый 134, 136, 142
- окиси железа 135

„Мелзак“ 358

- Желоб 56, 57, 101, 105, 125, 302, 303
- Железняк бурый 166, 222
- красный 166
- магнитный 74, 166
- хромистый 223, 224
- Железо азотистое 268
- водородистое 268
- кричное 182
- пудлинговое 182
- углеродистое 48, 49

Завалка 71

Завод бессемеровский 52

Задувка 51Закон Вант-Гоффа Ле-Шателье, *см.* *Закон подвижного равновесия*

- массе 25, 34, 108, 136
- подвижного равновесия 37, 41, 49, 105, 122, 128, 140, 147, 149, 183, 204, 261
- равновесия 216

Заливки 301, 304, 307, 33

Заусенцы 307

Зона ликвационная 297, 348, 350, 351, 353, 356, 357

— — осевая *см.* *Ликвация осевая*

Зубило пневматическое 343

Известняк 169, 173, 175

Известь 119, 120, 123, —125, 129, 131, 133, 137, 143, 186, 197

— фосфорно-кислая 119, 160

Изложница 80, 86, 101, 106, 144, 206, 258, 265, 313—318

— Витворта 296

— Субботина 268

Изложня, *см.* *Изложница*

Излом мелкозернистый 137

Искра железная 59

— стальная 59

Истечение металла 356

Камера сжигательная 38

Камфен 272, 275, 276, 281

Каменный уголь 55

Кварц 226

Кирич магнетитовый 117, 164, 248

— — белый 151

— огнеупорный 151, 248, 344

— — обыкновенный *см.* *Кирич огнеупорный*

— фасонный 319

— шамотовый 248

Кислота пикриновая 40

— соляная 161

Кислый процесс 22

Клинок булатный 154

Ковш 43, 55, 57, 65, 66, 73, 82, 101, 104, 106, 146, 147, 184, 203, 213, 214, 244

Кокс 54, 96, 151, 156, 231, 248

Колодец Джерса 274

Колошник 52

Компонент 39

Конвертор бокового дутья 60, 105, 113, 158

— неподвижный Клапп-Гриффита 105

— Робера 76, 107, 106

— Стоутона (Stoughton) 60, 112

— Томаса 120, 158

— Тропенаса 55, 76, 107, 108, 112

Копер Шарли 348

Корка 82, 83, 86

— кристаллическая 286

Коробка воздушная 55, 103

Королек 91, 144

Коэффициент пропорциональности 362

Краснооливец 65, 78, 95

Кривая выгорания 70, 93, 101, 103

— Нобль-Павлина 121

— плавкости, *см.* *Диаграмма плавкости*

— равновесия 44

Кристалл 86, 259, 260, 263, 275, 350, 360

— двупреломляющий 161

— Д. К. Чернова 290

Кристаллы деитридные 275, 276

— железные 145

— призматические 270, 271, 296, 301, 318

— смешанные 86, 89, 258

— столчатые 286, 287

— шестоватые 347, 348, 350, 354

Кристаллизация крупная 360

— первичная 320, 361

Крица 116, 154, 156, 159, 226, 233

— пудлинговая, *см.* *Крица*

Крючка 42, 43, —191

Купание изложниц 316

Лаборатория 162, 249

— заводская 185

— металлографическая 351, 358, 354, 361, 363, 364

— механическая 363

— химическая 363

— пешка 207

Латка 105

Ле

- Литевация 83, 145, 225, 258, 261, 262, 264,
 267, 282, 283, 285, 286
 — ложная 358
 — осевая 346, — 349, 351, 353
 Литник 54, 327, 332, 343
 Локомобиль Вольфа 352
 Ломь железная 54
 Лопата подвесная 227
 Луна 91
 Лученепускание 16, 19, 27, 56, 152, 158,
 286, 287
 Магнезит 199
 Магнит 91
 Магнитоферрит 164, 181
 Макрошлиф 263
 Мартеновец 155
 Мастер 66—68, 70, 81, 201, 202, 330
 — кричный 182
 — мартеновский 156, 191
 — тигельный 191
 — томасовский 133, 222
 — формовочный 339, 342, 343
 Машина воздуходувная 137, 144, 148
 — завалочная 227
 Мейник 106, 206, 263, 321
 Металл бессемеровский 51, 162
 — горелый, см. *Сталь горелая*
 — здоровый, — — — здоровая
 — красномолкий 41, 145
 Металлограф 72
 Металлург 160, 204, 346
 Металлургия 37
 Метан 40
 Метод Е. Гутала 274
 — Касперсона 100
 — Ле-Шателье и Бенедикса 309
 Микроскоп 275
 Микрофотография 151
 Миксер 213, 239, 248
 — без отопления 53, 54, 104, 213
 — с отоплением 53, 214, 215
 Миллбарс 116
 Минеральный вид 42
 Молоко известковое 317
 Моносиликат закиси железа 118, 119
 Моренка 138
 Муфель 145
 Набойка 91, 94
 — основная 117
 Настыль 57
 Натрий 61
 Натяжение внутреннее 310, 358, 359,
 361—363
 — поверхностное 312, 329
 Нейтрализация 143
 Нефть 55
 Нитроглицерин 40
 Обезуглероживание 51, 73
 Область литевационная 260
 Обработка механическая 320, 324
 — термическая 320
 Объемный анализ 123
 Отарки колчеданные 142
 Окалина 26, 42, 145, 227, 248, 252, 343,
 361
 Окисление 19, 22, 23
 Окись магнитная 42, 168
 Операция горячая 22, 73, 75
 — холодная 75
 — Мейера 129, 131
 — Мюллера 70
 — рудная на жидком чугуна 181
 — шведская 48
 Ореол пламени 160
 Отливка 331, 332, 334—337, 339, 343
 — сифонная 283, 291, 304
 — стальная 320, 322, 324—326, 328, 329,
 337, 338, 343
 — чугунная 329
 Очаг 108
 Пар 71, 72, 95, 104
 Пары бурые 35, 131, 134
 — окиси железа 135
 — темнобурые 123
 Парафин 286
 Патент 117
 Передел бессемеровский 150
 — мартеновский 150
 Передувка 135—140, 144, 147
 Периклаз 160, 164, 181, 183
 Период передувки 121
 — экзотермический 114
 — эндотермический 114
 — эруптивный 66
 Песок кварцевый 339, 341
 — огнеупорный 154
 Печь Вельмана 235, 249, 251, 322
 — доменная 16, 31, 33, 52, 53, 57, 102,
 107, 139, 149, 184, 208
 — — коксовая 149
 — древесно-угольная 149
 — качающаяся 251
 — кислая 187
 — мартеновская 46, 149
 — металлургическая 162
 — методическая 291
 — нагревательная 312
 — обжигательная 124
 — отражательная 57, 102, 105, 251,
 316
 — основная 18, 181
 — пламенная 151, 152
 — пудлинговая 115, 116, 119
 — — английская 116
 — сварочная 155
 — Сименса 31, 33, 53, 54, 100, 102, 288
 — — Мартена 150, 152
 — электрическая 34, 178, 179, 199, 219,
 221, 322

- Печь электрическая кислая 46
 — — Натузиуса (Watusius) 147, 149, 208
 — электродная 219
 Пирометр 188, 189
 — Ванны 57, 111, 123
 — оптический 111
 — Фери 57
 Плавильщик 202
 Плавка мартеповская 46, 155—158
 — рудная 181
 — тигельная 199
 Плена 301, 304, 358
 Пленка 81, 88, 106
 Площадка 58
 Побежалость 26, 76
 Под основной 178
 Поддон 289, 290, 304, 310, 314, 318
 Полати 71, 95
 Полировка плавки 190
 Половые шамотовые 199
 Полость реторты 43, 66
 Пресс Витворта 264, 296
 — Гарме (Harmet) 298, 299
 — Илингворта и Робинсона 298
 Прибыль 54, 292, 324, 327, 328, 332
 333, 341
 — теплая 325
 Привод Гука 323
 Пригар 150
 Примесь вредная 43
 Принцип Вант-Гоффа и Ле-Шателье, *см.*
Закон Вант-Гоффа и Ле-Шателье
 — регенерации 153
 Продувка 15, 26, 50
 Продукты горения 17, 51, 55
 — окисление 19
 — реакций 22
 Производство мартеповское 158
 — сварочное 151
 Прокатка 81
 Пространство рабочее 152, 175
 Процесс английский, *см.* *Бессемеровани-*
е английское
 — бессемерования, *см.* *Бессемерование*
 — Бертрам-Тилла 243
 — Бр. Горяиновых 182
 — кислый 226, 239
 — коксования 131
 — кричный 182
 — мартеповский 45, 77
 — мартепования, *см.* *Процесс марте-*
повский
 — металлургический 37
 — немецкий, *см.* *Бессемерование немецкое*
 — Н. Салдинский 67, 207
 — основной на жидком чугуна 237
 — рудный 43, 155, 169, 182, 186, 214, 225
 226, 233, 234, 237, 238, 240, 242
 — Скрап-рудный кислый 232, 233
 — Тальбота 170, 182, 249, 251
 Пузырь белый 228
 Пузырь газовый 82
 — красный 228
 — поверхностный 304
 — сотовый 256, 270, 271, 321, 355
 Пустота усадочная, *см.* *Раковина уса-*
дочная
 Пуцолан 42
 Пушка Норденфельда 353
 Пятно ликвационное 259, 262, 267, 297,
 348, 359
 Равновесие 38, 39, 73, 87
 — подвижное 42, 44, 89
 Разложение обменное 85
 Раковина усадочная 251, 257, 260, 263
 264, 266, 267, 281, 286, 287, 289, 292,
 396, 297, 304, 311, 314, 320, 323—326,
 238, 329, 338, 346, 347, 350, 356, 357
 Раскисление без выдержки *см.* *Раскис-*
ление в ковше
 Раскисление в ковше 203
 Раскислитель 42, 43, 50, 51, 65, 73, 77—80,
 83, 85—87, 89, 135, 174, 189, 203, 204,
 208, 255
 — углеродистый 190, 200
 Раствор 65
 — жидкий 25
 — маточный 81, 89, 258 259, 263, 264,
 266 286, 287
 — пересыщенный 35
 — твердый 261
 Растворимость 34
 Рванина 305, 306
 Реактивы 43
 Реакция восстановления 85, 87, 184, 187
 196, 236
 — вторичная 34 — 37, 44, 46, 50, 59, 183
 Реакции вторичные томасирования 128
 — горения 19, 25, 38, 47, 62, 63, 111, 114,
 151
 — образования силиката закиси железа
 118
 — — силиката 162
 — окисления 16, 23, 45, 105, 163, 238
 — — фосфора 118
 — первичная 25, 35, 50, 122
 — разложения 39, 40, 66, 200
 — раскисления 45, 83, 85, 104, 144, 184,
 201, 202
 — распадаения силикатов 162
 — фришевания, *см.* *Фришевание*
 — экзотермическая 37, 39, 47, 51, 61, 62
 70, 85, 105, 121, 186, 213, 240, 243
 — эндотермическая 37, 39, 66, 73, 89, 105,
 121, 144, 147, 163, 186, 190, 205, 216,
 240, 243
 Регенераторы 152, 153, 166
 Регенерация тепла 152
 Рекалсесценция 308, 309

- Регорта 22—24, 27, 31, 33—35, 44, 47, 50, 52, 55, 56, 58, 59, 63, 66, 75—77, 80, 93—95, 98, 100—102, 104, 105, 118
 — Вессемера 15, 19, 112
 — бочкообразная 57
 — Веддинга 123
 — томасовская 42, 128, 234
 — Тропенаса 54
 Решетка кирпичная 152
 Родонит 188
 Рост стали 265,
 Ртуть 106
 Руда 43, 52, 65, 74, 104, 115, 134, 138, 155, 158, 159, 165, 188, 175, 178, 179, 181, 182, 185
 Руда бакальская 226
 — бесфосфористая 115
 — железная расплавленная 115
 — криворожская 215, 225
 — никопольская 215
 — марганцевая 216, 317
 — уральская 221
 Светловина 263, 264, 359
 Свод 175
 — вогнутый 175, 227
 Силикат 65, 73, 88, 184, 232
 — марганца 129, 141
 Система 35
 — бинарная 203
 — равновесия 39, 41
 Сифон 284, 291, 304, 305
 Скворечник *см. Трещины внутренние*
 Скордовник 57
 Скорость разложения 35
 Скрап 54, 57, 91, 124, 136, 137, 139, 150, 155, 158, 159, 172, 175—178, 186, 202, 213, 224, 227, 233, 234
 — — процесс 173, 177—182, 226, 237
 — — кислый 155, 225, 235, 236
 — — основной 235, 236
 — — рудный 180
 Скрытая теплота растворения 58
 Слиток 78, 82, 86, 88, 94, 95, 101, 150, 347
 Смесь изоморфная 160
 — равновесная 39
 Смешиватель *см. Миксер*
 Смола 317
 — каменноугольная обожженная 234
 Сноп искр 58
 Сопло 55, 87
 Сога 81
 Спектр 62, 68, 69
 Спектроскоп 68, 73
 Сплав кремнисто-марганцевый 140
 — легкоплавкий 203
 — тугоплавкий 203
 Способ Беляева Н. И. и Иванова В. И. 293
 Способ Вильяма 298
 Способ Виритта 249
 — Витворта 265, 295, 298, 301
 — Гармеса 200, 282, 301
 — Гельшмита, 288
 — Горяиновых 169, 234, 242
 — Дербя 148
 — Дихмана К. К. 242
 — Иллингсворта и Робинсона 297
 — зав. „Унион“ 235
 — зав. „Хем“ 210, 243
 — Крупна и Джонса 294, 295
 — Прекса 200, 301
 — Риммара 288, 292
 — Санитера 220
 — Совера 288, 292
 — Славянова 288
 — Суржницкого 235, 250, 251
 — Тальбота 235, 253
 — Трубина 303
 Способность раскислительная 46, 234
 — окислительная 181, 182, 176, 177, 179,
 — флюсоущая 143
 Соль 42, 73
 — железная 196
 — известковая кремневой кислоты 208
 — основная известковая 129
 — — ортофосфорной кислоты 119
 — фосфорножелезная 129
 — фосфорноизвестковая основная 120, 207
 Сталевар 34, 36, 44, 86, 134, 190, 202, 208, 227, 228, 236, 251
 Сталь безуглеродистая 253, 258
 — горелая 36, 70, 71, 78
 — дурная 63, 72, 80, 103, 104, 136, 202
 — — Шнелюса (Snellus) 71, 72,
 — — Чернова Д. 61, 71, 72
 — адорная 36, 51, 77, 87, 90, 101, 104, 114, 187
 — инструментальная 155, 350, 360
 — кипящая 177
 — кислая 156
 — красномолкая 42, 199
 — кремнистая 46, 72
 — кремнисто-марганцевая 68, 140
 — марганцевая 279
 — нездоровая 36, 46, 70, 174
 — непроваренная 202
 — нераскисленная 36, 174, 202
 — никелевая 361
 — пенная 73, 289
 — перегретая 174, 199
 — пудлинговая 116
 — пузыристая 253, 255, 257
 — пушечная 199
 — спелая 174, 184, 190, 202, 228, 231
 — сырая 202
 — тигельная 232, 279, 303
 — томасовская 277
 Столб ртутный 109
 Столик Глузкина 275
 Структура зернистая 276

- Стриппер 318
 Строение металлографическое 298
 — молекулярное 42
 Сутунка 349
 Схема 84, 89
 — реакций 79
 Схема вторичных реакций томасирования 128
 Таблицы Павлова 148
 Температура плавления 50
 Теория 89
 — доменной плавки 115
 Тепловой эффект реакций томасирования 125
 Теплоемкость 19, 24, 36, 56, 58, 124, 125, 131, 168, 285, 295
 Теплопроводность 124
 Теплота горения 77
 — образования 22
 — физическая 17
 Теплотворная способность 18, 125
 Термит 288, 294, 325
 Термичность реакций 16, 19, 50
 Тигель 41, 288
 — графитовый 161, 162
 — железный 161
 — известковый 164
 Томасирование 105, 183, 186
 Топливо 18, 23
 Точка критическая 308, 309, 312, 354, 358, 359, 360
 — Чернова Д. К. 309
 Трение химическое 35, 41
 Трещины 81, 305, 307, 310, 325, 329, 330, 332 — 336, 347, 358 — 360, 363
 — внутренняя 311, 312
 — кольцевая 310
 — Лаврова 359
 — поперечная 305, 358
 — продольная 305, 308, 358, 360
 Тридимит 226
 Трисиликат 22, 188
 Труба дымовая 152
 Трубка капиллярная 253, 262
 — паяльная 113
 Туроплавкость 44
 Тук удобрительный 140, 144
 Угар 29, 95, 98, 137, 150, 176—179, 205
 Углекислота 18, 37, 40, 45, 49, 50, 58, 64, 68, 77, 99, 111 — 114, 130, 131
 Углерод 18, 19, 29
 — сажастый 38
 Уголь древесный 53
 — каменный 150
 Угольная кислота, см. *Углекислота*
 Удар термический 146, 203
 Уравнение Бринеля 255, 321
 Усадка 88, 265, 289, 305, 320, 323, 328, 330, 331, 358
 Успокоители, см. *Раскислители*
 Фаза газовая 39
 Феррат 164, 257, 263, 316
 — кальция 243
 Ферроалюминий 87, 214
 Ферромарганец, см. *Ферромарганец*
 Ферромарганец 64, 65, 78, 81, 86, 87, 146, 147
 Ферросилиций 78, 87, 144
 Феррохром 224
 Фигура видманштеттова 361
 Физическая химия 34, 37
 Флюс 43, 173, 186, 202, 238
 Формула Бека 168, 169
 — Ричардса 168
 Форсушка 55
 Фосфат 248
 Фосфид 122
 Фрицевание 45, 154 — 157
 Фтористый кальций 217, 231
 Функция 34, 61
 Фурма 59, 66, 76, 77, 104, 107, 108, 111—113
 Футеровка 22, 24, 55, 56, 73, 76, 80, 94, 98, 131, 248, 282, 314
 — основная 117
 Хлор 161
 Хлоросиликат 220
 Цемент-смола 117
 Цикл реакции 174
 Цилиндр 148
 Чугун белый 52, 202
 — бессемеровский 51
 — горячий 27, 31
 — доменный жидкий 155, 181, 196, 225, 226, 234, 238
 — древесноугольный 180, 232
 — зеркальный 43, 57, 64, 72, 73, 78, 80, 83, 87, 88, 91, 146, 148, 156, 201, 236
 — кливлендский 130, 133, 243
 — кремнистый 116, 133, 157, 164, 166, 201, 236, 240
 — малокремнистый 55, 186
 — — белый, см. *Чугун переделанный мар-теновский*
 — маломарганцовистый 186
 — марганцовистый 64, 65, 77, 93, 141, 142, 157
 — мартеновский 157
 — многосернистый 215
 — перегретый 32, 48, 50
 — переделанный мартеновский 165
 — праздничный 54
 — серый 78
 — спелый 52, 202
 — стальной 27
 — томасовский 122, 142, 143, 214, 243
 — — Лонгви 180
 — — малокремнистый 141

Чугун фосфористый 116, 117, 243, 251

— штыковый 61

Чушки 124

Шахта (доменной печи) 52

Шихта 33, 54, 102, 142, 156, 157, 159, 175, 176, 202, 219

Шлак 22, 24, 41, 42, 43, 73, 75, 85, 94, 97, 98, 109, 111, 118, 133, 210, 212

— аморфный 160, 161

— белый 219

— карбидный 221

— доменный 160, 212

— известковый 218, 221, 223, 251

— железистый 111, 156, 160, 226, 230, 237, 239

— кислый 24

— — бессемеровский 138, 160

— кремнистый 133

— кристаллический 161

— кричный 116

— марганцовый 218, 220, 221

— медеплавильный 160

— основной 125, 186, 218

— пенный 144

— пудлинговый 115, 116, 160

Шлак сварочный 160

— сернистый 220

— томазовский 137

— фосфористый 146

Шлакование 47

Шпигель 154, 222

Шпиль 164

Штейн 251

Штык 43

Щелочные земель 73

Щетка кристаллов 81

Эвтетика 203, 212, 258, 262, 268

— двойная 263

— ложная 262

Элеватор гидравлический 303

Электросталь 279

Электрод 219, 221

Электроплавка 157, 205

Элемент 23, 50

Эффект 41

— температурный 151

— тепловой 118, 213, 228

Ящик формовочный 318

— шпичный 318

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Аносов 154.

Авеста (Avesta) з-д 105

Адонд (Adonde) — 105

Алапаевский — 209

Александровский 234, 353, 360

Арсенал, см. *Петербургский арсенал*

Ассилей (Assilly) з-д 104

Байков А. А. 205, 230, 253, 263

Балашевский завод 354

Бальзен 293

Бангбро (Bangbro) з-д 27, 28, 30, 48, 59, 65, 67, 75, 99

Бейкирх 293

Бек (Beck) 117, 168

Белл (Louthian Bell) 65, 115, 116

Беляев П. И. 264, 268, 287, 298, 308, 351, 355

Беляев и Иванов В. И. 288, 347

Беляев и Старк Б. В. 354

Бертран (Bertrand) и Тиль (Thiel) 197, 247

Бессемер 52, 57, 105, 115, 148, 149

Болдуин Роджерс и Иосиф Голль 116.

Бохум (Bochum) з-д 82, 320

Брянск 195, 225, 328

Врусовиц 69

Будуар (Boudouard) 38, 374

Вальтон 182

— и Ремф 234

Вант-Гофф и Ле-Шателье 37, 41, 51, 86, 89

Варначев В. 258, 290, 358

Веддинг проф. 112, 268

Вейнберг 83

Виборг (Wiborgh) 148

Вильям М. и Гадфильд 188, 192—195, 919

Витворт 282

Вологдин С. П. и Пепинович Б. С. 213

Верхне-Салдинский з-д 316, 352

В. Туринский — 200, 358

Вестанфорс (Vestanfors) з-д 19, 27, 28, 30, 48, 51, 59, 64, 67, 69

Витковиц (Witkovitz) з-д 92, 250

Воткинский з-д 26, 27, 60, 207

Гадфильд и Вильям, см. *Вильям и Гадфильд*

Гарборд 178, 179

Гарме (Harmet) 200

Гау (Howe) проф. 35, 55, 56, 60, 66, 95, 258, 259, 261, 262, 267, 286

Гейге 205

Гейке В. 205

Гейн 348, 360

Герде (Hörde) з-д 221 — 233

- Геренс 274, 278
 Гильбард Г. 180
 Гильберт С. и Кольмейер Е. 243
 Голль Иосиф и Болдуин Роджерс, см. *Болдуин Роджерс и Иосиф Голль*
 Горяновы бр. 242, 243
 Гольцер з-д 303
 Григорович К. П. 219
 Грюнер (Grüner) 37, 116, 117
 Губертус-Гутте (Hubertus Hütte) з-д 189, 211
 Гужон з-д 148
 Гутеогффунгс 209
 Гюилле (Guillet Leon) 41

Давыдов 107, 109, 112, 113
 Демидов 345
 Дерби 79
 Джонес 295
 Дихман К. К. 177, 178, 181, 184, 225, 234, 239, 240
 Длугач 178
 Декавшиль 209
 Демидова з-д 345, 346
 Джон-Бруан 303
 Днепровский з-д 104, 209, 362
 — им. Дзержинск., см. *Днепровск. з-д.*
 Донавиц 209
 Донецко-Юрьевск. з-д, см. *Юрьевск. з-д.*
 Дюделлинген (Düdelingen) з-д 123, 124, 138, 141

Ефимов Н. Н. 275

Жуков 258

Златоустовский з-д 191

Иванов В. Н. 65
 Иванов В. Н. и Беляев Н. И., см. *Беляев Н. И. и Иванов В. И.*
 Износков А. А. 154, 191, 193, 227
 Ижорский з-д 257, 310, 353, 361
 Иосса Г. И. 28, 27

Напрон А. 297
 Карпентер 316
 — и Килинг 121
 Катавск. з-д, см. *Катав-Ивановск. з-д.*
 Катав-Ивановский з-д 61, 63, 64, 65, 71, 76, 77, 81, 82, 94, 95, 104, 222
 Кемпбел 175, 176, 225
 Килинг и Карпентер, см. *Карпентер и Килинг*
 Кинг (King С. F.) 75, 88, 90, 91, 93, 94
 Кокорев А. А. 330
 Коллинг (Kolling) 182, 205, 232
 Кольмейер Е. 242
 Копопасевич В. 289
 Константинов Н. С. 121, 261
 — и Селиванов Н. 161
 Корта Генри 116

 Коупер Е. 153
 Крупн 87, 292, 295, 320, 323
 Кузнецов Н. Н. 154, 193
 Кушвинский з-д 209

Лаваль И. 123, 124, 130, 141
 Лавров А. 328, 332, 335, 343
 Лавуазье 37
 Леви Дональд 213
 Ледебур 34, 44, 59, 82, 88, 116, 129, 142, 149
 — и Стяд (Stead) 142
 Ле-Шателль (Le Chatelier) 33, 43, 220
 — и Вант-Гофф, см. *Вант-Гофф и Ле-Шателль*
 Ле-Грезе (Le Greusot) з-д 322
 Ленинградский арсенал, см. *Петроградский арсенал*
 Липин В. Н. 104
 Луганский з-д
 Лысьвенский з-д 209
 Лянгсхиттан (Långshyttan) з-д 19, 27, 28, 30, 48, 59, 67, 75, 99

Мартен 191
 Мартен П. и Э. (P. et E. Martin) 153, 154
 Массенэ (Massenez J) 120, 133, 137
 Мейер 129, 131
 Мемерин 60
 Мянью 220
 Монель 234
 Машет (Moushet) 182
 Мюллер Ф. 63, 72, 80, 83, 86, 104, 117, 121, 161, 163, 201, 268
 Макеевский з-д 207
 Мариупольский з-д 312
 Монлюкон (Montluçon) з-д 231
 Монтерей (Monterey) з-д 211
 Мотовилиха з-д 199, 231, 355

Наске (Naske) 181, 284
 Надеждинский з-д 189, 224
 Невский судостроительный з-д 333
 Н. Салда см. *Н.-Салдинский з-д*
 П. Салдинский з-д 31, 33, 48—50, 59, 60, 63, 64, 67, 74—76, 81, 100, 101, 103, 345, 347
 Никропа (Nykröppa) з-д 27, 28, 30, 48, 59, 67, 75, 99
 Нобль (Noble) 121, 174, 137, 141, 180, 244—255, 255
 Новороссийского об-ва з-д (Юза) 225

Обухов 191
 Обуховский з-д 100, 179, 180, 191, 193, 199, 234, 264, 312

Павлов М. А. 90, 118, 119, 132, 148, 208
 Пахер 304
 Пеппевич Б. С. и Вологдин С. П., см. *Вологдин С. П. и Пеппевич Б. С.*
 Петерсон 210

- Полежаев К. П. 100
 Попов С. М. 332
 Попов С. Т. 325
 Пенксид з-д 209, 362
 Пермский пушечный з-д 354
 Петровский — 292
 Петроградский арсенал 54, 109, 111, 333
 Путиловский з-д 80, 191, 179, 268, 298, 308, 311, 351, 352, 354, 357, 364
 Рейли П. 317
 Ремори Вальтон, см. Вальтон и Ремори
 Ржевешарский 289
 Рилей (Riley) 117
 Ричардс 168, 268, 284
 Робер, см. Роберт
 Роберт (Robert) 105, 106, 107, 114
 Робертс-Остин 268
 Ружон 316
 Руфус А. 274
 Ружница з-д 209
 Селиванов и Константинов, см. Константинов и Селиванов
 Сен-Шамон з-д 209
 Сименс В. 153, 154
 Сименс Ф. (Friedrich Siemens) 152—154
 Сименс В. и Ф. 154
 Скраптон (Scranton) з-д 95
 Снелас (Snelas) 68
 Совинский 204, 229
 Соколов И. А. 166
 Сормовский з-д 191
 Старк В. В. 269
 Старк В. В. и Веляев И. И., см. Веляев И. И. и Старк В. В.
 Стид (Stead) 142, 268
 Стид и Ледебур, см. Ледебур и Стид
 Стюгтон (Stoughton) 112, 113
 Субботин И. И. 263, 270, 271, 273, 274
 Сулино, см. Сулинский з-д
 Сулинский з-д 215, 216
 Суржикский 250
 Сигалов (Sigalov) з-д 71, 80
 Таганрогский з-д 133
 Тальбот 249, 259
 Тамм А. 27, 29, 47, 64, 99
 Терр-Нуар (Terre Noire) з-д 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000
 Тиль (Thiel) и Бертрам (Bertrand), см. Бертрам и Тиль
 Томас (Sedney Gibchrist Thomas) 117, 118, 234
 Тонков Н. Р. 61, 63, 71, 81, 94, 95
 Точинский 303
 Тропенас 168
 Трубин К. 301, 304
 Туннер (Tounner) 148
 Утербридж А. 316
 Унион (Union) з-д 251
 Фирт з-д 304, 350
 Форд 351
 Форда з-д 351
 Формандер Е. 182, 232
 Формандо Е., см. Формандер Е.
 Фортунато Л. 133
 Фридрих К. 262
 Фридрих К. (Friedeheim C.) 212
 Фриденсхюте (Friedenschütte) 208
 Фродингем з-д 209
 Фуршамбо з-д 209
 Хеш (Hoesch) з-д 188, 211, 247, 248, 251
 Циглер М. 213
 Цмель И. А. 161, 164
 Чернов Д. К. 63, 68, 71, 72, 80, 100, 315, 360
 Чижевский П. П. 268
 Ченстоховский з-д 209
 Шебанов В. Ф. 264, 286
 Шелгунов Н. И. 215—217
 Шлейхер 217
 Шотт (Schott) 285
 Шпрингорум (Springorum) 210, 244
 Штейнбергер С. С. 264
 Энслей (Ensley) 211
 Электросталь 219
 Эренверт (Ehrenwerth) 27, 105
 Юлиенсхюте (Juelienshütte) з-д 211
 Юптнер 221
 Юрьевский з-д 147, 198, 209, 211, 225, 234
 Зильбер В. 352

