

Къ вопросу объ экспериментально-графическомъ изслѣдованіи бессемеровскаго процесса.

(Съ 4 табл. циклографій и 1 табл. диаграммъ).

Дипломная работа Л. Красина, студента механическаго отдѣленія Томскаго Технологическаго Института.

І. ВВЕДЕНІЕ.

Бессемерованіе представляетъ весьма интересный и своеобразный металлургическій процессъ. Помимо органическаго отличія, которое заключается въ полученіи необходимаго для операціи тепла изъ самого рафинируемаго металла, бессемеровскій процессъ сопровождается цѣлымъ рядомъ весьма красивыхъ и эффектныхъ явленій. Къ этимъ послѣднимъ, съ одной стороны, относятся внѣшніе физическіе моменты, заключающіеся въ окраскѣ вырывающагося изъ горловины конвертера пламени, его спектръ и звуковыхъ эффектахъ, съ другой стороны, бессемерованіе даетъ не менѣе любопытную картину структурныхъ формоизмѣненій металла, изученныхъ микроанализомъ, а также проявляетъ весьма интересную закономерность во внутреннихъ сложныхъ термодимическихъ взаимоотношеніяхъ, вскрытыхъ графическимъ методомъ. Въ металлургической литературѣ со времени объявленія патента Henry Bessemer'омъ въ 1885 г. появилось не мало изученій и изслѣдованій этого оригинальнаго изобрѣтенія, но большинство изысканій относится къ иностраннымъ чугунамъ. Среди этихъ работъ вниманіе авторовъ въ достаточной степени было удѣляемо диаграммамъ выгорания элементовъ, полученнымъ на основаніи химическихъ анализовъ пробъ, взятыхъ изъ конвертера, чрезъ опредѣленные интервалы, за весь періодъ плавки. Всѣ эти диаграммы, хотя и демонстрируютъ одинъ и тотъ же металлургическій процессъ, идущій на кремнистыхъ чугунахъ, и обнаруживаютъ достаточно ярко общія характеристическія особенности кривыхъ, по тѣмъ не менѣе, каждая диаграмма обладаетъ своими частичными, индивидуальными признаками.

Къ наиболѣе раннимъ диаграммамъ должно отнести ту, которая была получена E. Barker'омъ въ семидесятыхъ годахъ минувшаго столѣтія на одномъ изъ англійскихъ заводовъ и является, такимъ образомъ, характерной для англійскаго бессемерованія¹⁾. (Диагр. № 1).

¹⁾ Zeitschr. fur Bauwesen, Band 26 (1876).

Наибольшее вниманіе въ этой діаграммѣ останавливается на себѣ кривая выгорания *C*. Въ первыя четыре минуты кривая поднимается вверхъ и говоритъ объ относительномъ увеличеніи въ металлѣ этого элемента. Такой странный на первый взглядъ феноменъ есть фиктивное обогащеніе ванны *C*, обязанное своимъ появленіемъ быстротѣ окисленія *Fe* и переходу его въ шлакъ, вида $FeSiO_3$. Энергичное и равномерное выгораніе въ первыя 6 мин. *Si* содѣйствуетъ этой характеристической особенності англійскаго бессемерованія. Съ уменьшеніемъ же процентнаго содержанія въ ваннѣ *Fe* естественно относительное увеличеніе *C*, который лишь послѣ седьмой минуты начинаетъ быстро выгорать, когда температура ванны уже достаточно высока. Кривая *Mn* говоритъ о весьма ничтожномъ присутствіи его, и хотя англійскіе чугуны, вообще говоря, бѣдны *Mn*, но, тѣмъ не менѣе, на приведенной діаграммѣ кривая этого элемента нѣсколько сомнительна, о чемъ, между прочимъ, упоминаетъ и проф. Павловъ въ своемъ трудѣ „Металлургія стали“ отъ 1907 года.

Діаграмму характеризующую шведское бессемерованіе дали *Sögarsson* и *Magnuson*¹⁾. (Діагр. № 2). Эта діаграмма не имѣетъ фиктивного обогащенія ванны углеродомъ, въ силу, во-первыхъ, слишкомъ большого процентнаго содержанія его въ металлѣ, до 4,5%, почему углеродъ начинаетъ выгорать съ первыхъ-же минутъ дутья, а во-вторыхъ, этого отличительнаго признака англійскаго бессемерованія здѣсь нѣтъ еще и потому, что невысокое содержаніе *Si* обуславливаетъ холодный ходъ операціи. Кривая *Si* въ первыя двѣ минуты стремительно падаетъ внизъ, равно какъ и кривая *Mn*, что является наиболѣе характернымъ для шведскаго процесса.

Американское бессемерованіе было зафиксировано на діаграммѣ проф. *Howe*, полученной имъ въ Чикаго на заводѣ компаніи *Illinois* въ недавніе годы¹⁾. Кривыя діаграммы (Діагр. № 3) весьма близки къ кривымъ шведскаго бессемерованія и являются почти аналогами этихъ послѣднихъ. Фиктивного обогащенія ванны углеродомъ здѣсь также не наблюдается въ виду того, что содержаніе *Si* не велико, около 1%, а потому операція идетъ вначалѣ не достаточно энергично и нѣтъ того значительнаго перемѣщенія окисленнаго желѣза въ шлакъ, что было констатировано при англійскомъ процессѣ. За первыя четыре минуты *Si* почти весь выгораетъ, но за этотъ промежутокъ времени температура ванны уже настолько высока, а сообщеннаго ей тепла отъ сгорѣвшаго кремнія настолько достаточно, что операція до конца идетъ горячимъ ходомъ, и на десятой минутѣ достигается уже полная рафинація металла. Въ Германіи наиболѣе широко распространено томасированіе, а потому нѣтъ прямой необходимости приводить здѣсь діаграмму *Finkenberger*'а), полученную имъ при изученіи рафинированія фосфористыхъ чугуновъ.

¹⁾ A. Ledebur. Handbuch der Eisenhüttenkunde, Band 3.

²⁾ Проф. Павловъ. Metallurgія стали. (1907 г.) (Литографированный курсъ).

³⁾ Mittheilungen der Königl. techu. Versuchsanstalt zu Berlin (1883).

Въ Россіи рынкомъ владѣютъ уральскіе, а за послѣднее время, главнымъ образомъ южно-русскіе кремнистые чугуны.

Уральское бессемерованіе было изслѣдовано проф. Грумъ-Гржимайло, который получилъ на Нижне-Салдинскомъ заводѣ діаграмму выгораніе элементовъ уральскаго чугуна¹⁾. Діаграмма значительно отличается отъ всѣхъ приведенныхъ выше діаграммъ иностранныхъ изслѣдователей. Кривая С (Діагр. № 4) здѣсь вогнута по оси абсциссъ, въ то время, какъ во всѣхъ другихъ діаграммахъ она выпукла. Выгораніе углерода идетъ весьма энергично въ началѣ процесса и нѣсколько замедляется въ концѣ. Si выгораетъ чрезвычайно медленно: кривая его до двѣнадцатой минуты почти по прямой спускается къ оси абсциссъ, подъ весьма незначительнымъ уклономъ, и уже въ концѣ процесса рѣзко спускается внизъ. Проф. Павловъ, иллюстрируя разсматриваемой діаграммой свой курсъ „Металлургію стали“, приводитъ слѣдующія разъясненіе этого нѣсколько своеобразнаго характера кривыхъ діаграммы Уральскаго бессемерованія. Такъ, о кривой С проф. Павловъ говоритъ, что вогнутость ея къ оси абсциссъ объясняется тѣмъ, „что энергія окисленія углерода падаетъ по мѣрѣ теченія операціи, что въ свою очередь указываетъ на паденіе температуры“.

Далѣе, объясняя столь медленное выгораніе Si діаграммы проф. Грумъ-Гржимайло, проф. Павловъ говоритъ: „зависитъ это отъ двухъ причинъ: высокаго отношенія С : Si, которое достигаетъ въ русскомъ (уральскомъ) бессемерованіи своего maximum'a и чрезмѣрно высокой температуры начала процесса“.

Итакъ, разсмотрѣнная діаграмма относится къ Уральской упадочной промышленности.

Что же касается изслѣдованія рафинаціи чугуновъ Южной Россіи, то, къ сожалѣнію, до сихъ поръ не было еще опубликовано трудовъ, дающихъ діаграмму выгоранія элементовъ, входящихъ въ ихъ составъ. Вотъ почему порвоначальной задачей излагаемой работы послужило полученіе діаграммы выгоранія элементовъ южно-русскаго бессемерованія. Но собранныя съ этой цѣлью экспериментальныя данныя въ особенности въ области термохимической и металлургической, оказались настолько любопытными, что рамки первоначальной задачи были значительно расширены, отчего видоизмѣнился и самый методъ работы. Въ то время, какъ первая часть ея велась по преимуществу дедуктивнымъ путемъ, слѣдуя которому приходилось расчленить и детализировать моменты, слагающіеся въ весьма сложный процессъ, изобилующій химическими и физическими явленіями, наоборотъ, во второй половинѣ изслѣдованія индукція стала руководящей нитью тѣхъ обобщеній и выводовъ, которые неизбежно проявились, какъ результатъ предшествующаго анализа.

¹⁾ Проф. Грумъ-Гржимайло. *Металлургія стали. Бессемеровскій процессъ*. 1910 г.

2. Описание заводскихъ опытовъ и наблюденій.

Всѣ необходимыя экспериментальныя данныя для излагаемой работы были получены на Александровскомъ металлургическомъ заводѣ Брянскаго Акціонернаго Общества въ г. Екатеринославѣ при весьма любезномъ содѣйствіи заводской администраціи. Мы считаемъ своимъ пріятнымъ долгомъ выразить нашу глубокую признательность и благодарность вице-директору завода горному инженеру П. Т. Голышеву, который, завѣдуя бессемеровскимъ и мартеновскимъ цехами, любезно далъ разрѣшеніе экспериментаторамъ произвести цѣлый рядъ необходимыхъ для изслѣдованія опытовъ, до остановокъ дѣйствующаго конвертера включительно, какъ дневныхъ, такъ и ночныхъ плавокъ.

Въ веденіи изслѣдуемыхъ бессемеровскихъ операцій и производствѣ наблюденій, помимо дежурнаго мастера, бригады рабочихъ и автора излагаемой работы, приняли непосредственное участіе студенты старшихъ курсовъ Кіевскаго Политехническаго Института, гг. Олимпіевъ, Куценокъ, Крыжановскій и Голышевъ.

Организація работъ приняла слѣдующій видъ. Одинъ изъ участниковъ изслѣдованія безотлучно находился при воздуходушныхъ и гидравлическихъ машинахъ, слѣдя за регулировкой этихъ послѣднихъ, двое поспѣшно вели наблюденія за нарастаніемъ температуры пламени конвертера при помощи фотографическаго пирометра Wanner'a, одинъ руководилъ рабочими, бравшими изъ конвертера пробы металла и шлака, черезъ каждыя двѣ минуты, и, наконецъ, пятый участникъ работы, производя наблюденія въ спектроскопъ, велъ регистрацію всѣхъ производимыхъ манипуляцій и въ то же время имѣлъ на своей обязанности контрольную сигнализацию, координирующую работу всѣхъ остальныхъ. Эти наблюденія велись надъ продувкой металла въ одномъ изъ трехъ большихъ конвертеровъ Бессемера, работающихъ на заводѣ и вмѣщающихъ каждый въ среднемъ до 12 тон. матеріала. Чугунъ, необходимый для бессемеровскаго цеха, получался изъ миксера, куда онъ въ свою очередь поступалъ изъ доменныхъ печей, работающихъ на известныхъ криворогскихъ рудахъ. Для сужденія объ общемъ содержаніи этихъ рудъ приведемъ ординарный анализъ руды изъ принадлежащаго заводу рудника и находящагося въ Сухой Балкѣ: Fe—65%; SiO₂—4%; Al₂O₃—1,5%; CaO + MnO—0,03%; Ph—0,03%; S—слѣды.

Результаты наблюденій надъ нарастаніемъ температуры бессемеровскаго пламени пяти плавокъ дали слѣдующіе результаты:

Таблица № 1.

Время.	Температура.	Показанія индекса пирометра.
9 ч. 49 м.	1093°	29
" 51 "	1124°	34
" 53 "	1144°	37
" 54 "	1186°	43
" 55 "	1249°	52
" 57 "	1297°	58
" 58 "	1365°	65
" 59 "	1401°	68
10 ч. — м.	1459°	72
" 2,5 "	1560°	77
" 3,5 "	1635°	80
" 4,5 "	1635°	80
Присадка а шпигеля	1459°	72
10 ч. 11 м.	1510°	75
" 12 "	1510°	75
" 13 "	1560°	77

Таблица № 2.

Время.	Температура.	Показанія индекса пирометра.
10 ч. 46 м.	1007°	18
" 47,5 "	1093°	29
" 50 "	1172°	41
" 51 "	1214°	47
" 53 "	1315°	60
" 54 "	1365°	65
" 56,5 "	1425°	70
" 57,5 "	1493°	74
Присадка а шпигеля	1510°	75
11 ч. 01 м.	1510°	75
" 4 "	1535°	76
" 5 "	1585°	78
" 6,5 "	1610°	79
" 10 "	1610°	79

Таблица № 3.

Время.	Температура.	Показанія индекса пирометра.
11 ч. 37 м.	1033°	21
" 39 "	1172°	41
" 40 "	1279°	56
" 41 "	1297°	58
" 42 "	1306°	59
" 43 "	1315°	60
" 45 "	1345°	63
" 46 "	1401°	68
" 48 "	1425°	70
" 49 "	1476°	73
Присадка а шпигеля	1476°	73
" 55,5 "	1476°	73
" 56 "	1510°	75
" 57,5 "	1535°	76
12 ч. — м.	1560°	77
" 2 "	1560°	77

Таблица № 4.

Время.	Температура.	Показаніе индекса пирометра.
12 ч. 39 м.	1025°	20
" 40,5 "	1065°	25
" 41,5 "	1112°	32
" 42,5 "	1137°	36
" 43,5 "	1200°	45
" 44,5 "	1220°	49
" 45,5 "	1242°	51
" 46,5 "	1325°	61
" 47,5 "	1389°	67
" 48,5 "	1425°	70
Присадка шпигеля	1401°	68
" 54,5 "	1425°	70
" 55 "	1459°	72
" 56 "	1510°	75
" 58 "	1560°	77
" 59 "	1635°	80
1 часъ	1635°	80

Таблица № 5.

Время.	Температура.	Показаніе индекса пирометра.
9 ч. 22,5 м.	980°	15
" 23,5 "	989°	16
" 24,5 "	1015°	19
" 25,5 "	1041°	22
" 26,5 "	1072°	26
" 27 "	1093°	29
" 28 "	1124°	34
" 29 "	1179°	42
" 30 "	1200°	45
" 31 "	1315°	60
" 32 "	1335°	62
" 33 "	1423°	70
" 34 "	1459°	72
Присадка шпигеля	1442°	71
" 40 "	1459°	72
" 41 "	1493°	74
" 42 "	1510°	75
" 43 "	1510°	75
" 44 "	1585°	78
" 45 "	1635°	80
" 46 "	1585°	78
" 47 "	1560°	77
" 48 "	1560°	77

Съ особенной тщательностью брались изъ конвертера пробы металла. Черезъ каждыя двѣ минуты, съ начала дутья и до конца плавки, изъ середины металлической ванны вынимались пробы специально поставленными опытными рабочими, при чемъ наибольшее вниманіе завѣдую-

щаго этими операциями экспериментатора было обращено на охлажденіе металла. Пробы изъ приѣмника выливались въ чугунную литейную форму, все время находящуюся въ умѣренно нагрѣтомъ состояніи. Последнее обстоятельство устраняло закалку матеріала и ставило всѣ пробы въ одинаковыя условія охлажденія. Эта предосторожность не замедлила сказаться на послѣдующихъ металлографическихъ изслѣдованіяхъ: изъ всѣхъ шлифовъ только предпоследній, представляющій почти уже чистое желѣзо, пришлось подвергнуть нагрѣву въ электрической печи до 900° по С., чтобы послѣдующимъ затѣмъ весьма медленнымъ охлажденіемъ вызвать болѣе контрастную кристаллизацию, разбивъ грубыя зерна желѣза¹⁾.

Изъ собранныхъ, такимъ образомъ, пробъ брались, во-первыхъ, небольшіе куски металла, размѣромъ около 1¼ куб. сант. для приготовления изъ нихъ шлифовъ, а во-вторыхъ, строгались мелкія стружки на шепингѣ, въ размѣрѣ отъ 10 до 15 граммъ, для химическаго анализа. Рѣзецъ станка, идя самоходомъ, строгаль не только сердцевину излома куска пробы, но также и тѣ части металла, которыя примыкали непосредственно къ его периферіи, не доходя на 1 мм до очертанія, гдѣ уже матеріалъ покрывался окалиной. Всѣ эти условія должны были имѣть мѣсто потому, что Si обычно содержится въ болѣшемъ количествѣ въ среднихъ частяхъ отливокъ и въ меньшемъ по периферіи, а присутствіе окарины могло бы значительно измѣнить результаты химическихъ изслѣдованій.

Произведенные въ лабораторіи завода анализы пробъ одной изъ плавокъ № 1 дали нижеслѣдующіе результаты.

Чугунъ, загруженный въ конвертеръ имѣлъ составъ:

C—3,69%
Si—1,48%
Mn—0,88%
S—0,05%
Ph—0,104%.

Пробы металла:

Таблица № 6.

Но- мера пробъ	C	Mn	Si	S	Ph
1	4,03	0,60	1,13	0,04	0,11
2	3,67	0,48	1,06	—	—
3	3,65	0,45	0,75	—	—
4	2,57	0,45	0,54	—	—
5	3,35	0,41	0,28	—	—
6	1,80	0,33	0,062	—	—
7	0,40	0,21	0,047	—	—
8	0,10	0,6	0,016	—	—
9	0,41	0,81	0,078	0,034	0,114

Пробы шлаковъ:

Таблица № 7.

Но- мера пробъ	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	MnO
2	62,42	5,71	1,45	13,75	10,49
1	60,74	4,55	1,04	15,81(?)	12,67
3	61,66	4,21	1,87	10,47	14,25
4	64,42	5,27	1,56	10,97	13,61
5	65,50	10,83	0,92	7,84	9,54
6	65,18	7,57	0,80	8,06	14,63
7	64,00	3,26	1,00	10,87	13,98
8	63,24	3,57	1,00	10,82	14,10
9	53,96	6,62	1,45	4,70	23,96

¹⁾ Нёве. Желѣзо, сталь и другіе сплавы. 1908. стр. 288.

Помимо этихъ анализовъ въ послѣдствіи, уже въ металлургической лабораторіи Томскаго Технологическаго Института, пришлось произвести еще рядъ контрольныхъ анализовъ на Si одной изъ плавокъ для полученія второй кривой выгорания этого элемента, но эти результаты будутъ подробно описаны въ главѣ 5, излагающей термохимическую сторону процесса.

3. Диаграмма выгорания элементовъ южно-русского бессемерованія.

Данныя таблицы № 6, отнесенныя по осямъ координатъ, на абсциссѣ которыхъ откладывалось время въ минутахъ, а на ординатахъ процентное содержаніе элементовъ C, Si и Mn даютъ діаграмму, характеризующую южно-русское бессемерованіе (Діаграмма № 5). Разсмотримъ діаграмму въ связи съ тѣми внутренними химическими явленіями процесса, которыя зафиксированы ея кривыми. Прежде всего останавливается на себѣ вниманіе фиктивное обогащеніе ванны углеродомъ, столь характерное для англійскаго бессемерованія и такъ рельефно сказавшееся на полученной діаграммѣ.

Въ первыя двѣ минуты дутья кривая углерода весьма круто поднимается вверхъ, въ то время, какъ кривыя Si и Mn под острымъ угломъ идутъ внизъ. Это моментъ энергичнаго шлакообразованія. Температура ванны въ это время еще не достаточно высока, чтобы вывести C изъ его инертнаго состоянія, а потому кислородъ вдуваемаго воздуха окисляетъ главнымъ образомъ Fe, Si и Mn. Весьма обильно образующаяся закись желѣза частью растворяется въ желѣзѣ, частью же вновь восстанавливается Si и Mn, которые и сгораютъ въ SiO_2 и MnO . Поднимаясь вверхъ металлической ванны, въ силу своего меньшаго удѣльнаго вѣса SiO_2 соединяется на своемъ пути то съ FeO, то съ MnO и всплываетъ на поверхность металла чернымъ кислымъ шлакомъ въ видѣ двукремнезема желѣза FeSiO_3 и въ видѣ двойнаго силиката $3\text{MnO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ¹⁾. Подобное шлакообразованіе дѣлаетъ металлъ бѣднѣе Fe, Si и Mn, а это непосредственно и закрѣпляется ординатой второй минуты діаграммы, констатирующей увеличеніе C съ 3,69% до 4,03%.

Вторая минута интересна еще тѣмъ, что является кульминаціонной точкой фиктивнаго обогащенія ванны C, такъ какъ съ дальнѣйшимъ теченіемъ операціи кривая начинаетъ опускаться внизъ. Послѣднее обстоятельство указываетъ на то, что средство къ кислороду воздуха со стороны C уже достаточно сильно, чтобы началось его выгораніе. Роль восстановителя закиси желѣза постепенно переходитъ отъ Si и Mn къ C и этотъ моментъ весьма ясно виденъ на третьей и четвертой минутѣ діаграммы: кривая C круто опускается внизъ до своего первоначальнаго уровня, въ то время, какъ кривыя Si и Mn, дѣлаясь пологими, указываютъ на замедленное выгораніе этихъ элементовъ.

¹⁾ Проф. Павловъ. Металлургія стали. 1907 г.

Первый периодъ процесса, характеризующійся энергичнымъ шлакообразованіемъ, постепенно уступаетъ мѣсто второму периоду, съ его яркимъ признакомъ—борьбой между углеродомъ и кремніемъ изъ-за кислорода. Съ нарастаніемъ температуры, накопляя все большую энергію своего сродства къ кислороду, С легко возстановляетъ закись желѣза и закись марганца, отчего выгораніе ихъ за второй периодъ почти прекращается, что опять таки весьма наглядно утверждаетъ кривая Мп, которая на протяженіи 5, 6, 7, 8, 9 и отчасти 10 минуты идетъ параллельно оси абсциссъ. Это постоянство во второй периодъ процентнаго содержанія въ ваннѣ желѣза и марганца даетъ основаніе констатировать въ ней измѣняющуюся концентрацію только двухъ элементовъ—С и Si. Поэтому рафинацію чугуна второго периода бессемеровскаго процесса, на основаніи закона Гульберга и Ваагэ¹⁾ можно разсматривать, какъ бимолекулярную реакцію. Скорость теченія этой послѣдней непрерывно измѣняется, а потому въ каждый данный моментъ она есть производная концентраціи W разсматриваемой среды по времени t:

$$\frac{dW}{dt}$$

Но такъ какъ скорость реакціи среды сложнаго состава по закону молекулярной концентраціи должна быть пропорціональна концентраціи каждаго отдѣльно вещества, то, обозначая концентрацію въ ваннѣ углерода черезъ W_A и кремнія черезъ W_B , находимъ соотвѣтствующее выраженіе, удовлетворяющее указанному выше условію:

$$-\frac{dW}{dt} = K \cdot W_A \cdot W_B^2 \quad (1)$$

Отрицательное значеніе производной взято потому, что съ возрастаніемъ времени концентрація убываетъ. K—есть факторъ пропорціональности, постоянная для данной температуры величина, которая поэтому можетъ быть названа константой реакціи.

Чтобы выяснитъ химическое значеніе этого фактора, допустимъ, что въ молекулярной реакціи:

$$-\frac{dW}{dt} = KW$$

$W=1$, тогда

$$K = -\frac{dW}{dt} \quad (2)$$

т. е. K означаетъ скорость для того частнаго случая, когда количество реагирующаго вещества равняется 1 молю (граммъ—молекулѣ).

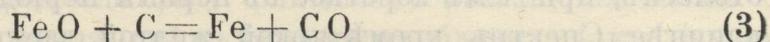
¹⁾ Законъ молекулярной концентраціи. См. новѣйшій трудъ проф. Чикагскаго университета А. Смита: Введеніе въ неорганическую химию. Выпускъ I, стр. 257. Одесса 1911 г.

²⁾ Проф. Плотниковъ. Физико-химія. Кіевъ.

Разсматривая выраженіе (1), видимъ, что каждому данному приращенію времени должно отвѣчать измѣненіе величины W_A и W_B , причемъ, если убываетъ болѣе энергично одна изъ нихъ, то относительно увеличивается другая и обратно.

Возвращаясь къ діаграммѣ № 5, видимъ, какъ эта связь концентрацій растворовъ С и Si въ желѣзѣ рѣзко сказывается на всемъ протяженіи второго періода процесса. Такъ, ордината третьей минуты указываетъ на энергичное выгораніе углерода и одновременно на остановку окисленія Si. Наоборотъ, начиная съ ординаты четвертой минуты С останавливаетъ свое выгораніе, протягивая кривую параллельно оси абсциссъ на протяженіи всей 5 и 6 минуты, тогда какъ кривая Si вновь энергично спускается книзу. Седьмая минута отмѣчаетъ собой начало вторичнаго выгоранія С и нѣкоторый изгибъ кривой Si, указывающій на чувствительность къ этой активности углерода быстроты выгоранія Si. Въ теченіе слѣдующихъ двухъ минутъ, а именно, 8 и 9 въ ваннѣ устанавливается, какъ бы нѣкоторое равновѣсіе въ интенсивности выгоранія этихъ борющихся другъ съ другомъ элементовъ съ тѣмъ, чтобы послѣ 10 минутъ произошелъ рѣшительный переломъ всего длящагося до этого времени внутренняго характера процесса. Въ этотъ критическій моментъ С завладѣваетъ кислородомъ и его кривая стремительно падаетъ внизъ, тогда какъ кривая Si особенно послѣ 11 минуты вяло тянется вправо, становясь все болѣе параллельной оси абсциссъ.

Второй періодъ, характеризующійся единовременнымъ, но перемежающейся интенсивности, выгораніемъ С и Si, имѣетъ съ химической стороны еще одинъ весьма отличительный признакъ, который заключается въ возстановительномъ дѣйствіи С на закись желѣза по реакціи:



Вскорѣ послѣ прохожденія кривыхъ чрезъ десятую минуту, когда большая часть С уже выгорѣла, наступаетъ третій періодъ Бессемеровскаго процесса, самый непродолжительный и характеризующійся появленіемъ въ газообразныхъ продуктахъ горѣнія бурыхъ паровъ FeO^1 . Газообразная закись желѣза появляется, какъ результатъ завершающагося рафинированія металла и въ силу этого весьма рѣшительнаго окисленія Fe кислородомъ дутья. Въ изобиліи образующіяся FeO и Fe_2O_3 насыщаютъ ванну и увлекаемые газами окружаютъ пламя конвертера бурымъ дымомъ. Дутье, спустя нѣсколько секундъ, послѣ появленія дыма, прекращаютъ и производятъ присадку шпигеля.

Въ изучаемую плавку этого послѣдняго на 677 пудовъ жидкаго чугуна было заброшено въ ванну 45 пудовъ состава: С—4,79%; Si—1,03%; Mn—14,83%; S—0,02%; Ph—0,171%.

По окончаніи загрузки шпигеля, на весьма короткое время, вновь пускаютъ дутье и этотъ завершающійся моментъ процесса является

¹⁾ Проф. Павловъ. Металлургія стали. 1907 г. стр. 44.

четвертымъ его періодомъ. Съ химической стороны послѣдній періодъ рѣзко отличается отъ всѣхъ предыдущихъ. Въ то время, какъ на протяжении всѣхъ трехъ предшествующихъ періодовъ шло обезуглероживаніе ванны черезъ выгораніе С, въ четвертый происходитъ обратное: богатая углеродомъ присадка обуглероживаетъ мягкое желѣзо ванны до стали желаемой твердости. Не менѣе крупную роль играетъ и Мн шпигеля, который является весьма энергичнымъ восстановителемъ, какъ закиси желѣза, растворенной въ металлѣ, такъ и двукремнеземака желѣза, находящагося въ шлакѣ. Это восстановление Fe идетъ по реакціямъ:

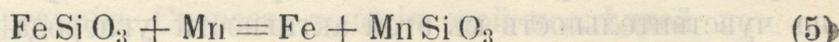
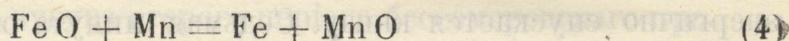


Таблица № 7 весьма наглядно иллюстрируетъ роль марганца присадки четвертаго періода: восьмая проба шлаковъ даетъ 14,10% MnO, а послѣдняя 9 содержитъ MnO въ количествѣ уже 23,96%.

Со стороны физическихъ явленій бессемерованіе характеризуется слѣдующими моментами: температурой, спектромъ, цвѣтомъ пламени и звуковыми эффектами.

Въ первый періодъ, когда температура ванны еще не высока, около 1300° и когда спектроскопъ показываетъ только одну желтую линію Na, пламя имѣетъ красно-желтый оттѣнокъ и сопровождается обиліемъ искръ. Постепенно, съ дальнѣйшимъ ходомъ операціи происходитъ на-ростаніе температуры, пламя свѣтлѣетъ, принимая слегка голубоватый отблескъ, при чемъ короткое въ первый періодъ, оно теперь становится длиннѣе. Спектръ, кромѣ яркой желтой даетъ четыре линіи слабо-зеленыхъ, указывающихъ на начало, болѣе или менѣе, значительнаго обезуглероживаніе ванны.

Процессъ, такимъ образомъ, вступаетъ во второй періодъ, температура котораго въ среднемъ равна 1400°. Весьма характеренъ для второго періода гремучій звукъ пламени, тогда какъ въ первый періодъ онъ былъ клокочущій. Къ концу первой половины этого періода цвѣтъ пламени становится ослѣпительно бѣлаго цвѣта, въ спектрѣ помимо ярко-зеленыхъ линій и желтой наблюдается появленіе еще голубыхъ. Второй періодъ самый продолжительный. Третій, наоборотъ, длится всего лишь нѣсколько секундъ и характеризуется, по преимуществу, температурой, поднявшейся уже до 1450—1500° и исчезновеніемъ зеленыхъ линій спектра, указывающихъ на конецъ выгоранія С. Пламя третьяго періода, оставаясь по своему цвѣту все тѣмъ же ослѣпительно-бѣлымъ, быстро укорачивается, окутываясь бурнымъ дымомъ отъ газообразной закиси FeO и окиси Fe₂O₃ желѣза. Четвертый періодъ бессемеровскаго процесса отъ третьяго ограничивается искусственно присадкой шпигеля. Отличаясь главнымъ образомъ химической стороной отъ всѣхъ

остальныхъ, этотъ періодъ обладаетъ тѣми же физическими признаками, которыми характеризовался предыдущій, за исключеніемъ лишь температуры, поднимающейся до 1600° и болѣе.

Сравнивая діаграмму южно-русского бессемерованія съ діаграммами, характеризующими иностранные процессы, видимъ, что она вполне родственна имъ и принадлежитъ къ одной съ ними категоріи. Діаграмма № 5 занимаетъ, какъ бы, промежуточное положеніе между діаграммами англійскаго (№ 1) и американскаго (№ 2) бессемерованія. Дѣйствительно, кривая Si всѣхъ этихъ діаграммъ, весьма энергично выгорая въ первую половину операціи, становится пологой во второй ея стадіи. Кривая Mn, круто спускаясь въ первыя минуты, далѣе тянется параллельно оси абсциссъ, какъ въ американскомъ бессемерованіи, такъ точно въ шведскомъ и въ южно-русскомъ. Выгораніе C въ первую половину процесса, подобно англійской діаграммѣ, обнаруживаетъ фиктивное обогащеніе ванны углеродомъ, тогда какъ вторая половина кривой этого элемента стремительно падаетъ внизъ, какъ это было видно на діаграммѣ американскаго и шведскаго рафинированія. Но наиболѣе индивидуалистично для южно-русскаго бессемерованія—это дуга фиктивного обогащенія ванны C, делящаяся всего лишь на протяженіи четырехъ минутъ, въ то время, какъ на англійской діаграммѣ этотъ феноменъ охватываетъ собой семь первыхъ минутъ процесса. Эти характеристическія черты разсматриваемыхъ діаграммъ объясняются главнымъ образомъ различнымъ химическимъ составомъ чугуновъ. Во-первыхъ, отношеніе C : S : англійской плавки было 1,58, а южно-русской—2,5, во-вторыхъ, кремнія англійскій чугунъ содержалъ 2,26%, южно-русскій всего лишь 1,48%. Оба эти фактора содѣйствуютъ тому, чтобы англійская діаграмма продлила фазу фиктивного обогащенія ванны C, а южно-русская ее сократила и тѣмъ самымъ приблизилась къ діаграммѣ американскаго бессемерованія.

4. Металлографическое изслѣдованіе пробъ плавки.

Изученіе структуры бессемеровскаго металла выразилось въ микроскопическомъ изслѣдованіи 10 шлифовъ пробъ, бравшихся изъ конвертера, черезъ каждыя двѣ минуты, на протяженіи всего процесса. Эти металлографическія наблюденія даютъ интересную и яркую картину генетической модификаціи металла, прошедшаго за періодъ своего рафинированія рядъ стаціонарныхъ моментовъ.

Сѣрый чугунъ, загруженный въ конвертеръ изъ миксера, подъ вліяніемъ нарастающей температуры ванны и химическихъ процессовъ трансформируется въ мягкое желѣзо, измѣняя въ отдѣльныхъ фазахъ своей рафинаціи, какъ эвтектику, такъ форму и величину выпадающихъ кристалловъ.

Фиг. 1 ($v=100$) изображаетъ собой структуру сѣраго чугуна, загруженнаго въ конвертеръ. На шлифѣ достаточно отчетливо зафиксирова-

но обильное выпаденіе графита въ видѣ волосовидныхъ побѣговъ, концентрирующихся мѣстами въ наукообразную форму.

Фиг. 2 ($v=100$) представляетъ изъ себя уже строеніе металла, подвергшагося продувкѣ въ конвертерѣ на протяженіи двухъ минутъ. Прежній характеръ структуры, столь характерной для сѣраго чугуна, на этомъ шлифѣ сохраняется лишь въ немногихъ мѣстахъ большими яйцевидными образованиями, которыя съ периферіи пронизываются ярко-бѣлыми иглами цементита (Fe_3C), окруженнаго въ свою очередь губчатой эвтектикой. Обязаны ли своимъ появленіемъ эти большія пятна сѣраго чугуна вторичной кристаллизациі графита, въ силу благоприятныхъ условій охлажденія¹⁾, или же процессъ обѣлѣнія сѣраго чугуна не завершился, за это время, цикла своего конституированія, сказать съ увѣренностью нельзя. Этотъ вопросъ въ металлографической литературѣ еще не достаточно разработанъ и не получилъ окончательно установившейся классификаціи. Разсматривая далѣе эвтектику, темной массой разбѣянной между бѣлыми иглами цементита, мы видимъ, что она мѣстами собирается въ весьма значительныя, круговидныя скопленія, часто расположенныя въ правильный рядъ, какъ это можно усмотрѣть съ правой стороны фиг. 2. При увеличеніи въ 1000 разъ (фиг. 3) эвтектика ясно обнаруживаетъ характеръ своего строенія, представляющагося совокупностью смѣшанныхъ (Mischkristalle) мелкихъ овализированныхъ кристалловъ. На фиг. 3 въ центральной части ея помещается разбѣденный большой бѣлый кристаллъ цементита, въ остовъ котораго вѣдрилились многочисленные эллипсоиды перлита. Нижній квадрантъ правой полуокружности даетъ наиболѣе рельефную картину трансформациі цементита въ эвтектику, подѣ влияніемъ внутренняго термо-химическаго процесса.

Слѣдующая затѣмъ фиг. 4 ($v=100$) говоритъ о томъ, какъ площадь занятая эвтектикой все увеличивается, а большія скопленія цементита обнаруживаютъ крупно-ноздреватое строеніе. При увеличеніи въ 1000 разъ (фиг. 5) эта пористая структура, въ темныхъ своихъ мѣстахъ, состоитъ изъ пластинчатаго перлита, который наиболѣе хорошо видѣнъ въ большой темной полосѣ эвтектики, расположенной въ правой полуокружности снимка. Шлифъ второй пробы (фиг. 4) интересенъ еще тѣмъ, что въ нѣкоторыхъ темныхъ пятнахъ эвтектики, по линіи соприкосновенія ихъ съ бѣлыми кристаллами цементита, проявляется свѣтло-сѣрую, дымчатую среду, представляющую изъ себя какъ-бы переходную стадію отъ цементита къ перлиту. Эта туманно представленная эвтектика видна достаточно ясно въ нижнемъ квадрантѣ лѣвой полуокружности фиг. 4.

Фиг. 6 ($v=100$) представляетъ собою снимокъ, сдѣланный со шлифа предыдущей пробы второй (фиг. 4 и 5), но протравленный пикра-

¹⁾ P. Goerens und N. Gutowsky. Experimentelle Studie über den Erstarrungs- und Schmelzvorgang bei Rechoisen. Metallurgie, 1908, Heft 5.

томъ калия. Въ противоположность предыдущей травкѣ (слабая NO_3H), перлитъ на фиг. 6 окрашенъ въ бѣлый цвѣтъ, а цементитъ въ темне-сѣрый. На снимкѣ изображены два большихъ бѣлыхъ ядра перлита, въ достаточной степени замѣтно проявляющаго свое пластинчатое строение. Но наиболѣе рельефна структура перлита на третьемъ нѣсколько сѣроватомъ ядрѣ, продолговатой формы, находящемся въ нижнемъ-квадрантѣ правой полуокружности. Всѣ эти три образования перлита окружены темной каймой, отдѣляющей ихъ отъ цементита. Въ такой же темной консистенціи, какъ-бы, плаваютъ и болѣе мелкія вкрапленія перлита, разсѣянные по массивѣ цементита.

Фиг. 7 является тѣмъ же шлифомъ (фиг. 6), но только съ него снятъ крокусомъ на сукнѣ верхній окрашенный пикратомъ калия слой протравы. Препарированный, такимъ образомъ, шлифъ обнаруживаетъ весьма наглядно рельефъ своей структуры. Верхній выпуклый контуръ снимка ограничиваетъ собой цементитъ, вторая болѣе низкая поверхность проявляетъ несомнѣнный характеръ перлита, пластинчатая структура котораго еще не вполнѣ уничтожена нѣжной шлифовкой и, наконецъ, темныя мѣста снимка, лежащія на третьемъ самомъ нижнемъ уровнѣ представляютъ изъ себя промежуточную эвтектику, растворяемую пикратомъ калия. Темная на фиг. 7, черная на фиг. 6 и свѣтло-дымчатая на фиг. 4 эвтектика есть ничто иное, какъ силико-карбитъ желѣза. Эта термомолекулярная эвтектика наиболѣе обильно образуется въ структурѣ третьей пробы бессемеровскаго металла (фиг. 8), отвѣщающаго шестой минутѣ процесса, когда Si выгоряетъ наиболѣе энергично. На фиг. 8 въ нижней половинѣ диска наблюдается значительное количество термомолекулярной эвтектики, какъ и на фиг. 4, представляющей дымчато-бѣловатой средой въ сферѣ темныхъ образований бимолекулярной эвтектики (цементитъ, ферритъ). При увеличеніи шлифа въ 1000 разъ (фиг. 9) особенно демонстративно выступаетъ эта термомолекулярная эвтектика. Такъ, въ нижнемъ квадрантѣ лѣвой полуокружности, лѣвѣе мощнаго выпаденія цементита можно видѣть два небольшихъ, бѣловатыхъ кристаллика, окруженныхъ дымчатой массой термомолекулярной эвтектики. Большую же часть снимка занимаетъ перлитъ, окрашенный въ темне-сѣрый цвѣтъ.

Фиг. 10 ($v=1000$) точно такъ же обнаруживаетъ присутствіе термомолекулярной эвтектики, которая окружаетъ здѣсь небольшой бѣлый кристаллъ, находящійся въ области большого, нѣсколько неправильной формы диска бимолекулярной эвтектики (верхній квадрантъ лѣвой полуокружности), окруженной въ свою очередь массивомъ ноздреватаго цементита.

То, что бѣловатая, дымчатая масса есть термомолекулярная эвтектика, состоящая изъ силико-карбида желѣза утверждаютъ слѣдующіе аргументы.

Въ классической работѣ проф. F. Wüst'a и L. Laval'я—*Experimentelle Untersuchung des Thomasprocesses*¹⁾—авторы, между прочимъ, говорятъ слѣдующее: „Ob auch das Eisencarbid etwas Silicium enthalten kann, ist nicht mit Sicherheit nachgewiesen, doch erscheint die Existenz eines Eisensilicocarbidess nicht unmöglich“.

Нѣсколько нерѣшительный тонъ этой цитаты не оправдываютъ имѣющіяся у насъ экспериментальныя справки. Во-первыхъ, возвращаясь къ діаграммѣ № 5, мы видимъ, что проба металла № 3, шлифъ которой только что былъ нами рассмотрѣнъ въ фиг. 8, 9, и 10, отвѣчаетъ ординатѣ шестой минуты процесса, когда С и Mn останавливаютъ свое выгораніе, протягивая соответствующія кривыя параллельно оси абсцисса, кривая же Si въ это время даетъ крутой спускъ внизъ, указывая на энергичное его выгораніе. Слѣдовательно, вліяніе кремніи неизбежно должно было сказаться на структурѣ металла, при инертности С и Mn. Увеличеніе въ перлитѣ дымчато-бѣловатой массы и фиксируетъ собой эту активность Si. Во-вторыхъ, пикратъ калия, достаточно хорошо растворяя въ себѣ Si, даетъ рельефъ (фиг. 7), на которомъ темныя мѣста находятся на самомъ нижнемъ уровнѣ и, такимъ образомъ, указываетъ на присутствіе въ нихъ кремнія¹⁾.

Фиг. 11 ($v=100$) изображаетъ собой структуру пятой пробы металла. Темная площадь бимолекулярной эвтектики значительно увеличилась по сравненію съ предыдущими снимками и это ясно указываетъ, что процессъ обезуглероживанія металла идетъ полнымъ ходомъ. Бѣлые кристаллы цементита теперь теряютъ губчатое строеніе и конституируются въ тонкую, но плотную сѣтку. Термолекулярной эвтектики остается самое ничтожное количество, что вполне гармонируетъ съ діаграммой южно-русскаго бессемерованія, кривая Si которой указываетъ, что этого элемента въ ваннѣ становится уже весьма немного.

Фиг. 12 ($v=100$) интересна своею красивой и оригинальною кристаллизацией цементита. Послѣдняго остается уже немного и онъ выпадаетъ въ двухъ разновидностяхъ: неправильныхъ, продолговатыхъ кристаллахъ съ весьма изрѣзанной конфигураціей и въ видѣ правильныхъ, тонкихъ, игольчатыхъ образованій. Черныя пятна, окружающія собой ядра цементита представляютъ изъ себя сорбитъ. Все же остальное пространство сѣроватаго оттѣнка заполнено однородной бимолекулярной эвтектикой.

Фиг. 13 носитъ, по своей структурѣ, явный характеръ эвтектоидной стали. Этотъ шлифъ стоитъ, какъ-бы на грани, раздѣляющей собою кристаллизацию цементита и феррита. Въ неясныхъ, продолговатобѣлыхъ скопленіяхъ уже намѣчается контуръ феррита, который на фиг. 14 слѣдующей пробы выпадаетъ мощной сѣткой. Процессъ обезуглероживанія подходитъ къ своему концу и на фиг. 15 мы встрѣчаемъ весьма

¹⁾ Metallurgie, 1908, Heft 15.

²⁾ Шлифъ находился въ кипящемъ растворѣ пикрата калия въ продолженіи 20 минутъ.

характерную структуру желѣза. Углерода въ металлѣ, какъ это видно изъ діаграммы № 5, остается лишь ничтожное количество.

Наконецъ, фиг. 16 даетъ намъ строеніе уже готоваго матеріала. По мелкой структурѣ шлифа, въ которой раздробленные, бѣлые ядра феррита чередуются съ темными скопленіями перлита, мы можемъ судить о характерѣ полученной рельсовой стали.

5. Термо-химическая сторона процесса.

Пирометрическія наблюденія, приведенныя во второй главѣ этой работы, будучи координированы въ систему, по ординатѣ которой наносится температура, а по абсциссѣ время, даютъ картину нарастанія температуръ бессемеровской ванны. Кривыя, полученныя такимъ образомъ, говорятъ о томъ, что температура металла все время безостановочно повышается, проявляя при этомъ весьма своеобразныя колебанія.

Однако, возможно ли отождествлять эти кривыя температуръ, данныя для которыхъ были собраны фотометрическими наблюденіями пирометра Wanner'a надъ пламенемъ бессемеровскаго конвертера въ періодъ плавки, съ тѣми дѣйствительными температурами, которыми обладалъ въ соотвѣтствующіе моменты рафинируемый металлъ? Начальныя точки оказывается ниже точекъ плавленія чугуна. Процессъ окисленія въ начальной стадіи совершается цѣликомъ внутри металлической ванны; выдѣляющееся въ значительномъ количествѣ тепло отъ горѣнія Si и Mn идетъ на разогревъ металла, С, какъ это было выяснено выше, почти не выгораетъ, въ силу чего въ продуктахъ горѣнія констатируется весьма незначительное содержаніе CO_2 , но зато въ пламени за это время максимальное процентное содержаніе азота¹⁾ и максимальное содержаніе свободного кислорода, достигающее 50%²⁾. Всѣ эти факторы естественно вліяютъ на отставаніе температуры пламени отъ температуры металла. Тѣмъ не менѣе, кривая температуръ пламени разсматриваемаго періода эквидистантна дѣйствительной кривой нарастанія температуры металла и, такимъ образомъ, даетъ несомнѣнно параллельную картину тепловыхъ эффектовъ самой ванны.

Съ дальнѣйшимъ ходомъ операціи процессъ окисленія идетъ все энергичнѣе, температура повышается, въ продуктахъ горѣнія наблюдается значительное появленіе CO_2 (съ 0,85 до 9,1 черезъ 5 минутъ отъ начала дутья по объему)¹⁾, неиспользованнаго кислорода становится все менѣе (съ 14,3 до 0,18 по объему за тѣ же 5 минутъ) и горѣніе, происходящее въ металлѣ, на цѣло тамъ не завершается, но часть оканчивается уже въ области пламени. Температура послѣдняго и ванны становится тождественными за весь второй и третій періодъ дутья, при чемъ

¹⁾ Проф. Павловъ. Металлургія стали стр. 40.

²⁾ Журналъ Русскаго Металлургическаго Общества № 2, за 1910 г. Статья кап. Давыдова «Изслѣдованіе нѣкоторыхъ явленій при бессемерованіи съ поверхностнымъ дутьемъ».

³⁾ Журналъ Русскаго Металлург. Общества, 1910 г., № 2, стр. 48.

въ послѣднія минуты есть основаніе предполагать, что температура пламени даже немного выше температуры ванны, въ силу того, что, благодаря дурной реакціи и всплескамъ металла, значительный % частицъ газообразнаго горючаго механически выносятся струею дутья вонъ изъ ванны и онѣ сгораютъ уже внѣ конвертера²⁾.

Выстроивъ кривую температуръ плавки № 1, намъ пришлось обратить вниманіе на поразительную связь и гармоничность въ колебаніяхъ между полученной кривой нарастанія температуры и кривой выгоранія кремнія, соответствующей діаграммѣ № 5. Хотя а priori и нужно было предполагать большую связь между этими двумя кривыми, такъ какъ главнѣйшимъ агентомъ тепла въ процессѣ Бессемера является Si, но полученные результаты, при нанесеніи обѣихъ кривыхъ на общую координатную систему съ однимъ и тѣмъ же масштабомъ, превзошли ожиданія теоретическихъ предпосылокъ.

Дѣйствительно, на діаграммѣ № 6 весьма наглядно усматривается эта взаимная зависимость кривыхъ. Какъ та, такъ и другая имѣютъ видъ убывающихъ синусоидъ, при чемъ кривая T идетъ вверхъ, а кривая Si обратно внизъ.

Обѣ кривыя состоятъ изъ фазъ, обращенныхъ то выпуклостью, то вогнутостью по оси абсциссъ. Фазы кривыхъ соответственно гармоничны другъ другу въ обратно-пропорціоначномъ отношеніи: если фаза кривой нарастанія температуры выпукла по отношенію къ оси абсциссъ, то соответствующая ей по времени фаза кривой выгоранія кремнія вогнута. На протяженіи первыхъ трехъ минутъ кривая T выпукла по оси абсциссъ, кривая же Si вогнута. Ординаты третьей минуты даютъ точки перегиба на обѣихъ кривыхъ: Кривая T теперь уже становится вогнутой, а кривая Si выпуклой къ оси абсциссъ. Эта вторая фаза длится до ординаты $5\frac{1}{2}$ минуты, гдѣ обѣ кривыя, перейдя вновь одновременно точку перегиба, измѣняютъ характеръ своей кривизны.

Далѣе отмѣтимъ точки ординатъ $8\frac{1}{5}$ минуты, 10 и $12\frac{1}{3}$, въ которыхъ кривыя вновъ перемѣняютъ свои кривизны по отношенію къ оси абсциссъ.

Этотъ волнообразный характеръ кривыхъ является весьма яркой иллюстраціей того внутренняго термохимическаго процесса, который происходитъ въ ваннѣ и который указываетъ на борьбу между Si и C изъ-за кислорода, слѣдствіемъ чего и являются колебанія въ нарастаніи температуры. Не меньшее подтвержденіе въ этихъ кривыхъ получаетъ и законъ молекулярной концентраціи, теоретически обосновывающій тотъ своеобразный и закономерный процессъ, который цементируетъ въ одинъ стройный, цѣльный комплексъ три главнѣйшихъ агента бессемерования: температуру, скорость выгоранія Si и скорость выгоранія C.

1) I. В. Ричардсъ. Расчеты по металлургіи. Часть специальная. Ст. 91—92. Изд. 1909 г. Авторъ на этихъ страницахъ говоритъ слѣдующее: „Температура газовъ почти та же, что и металлической ванны. Лучше всего конечно опредѣлять температуру газовъ непосредственно пирометромъ у самаго выхода ихъ изъ конвертера“.

Въ силу того, что наростаніе температуры въ рассматриваемомъ процессѣ, за второй и третій періодъ его, зависитъ всецѣло отъ скорости выгорания кремнія, а этотъ послѣдній въ свою очередь обнаруживаетъ зависимость чрезъ температуру отъ скорости выгорания S , мы имѣемъ возможность усматривать нѣкоторую функціональную связь въ этихъ явленіяхъ.

Обозначая чрезъ V скорость выгорания S_i , а чрезъ W скорость наростанія температуры бессемеровской ванны, имѣемъ, что

$$w = f(v) \text{ и } v = \varphi(w) \quad (6)$$

Подставляя первое во второе, находимъ

$$w = f[\varphi(w)]$$

Продифференцируемъ полученное выраженіе

$$w' = \{f[\varphi(w)]\}'$$

$$1 = f'(v) \cdot \varphi'(w)$$

или

$$\varphi'(w) = \frac{1}{f'(v)} \quad (7)$$

Послѣднее выраженіе есть свойство обратныхъ функцій, утверждающее, что производная обратной функціи равна обратному значенію производной прямой функціи. Такимъ образомъ, свойство кривыхъ диаграммы № 6, устанавливающее гармоничность ихъ фазъ другъ къ другу въ обратно-пропорціоальномъ отношеніи, подтверждается и уравненіемъ 7.

Желаніе лишитъ подмѣченное свойство кривыхъ наростанія температуры и выгорания кремнія случайнаго элемента явилось причиной новыхъ анализовъ на кремній одной изъ слѣдующихъ плавокъ для полученія контрольной кривой.

Съ этою цѣлью пробы металла плавокъ № 3 были подвергнуты анализу на опредѣленіе въ нихъ процентнаго содержанія S_i . Въ виду существеннаго значенія контрольной кривой, будетъ уместнымъ вкратцѣ изложить здѣсь методъ опредѣленія, при помощи котораго производились анализы пробъ плавки № 3 уже въ металлургической лабораторіи Томскаго Технологическаго Института.

Навѣска металла бралась въ 1 граммъ, которая и растворялась въ 30 куб. сантиметровъ крѣпкой соляной кислоты (1,19). Послѣ достаточнаго растворенія металла и выпариванія HCl на песочной банѣ, къ раствору прибавляютъ 5 куб. сант. крѣпкой сѣрной кислоты, разведенной въ 5 куб. сант. дистиллированной воды. Вторичное выпариваніе на пе-

сочной банѣ длилось до полной сухости осадка и до возможнаго ослабленія выдѣляющихся бѣлыхъ паровъ SO_3 .

По остываніи стакана, вновь прибавлялось 15 куб. сант. HCl и двойное количество воды. Подогрѣтый растворъ, послѣ легкаго вскипанія, фильтруютъ. Остатокъ смываютъ въ фильтръ подогрѣтой соляной кислотой (1 : 2).

Далѣе фильтръ промываютъ до исчезновенія реакціи на желѣзо (по пробѣ роданистымъ аммоніемъ). Послѣ этой операци, осадокъ вмѣстѣ съ фильтромъ, немного подсушивъ, сжигаютъ въ платиновомъ тиглѣ до полученія снѣжно-бѣлой SiO_2 . Послѣднюю взвѣшиваютъ и вычисляютъ кремній.

Произведенные, такимъ образомъ, анализы пробъ плавки № 3 дали слѣдующіе результаты:

Таблица № 8.

Номера плавки.	Процентное содержаніе Si.
0	1,38
1	0,97
2	0,78 (?)
3	0,70
4	0,42
5	0,13
6	0,05

Нанеся на одну и ту же систему координатъ данныя таблицы № 3 и № 8, получаемъ діаграмму № 7 съ двумя кривыми: температуры и кремнія. Эта контрольная діаграмма, съ перваго же взгляда на нее, обнаруживаетъ полную аналогію съ предыдущей (№ 6), подчеркивая не менѣе рѣшительно тѣ же колебанія фазъ и ту же функциональную зависимость, которая была констатирована выше.

Дѣйствительно, въ первыя двѣ минуты отъ начала дутья кривая T вогнута къ оси абсциссъ, а кривая Si выпукла. Ординаты второй минуты даютъ одновременно точки перегиба для обѣихъ кривыхъ, которыя измѣняютъ свою кривизну, даящуюся до пятой минуты, гдѣ вновь наблюдается точка перегиба, какъ на той, такъ и на другой кривой. Слѣдующія фазы кривыхъ отграничиваются точками перегиба ординатъ 8 и $10\frac{1}{2}$ минуты.

На 12 минутѣ произведена присадка шпигеля. Для полученія контрольной кривой были выбраны пробы третьей плавки потому, что кривая температуръ этой послѣдней даетъ наибольшую амплитуду колебаній, убывающихъ фазъ, а, слѣдовательно, и кривая выгорания Si *residant* должна была проявить наибольшую волнообразность.

Итакъ, формулируя открытыя выше свойства кривыхъ діаграммъ № 6 и № 7, мы получаемъ слѣдующія три положенія:

а) Подъемъ кривой нарастанія температуры бессемеровской ванны пропорціоналенъ скорости выгоранія кремнія;

б) Фазы колебаній кривой выгоранія кремнія гармоничны въ обрат-но-пропорціональномъ отношеніи колебаніямъ соотвѣтственныхъ фазъ кривой нарастанія температуры;

в) Точки перегиба кривыхъ T и Si совпадаютъ на ординатахъ по времени.

Кромѣ этихъ особенностей излучаемыхъ кривыхъ, онѣ обладаютъ еще однимъ весьма интереснымъ свойствомъ. Такъ, при разсмотрѣннй контрольной діаграммы № 7, была обнаружена тенденція ординатъ кривыхъ сохранять въ суммѣ одну и ту же постоянную величину за весь второй и третій періодъ процесса. Если обозначимъ ординату кривой нарастанія температуры черезъ I_1 , а ординату кривой выгоранія кремнія черезъ I_2 , то изъ діаграммы № 7 имѣемъ въ сантиметрахъ:

$$I_1^{\text{II}} + I_2^{\text{II}} = 6,6$$

$$I_1^{\text{IV}} + I_2^{\text{IV}} = 6,7$$

$$I_1^{\text{I}} + I_2^{\text{I}} = 6,8$$

$$I_1^{\text{VI}} + I_2^{\text{VI}} = 6,7$$

$$I_1^{\text{VII}} + I_2^{\text{VII}} = 6,6$$

$$I_1^{\text{VIII}} + I_2^{\text{VIII}} = 6,5$$

$$I_1^{\text{X}} + I_2^{\text{X}} = 6,7$$

$$I_1^{\text{XI}} + I_2^{\text{XI}} = 6,7$$

$$I_1^{\text{I}} + I_2^{\text{I}} = 6,7$$

Обобщая, находимъ:

$$I_1^i + I_2^i = \text{Constans} \quad (9)$$

Діаграмма № 6, хстя и проявляетъ ту же тенденцію кривыхъ сохранять постоянство суммы своихъ ординатъ, но нѣсколько въ меньшихъ размѣрахъ. Къ сожалѣнію, ограниченіе излагаемаго изслѣдованія рамками дипломной работы не позволило болѣе детально остановиться на разработкѣ подмѣченныхъ свойствъ сопоставляемыхъ кривыхъ, а въ особенности на доказательствѣ уравненія 9. Между тѣмъ, если дальнѣйшія изслѣдованія подтвердятъ справедливость намѣченныхъ положеній, то изъ области теоретической вопросъ можетъ быть перенесенъ уже въ сферу практической металлургіи и реализованъ заводской практикой. Дѣло въ томъ, что уравненіе 9 даетъ идею опредѣлять % содержаніе Si въ ваннѣ немедленно пирометрическимъ путемъ, минуя химическій анализъ: зная температуру въ данный моментъ процесса, а слѣдовательно, и ординату ея въ соотвѣтствующемъ масштабѣ, возможно по заранее составленнымъ таблицамъ узнавать и % содержаніе въ ваннѣ Si .

Разсмотримъ теперь совмѣстно всѣ имѣющіяся пирометрическія наблюденія, внесенныя въ таблицы второй главы и охватившія собой

пять бессемеровскихъ плавокъ. Нанеся съ этою цѣлью данныя таблиць № 1, № 2, № 3, № 4, и № 5 на общую систему координатъ, получаемъ пять кривыхъ діаграммъ № 8.

Кривыя первыхъ четырехъ плавокъ идутъ переплетающимися лучами пучка и лишь кривая плавки № 5 проявляетъ нѣкоторое отклоненіе отъ общаго характера остальныхъ. Пунктирныя линіи, обрывающія кривыя, изображаютъ собой присадку шпигеля. Какъ видно изъ діаграммы, ванна понижаетъ температуру за время остановки дутья для присадки на самую ничтожную величину, за исключеніемъ плавки № 1, въ которой температура понизилась на 170° . Этотъ скачокъ температуры объясняется тѣмъ, что процессъ этой плавки былъ искусственно продленъ нѣсколько дольше, чѣмъ это дѣлалось обычно, съ тою цѣлью, чтобы дать полную картину выгоранія элементовъ. Значительная температура, достигшая 1635° естественно содѣйствовала болѣе энергичному охлажденію ванны, чѣмъ при ординарныхъ плавкахъ, съ температурой момента присадки всего лишь около 1480° (№ 2 и № 3).

Кривыя нарастаній температуръ бессемеровскихъ плавокъ, нанесенныя такимъ образомъ на общую координатную систему, проявили весьма интересную особенность—пересѣкаться въ одной точкѣ, соответствующей ординатѣ $10^{1/3}$ минуты отъ начала процесса. Исключеніе представила собой лишь кривая плавки № 5 и тѣмъ самымъ, какъ бы, обнаружила нѣкоторую аномалію. Дѣйствительно, начальный моментъ этой плавки даетъ самую низкую температуру изъ всѣхъ разсматриваемыхъ пяти кривыхъ. Процессъ идетъ стылмымъ ходомъ и не смотря на то, что кривая съ 9 минуты, точно подчиняясь общему закону кривыхъ температуръ пересѣкается въ одной точкѣ, обнаруживаетъ значительное усиленіе подняться вверхъ, тѣмъ не менѣе, проходитъ значительно правѣе общаго пункта пересѣченій.

Проведя абсциссу общаго скрещенія кривыхъ, узнаемъ, что эта точка соответствуетъ 1420° по С.

Чѣмъ же особеннымъ характеризуется этотъ моментъ со стороны внутреннихъ термо-химическихъ явленій? Для выясненія этого вопроса обратимся къ діаграммѣ № 5 выгоранія элементовъ. Ордината разсматриваемой точки, имѣющей своею абсциссой время равное $10^{1/3}$ минуты отмѣчаетъ на этой діаграммѣ тотъ рѣшительный моментъ второго періода процесса, когда дѣлящаяся до сихъ поръ напряженная борьба между С и Si изъ за кислорода оканчивается въ пользу перваго элемента. Кривая углерода съ этого момента стремительно спускается внизъ, а кривая Si, оканчивая свое энергичное выгораніе, медленно начинаетъ тянуться параллельно оси абсциссъ.

Въ этомъ пунктѣ мы имѣемъ дѣло, какъ бы, съ рѣшающимъ моментомъ плавки и естественно будетъ предложить наименовать пересѣче-

не кривыхъ температуръ различныхъ плавокъ—точкой кризиса бессемеровскаго процесса ¹⁾).

Кривая температуръ плавки № 5, не пройдя точку кризиса процесса, тѣмъ самымъ подтверждаетъ, а не отрицаетъ наличности этого критическаго момента въ плавкѣ Бессемера. Дѣйствительно, изъ протоколовъ наблюдений усматривается, что при началѣ дутья мастеръ, ведущій плавку, загрузилъ значительное количество скрапа, въ виду нѣскольکو большаго % содержанія Si въ поданномъ чугунѣ, чѣмъ это было раньше, желая тѣмъ самымъ не допустить слишкомъ горячаго хоба. Но оказалось, что эта предосторожность была излишней и явилась причиной обратнаго явленія: плавка стала холодной до присадки, а послѣ нея кривая обнаруживаетъ высокое поднятіе температуры, достигающей 1635°. Точно такую же картину сильнаго повышенія температуры послѣ присадки показываетъ и кривая плавки № 4, шпигель которой былъ загруженъ нѣсколько рано: кривая не прошла еще критической точки.

Зато плавки № 2 и № 3 нужно признать вполне нормальными и удачно проведенными. Какъ показываютъ ихъ кривыя температуръ, присадка была произведена, спустя 1½—2 минуты по прохожденіи ими точки кризиса, т. е. въ тотъ моментъ, когда Si и C въ ваннѣ уже закончили свое энергичное выгораніе и присутствіе ихъ въ металлѣ не превышаетъ—перваго сотыхъ долей процента, а второго—десятыхъ. Въ силу этого происходитъ спокойное повышеніе температуры, послѣ введенія шпигеля, и кривыя даютъ максимальную температуру въ предѣлахъ отъ 1560° до 1610°.

Матеріалъ проведенныхъ по такой схемѣ плавокъ является вполне доброкачественнымъ, какъ то обнаруживаютъ испытанія на разрывъ механической лабораторіи, давшей нижеслѣдующіе результаты:

Таблица № 9.

№ плавки.	Развивающ. грузъ въ klg.	Удлиненіе.
2	78	11
3	73	13

Діаграмма № 8 обращаетъ на себя вниманіе еще однимъ весьма любопытнымъ явленіемъ. Это послѣднее заключается въ томъ, что кривыя нарастанія температуръ, при концѣ процесса, обнаруживаютъ остановку и на нѣкоторое время даютъ горизонтальныя прямыя.

¹⁾ Авторъ считаетъ далеко не достаточными тѣ эксперименты, на основаніи которыхъ была констатирована точка кризиса. Поэтому, этотъ вопросъ ставится имъ не въ формѣ утвержденія, а лишь предложенія.

Такъ, кривая плавки № 3 горизонтальна на протяженіи 23 и 24 минуты, кривая № 2 горизонтальна во вторую половину 21 минуты и всей 23 и 24, кривая № 4 горизонтальна во время 21 минуты и № 1 на протяженіи половины 15 и 16 минуты. Въ эти періоды металлъ въ ваннѣ точно кипитъ, оставляя постоянной свою температуру.

Является ли эта стадія конца процесса естественнымъ и желательнымъ выходомъ металла, сказать за отсутствіемъ болѣе обширныхъ экспериментальныхъ данныхъ, нельзя. На этотъ вопросъ могутъ отвѣтить дальнѣйшія опытыя данныя механической и металлографической лабораторій, рисующихъ картину, какъ степени сопротивляемости матеріала разрушающими усиліями, такъ и структурныхъ формоизмѣненій металла и характера его кристаллизаціи.

Обращаясь къ діаграммамъ иностранныхъ процессовъ Бессемера, приведенныхъ въ 1 главѣ работы, мы можемъ видѣть, по характеру кривыхъ, въ какой моментъ эти плавки проходятъ свою точку кризиса. Самое раннѣе прохожденіе даетъ шведское бессемерованіе (діаграмма № 3); точка кризиса котораго лежитъ на ординатѣ второй минуты и этотъ послѣдній моментъ является наиболѣе характеристичнымъ для шведскаго процесса.

Американская діаграмма (№ 3) выгоранія элементовъ говоритъ, что точка кризиса ея кривой температуры должна находиться между 3 и 4 минутой отъ начала дутья. Англійскій процессъ проходитъ точку своего кризиса между 7 и 8 минутой. Что же касается Уральскаго бессемерованія, то оно совершенно не обладаетъ этимъ характернымъ моментомъ бессемеровскаго процесса, и точка кризиса здѣсь отсутствуетъ.

6. Заключение.

Концентрируя всѣ экспериментальныя данныя, характеризующія собой химическія и физическія явленія бессемеровскаго процесса, въ одну схему, мы получаемъ слѣдующую таблицу (см. стр. 23).

Изъ всего вышеизложеннаго усматривается, что термическій факторъ въ бессемеровскомъ процессѣ играетъ кардинальную роль, вліяя рѣшительно на всѣ его физическія и химическія явленія.

Кривая нарастанія температуры находится въ тѣсной органической связи со скоростью выгоранія кремнія, проявляя законмѣрную, функциональную зависимость по отношенію къ этой послѣдней.

Металлографическія изслѣдованія подтверждаютъ выводы термохимическаго анализа. Значеніе пирометрическихъ контрольных наблюденій, поэтому, при бессемеровской плавкѣ становится внѣ сомнѣнія.

Ни личный многолѣтній опытъ, ни спектроскопическія наблюденія, ни цвѣтъ и характеръ пламени не могутъ дать въ любой моментъ процесса ту дѣйствительную картину совершающихся внутри ванны термохимическихъ превращеній, которую вскрываетъ пирометръ.

Таблица № 10.

Періоды	Общая характеристика периодовъ.	Химическія явленія.	Температура	Спектръ.	Цвѣтъ пламени.	Микроструктура.	Звуковыя явленія.
I	Шлакообразование.	$\text{FeO}; \text{MnO}; \text{SiO}_2;$ $\text{FeSiO}_3; 3 \text{MnO}. 2 \text{SiO}_2$	1300°	Слабая желтая линия.	Красножелтый.	Графитъ; Цементитъ; Перлитъ;	Звукъ пламени клокочущій.
II	Обезуглероживаніе.	$\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$	1400°	Яркая желтая, 4 зеленныя и голубыя линіи.	Голубоватый.	Цементитъ. Перлитъ.	Звукъ пламени гремучій.
III	Обезуглероживаніе.	FeO и Fe_2O_3 —газообразныя.	1450°	Яркая желтая.	Ослѣпитель-но-бѣлый.	Перлитъ; Ферритъ.	Звукъ пламени спокойнѣе.
IV	Обуглероживаніе.	$\text{FeO} + \text{Mn} = \text{Fe} + \text{MnO}$ $\text{FeSiO}_3 + \text{Mn} = \text{Fe} +$ $+ \text{MnSiO}_3$	1600°	Желтая.	Ослѣпитель-но-бѣлый.	Перлитъ; Ферритъ.	Звукъ пламени шумящій.

Его показанія относятся ко всѣмъ выше перечисленнымъ способамъ опредѣленія момента присадки и конца рафинации металла, какъ объективный критерій относится къ субъективнымъ оцѣнкамъ.

Въ каждомъ рационально оборудованномъ металлургическомъ заводѣ при бессемеровскихъ конвертерахъ должно быть по пирометру, какъ ихъ неизбѣжному спутнику.

Въ заключеніе этой работы, можемъ сказать, что какъ личный весьма скромный опытъ, такъ въ наибольшей степени изслѣдованіе послѣднихъ лѣтъ по бессемерованію и томасированію иностранныхъ¹⁾ и русскихъ²⁾ экспериментаторовъ говорятъ о томъ, что техника далеко еще не взяла отъ патента Бессемера того, что онъ можетъ дать.

1911 г. Мартъ.

Л. Красинъ.

1) Wüst, Howe, Campbell, Wiborgh, Le-Chatelier, Laval, Hartig, Shelby и др.

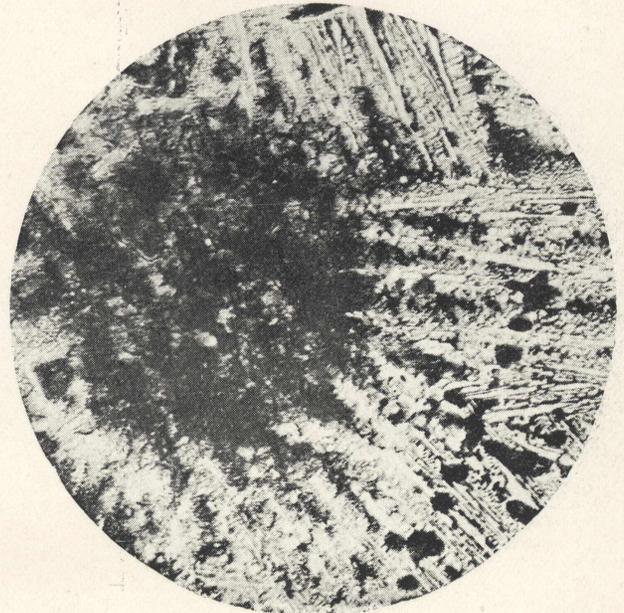
2) Павловъ, Вейнбергъ, Давыдовъ и др.

Къ статъѣ Л. Красина.



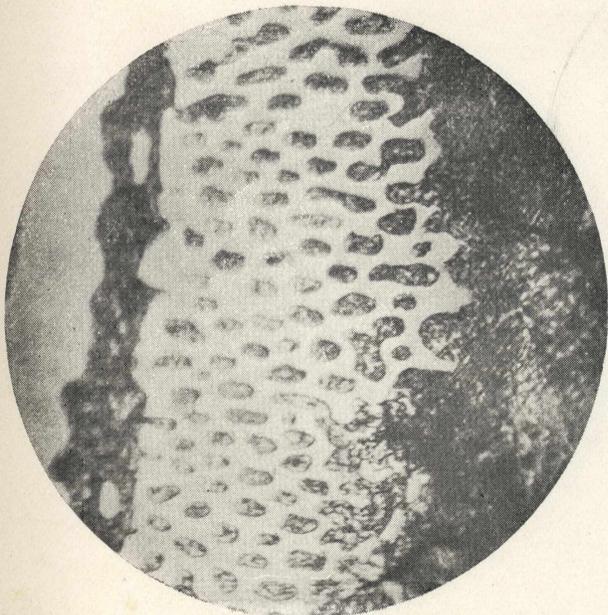
Фиг. 1.

$v=100$



Фиг. 2.

$v=100$



Фиг. 3.

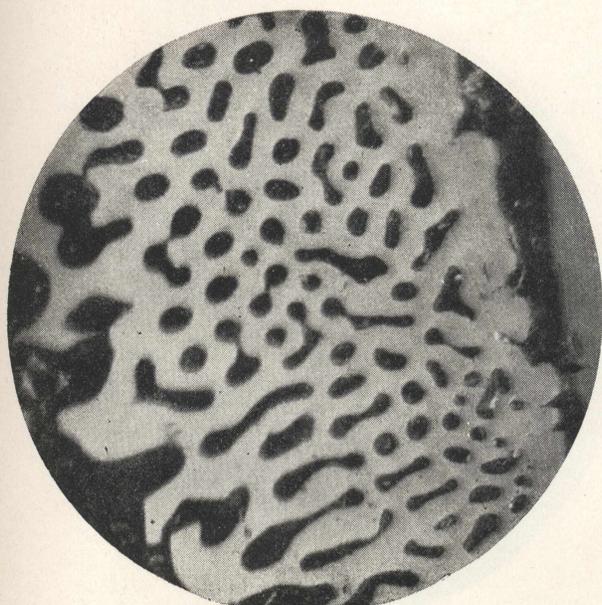
$v=1000$



Фиг. 4.

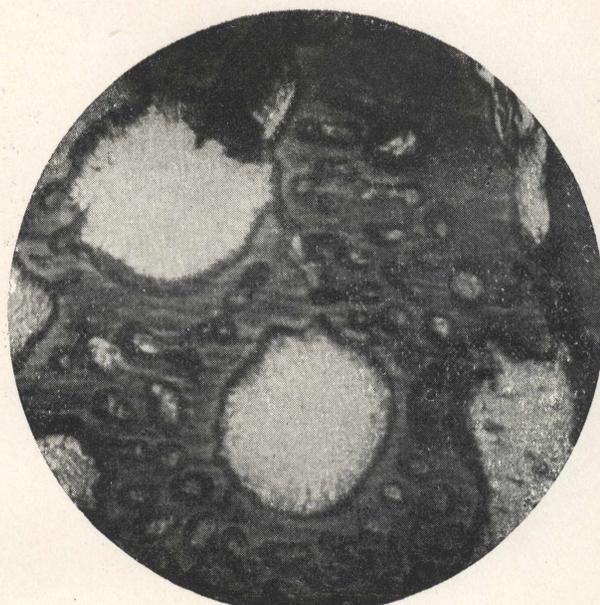
$v=100$

Къ статъѣ Л. Красина.



Фиг. 5.

$v=1000$



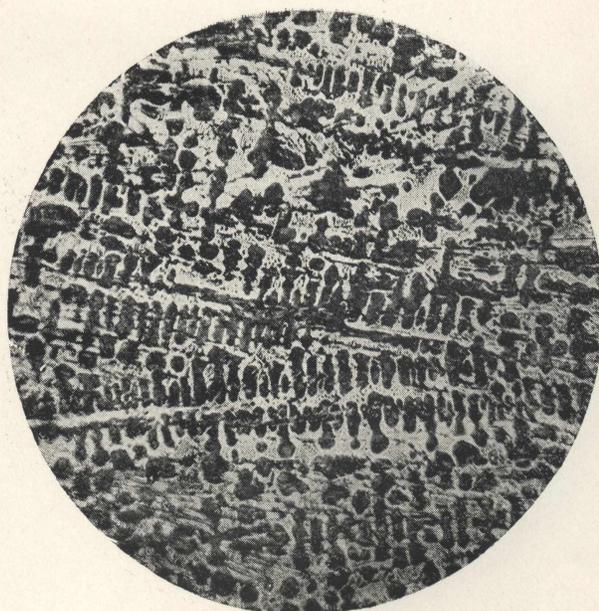
Фиг. 6.

$v=1000$



Фиг. 7.

$v=1000$



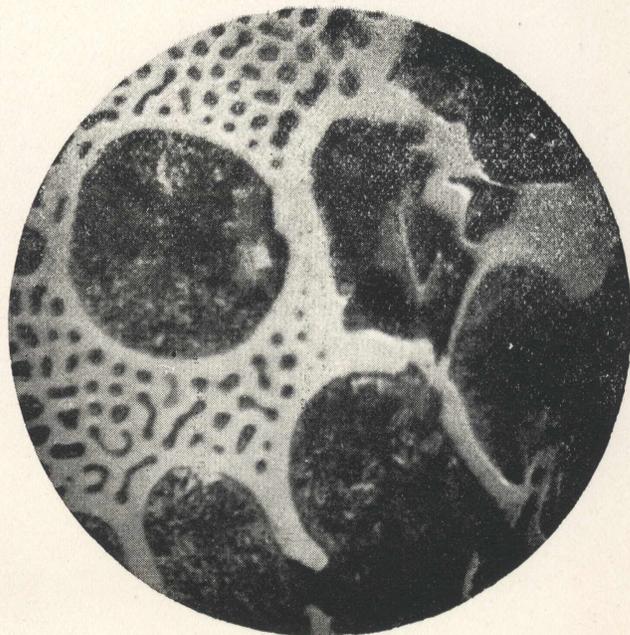
Фиг. 8.

$v=100$

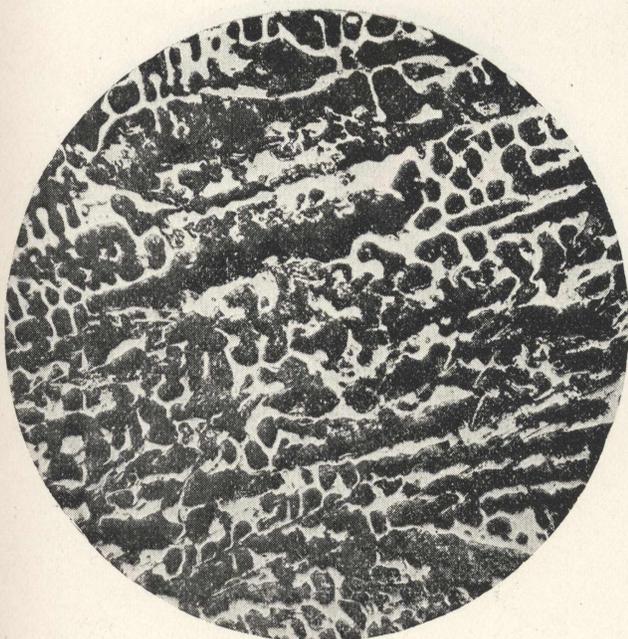
Къ статья Л. Красина.



Фиг. 9. $v=1000$



Фиг. 10. $v=1000$



Фиг. 11. $v=100$



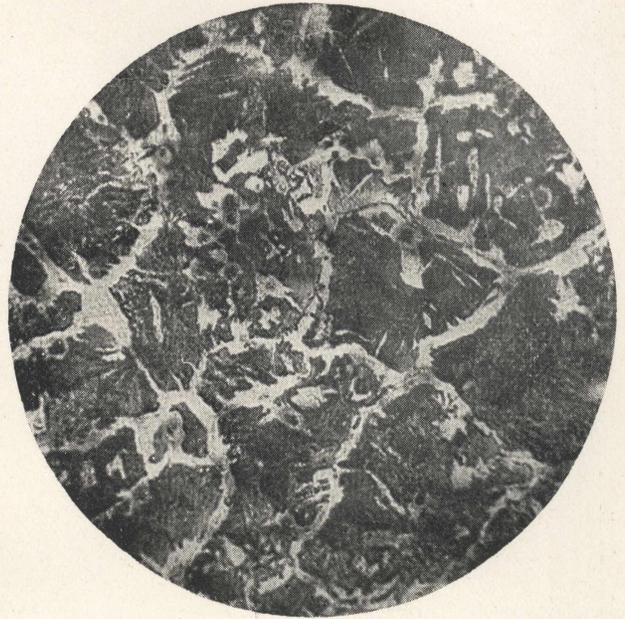
Фиг. 12. $v=100$

Къ статъѣ Л. Красина.



Фиг. 13.

$v=100$



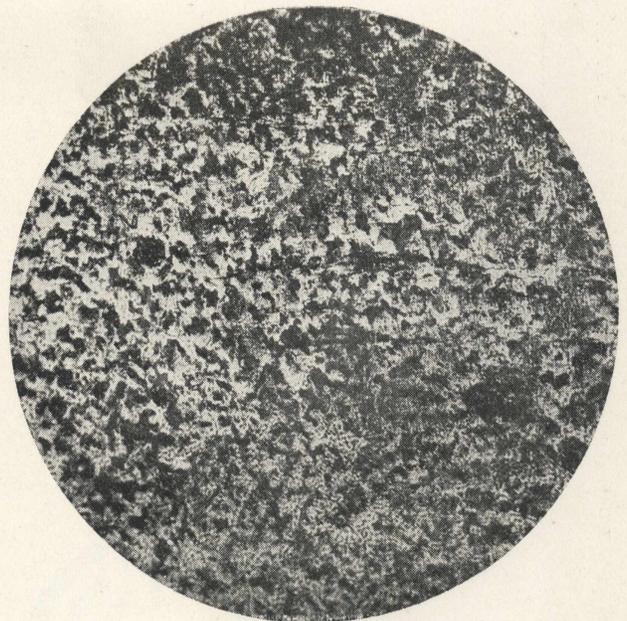
Фиг. 14.

$v=100$



Фиг. 15.

$v=100$



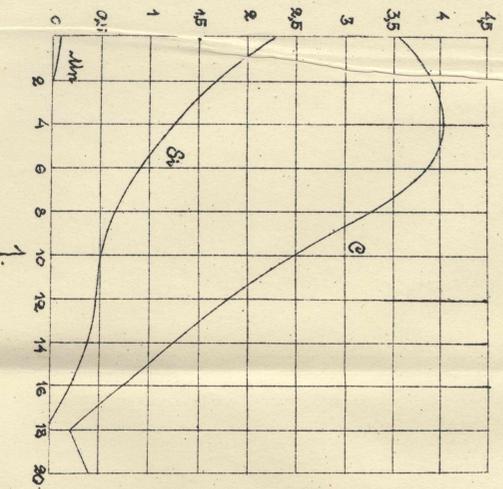
Фиг. 16.

$v=100$

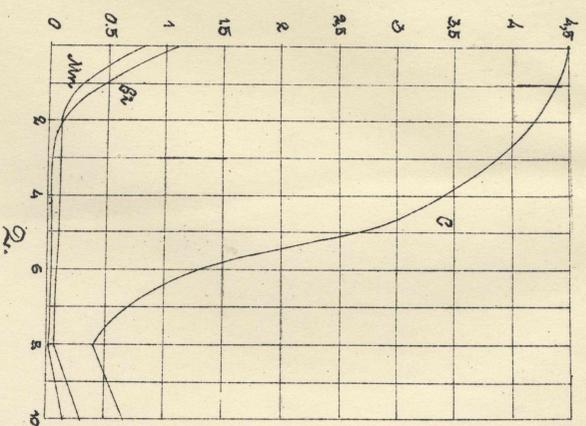
№ 2, станция 1, Стрелитна: № 26 вопрос от энергетического-графического учреждения

бассейновского процесса.

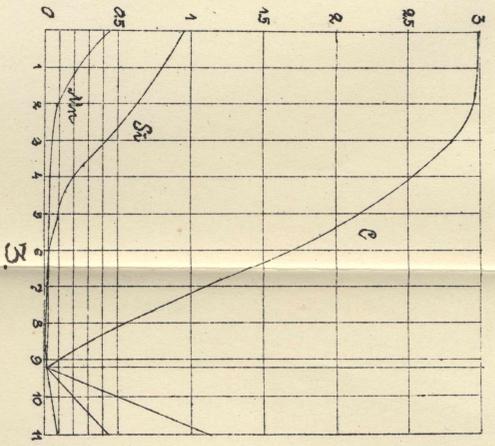
Таблица 5
Стрелитна.



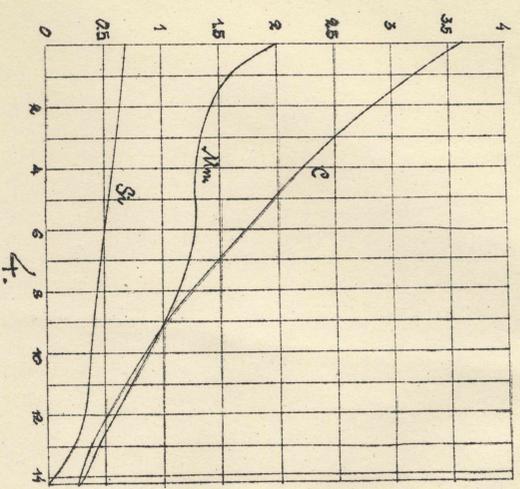
1.



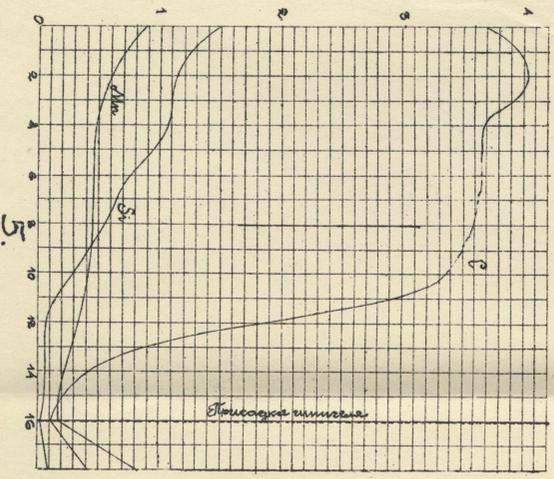
2.



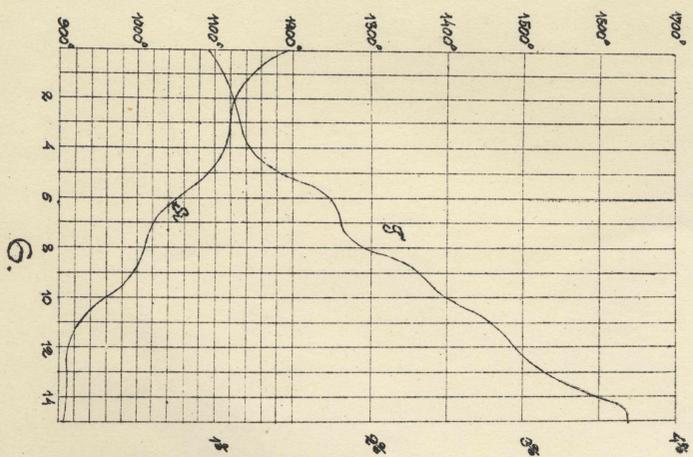
3.



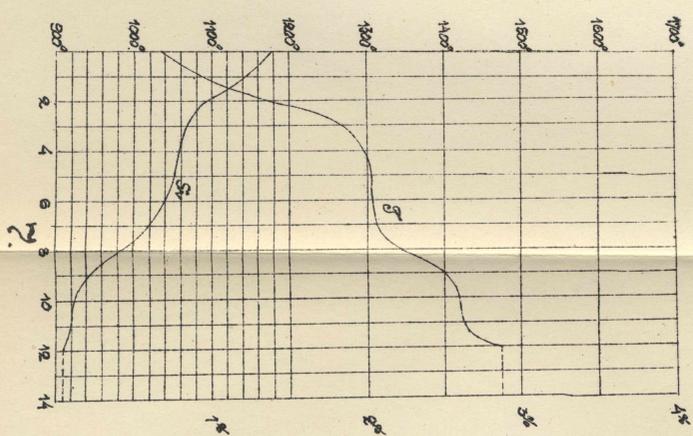
4.



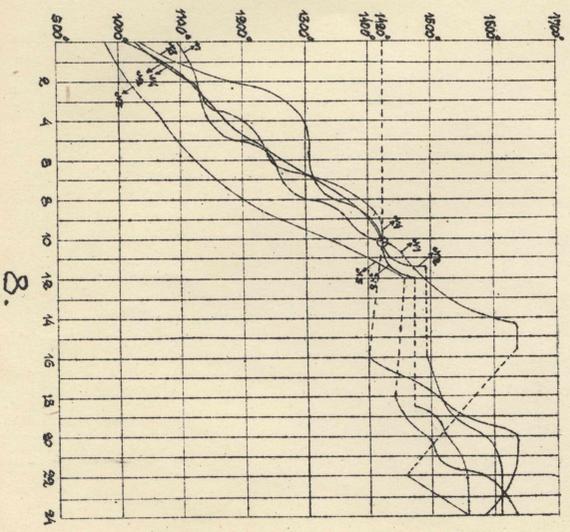
5.



6.



7.



8.