

Р177033

Дж. Ньютон

ВВЕДЕНИЕ В МЕТАЛЛУРГИЮ



МЕТАЛЛУРГИЗДАТ 1943



ДЖ. НЬУТОН

ВВЕДЕНИЕ В МЕТАЛЛУРГИЮ

КУРС ОБЩЕЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Перевод с английского

С. В. ШИБАЕВА и В. П. НИКОЛИЧ

Под редакцией

проф. докт. И. Н. ПЛАКСИНА и инж. С. В. ШИБАЕВА



ГОСУДАРСТВЕННОЕ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛИТЕРАТУРЫ ПО ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Москва 1943

AN INTRODUCTION TO
METALLURGY

by

Joseph Newton

Assistant Professor of Metallurgy,
University of Idaho
New-York

Аннотация

Настоящая книга — один из новых американских учебников для высшей школы. Она является оригинальной по содержанию и построению. Автор ставит себе задачей ознакомить студента, приступающего к изучению отдельных металлургических специальностей, с основами металлургии, а также с сущностью различных процессов. Описанию металлургических процессов предшествует изложение важнейших сведений по металловедению, обработке металлов и по физической химии.

Книга может служить пособием для студентов вузов как черной, так и цветной металлургии. Она может быть полезной и для инженеров-производственников.

Доступность изложения, содержание и форма построения книги позволяют рекомендовать ее и читателям не-специалистам, которые хотят ознакомиться с основами металлургии.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Книга Дж. Ньютона является одним из новых американских учебников.

Для построения цикла изучения металлургии в высшей школе большое значение имеет методика преподавания курсов общей металлургии и основ металлургии. Эти курсы изучаются, с одной стороны, студентами-металлургами перед слушанием специальных металлургических курсов, а с другой стороны, студентами других специальностей (обогащателями, горняками, технологами, экономистами). Методически эти курсы строятся по двум различным принципам: по процессам или по металлам.

Ряд известных руководств излагает общую металлургию с подразделением по основным металлургическим процессам. Таковы книги Гофмана¹, Гийэ², Лидделля и Дэна³.

В других случаях главы общих курсов металлургии строятся по производствам отдельных металлов. К числу таких курсов относятся многие советские⁴ и иностранные⁵ книги.

Первый метод построения курса — по процессам — весьма удобен в тех случаях, когда изучающий в дальнейшем слушает ряд специальных курсов металлургии (например тяжелых, легких и благородных металлов). Такое предварительное изучение дисциплины по признаку процессов дает возможность хорошо уяснить основные положения всех металлургических процессов. Учащийся приучается к научному подходу в разрешении металлургических задач и представляет себе металлургию, как единую научно обоснованную отрасль технологии. В некоторых случаях в курсах основ металлургии почти отсутствует описательная часть и в них весьма детально излагаются физико-химические (особен-

¹ H. O. Hofman, *General Metallurgy*, N. Y., 1913.

² L. Guillet, *Traité de metallurgie générale*, Paris, 1922.

³ D. M. Liddell a. G. E. Dean, *The principles of metallurgy*, N. Y., 1933.

⁴ Проф. Г. А. Шахов, *Металлургия*, Общий курс, М., 1940.

⁵ Prof. W. M. Gowland, *The non — ferrous metals*, 4 Ed., London, 1930.
L. S. Austin, *The Metallurgy of the common metals*, London, 1926.

но термодинамические) основы металлургических процессов¹. Последнее обстоятельство дает повод называть эти курсы теорией металлургических процессов².

Ввиду такого разнообразия в методах построения курсов, являющихся введением в изучение металлургии, большой интерес представляет книга Дж. Ньютона. Кроме построения курса по процессам, ее характерной особенностью является изучение свойств металлов и их сплавов до изучения металлургических процессов. Благодаря этому читатель начинает изучение металлургии с ознакомления со свойствами металлов, изложенными в весьма доступной форме. Начиная с первых глав, автор чрезвычайно наглядно применяет общие сведения о свойствах металлов к решению практических задач получения сплавов и методов их обработки.

Через всю книгу красной нитью проходит основная задача автора — знакомить читателя с принципами металлургии. Эта задача в большей части книги разрешена удачно. В немногих словах, отбрасывая многочисленные детали, автор дает ясное представление о самой сущности излагаемого вопроса. С этой точки зрения, в методическом отношении книга является одним из лучших учебников для американской высшей школы наряду с недавно опубликованными учебником проф. Годэна³ и третьим изданием книги проф. Бэгби⁴.

Книга Дж. Ньютона будет весьма полезным пособием для студентов и производственников.

¹ R. Schenk, *Physicalische Chemie der Metalle*, 1909.

См. также франц. перев. с добавл. H. Lallement, Paris, 1911.

Г. Шенк, *Физико-химия металлургических процессов* (пер. с нем.), ч. I, 1935; ч. II, 1936, Харьков—Киев.

Ф. Зауэрвальд, *Физическая химия металлургических реакций* (пер. с нем.), 1932, Харьков—Днепропетровск.

Проф. А. Н. Вольский, *Теория металлургических процессов*, ч. I, М., 1935; см. также А. Ф. Капустинский, *Физическая химия металлургических процессов*, т. I, М., 1933.

² G. E. Dean, *Theoretical Metallurgy*, 1924.

Проф. докт. В. С. Крым, *Теория металлургических процессов*, Харьков, 1936.

Проф. И. А. Соколов, *Химическая термодинамика и теория металлургических процессов*, Свердловск, 1938.

³ A. M. Gaudin, *Principles of Mineral dressing*, N. Y., 1939.

⁴ Ed. Wigbee, *A textbook of fire assaying*, 3 Ed., N. Y., 1940. (Книга переведена на русский язык в 1937 г. со второго издания).

Для преподавателей и авторов учебников книга является интересным методическим опытом построения учебника для высшей школы.

В то же время в книге имеются серьезные упущения, в частности, включение некоторых разделов ее в курс «Введение в металлургию» (например: металлообработка, обогащение руд) не вполне доказано в методическом отношении. Приходится сожалеть, что весьма существенное для металлурга обобщение свойств химических соединений, важных для пирометаллургических процессов, не дано в достаточной степени полно.

В советском издании этой книги сделаны небольшие сокращения в тех разделах, которые включают экономические и статистические сведения, рассчитанные преимущественно на американского читателя. В то же время сделаны небольшие дополнения, главным образом в части библиографии. Последняя пополнена ссылками на советскую литературу и доведена до мая 1941 г. Кроме того, оказалось необходимым сделать очень краткие примечания по существу излагаемых вопросов в тех случаях, когда положения автора сделались устаревшими (например о структуре вещества, система платина—золото, некоторые формулы в разделе обогащения руд, глава по гидрометаллургии и др.).

В некоторых случаях внесены уточнения непосредственно в текст книги (уточнение химических формул, уравнений реакций, терминологии и переработка некоторых примеров с переводом на метрическую систему мер).

При этом мы старались избежать изменения стиля изложения автора и увеличения объема книги. Некоторые фотографии, репродуцированные в американском подлиннике, нами заменены в интересах советского читателя оригинальными иллюстрациями.

Проф. докт. техн. наук *И. Плаксин*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Материал этой книги является в основном изложением заметок к лекциям, которыми автор пользовался в течение ряда лет при чтении курса основ металлургии. По мнению автора, подобного рода введение должно служить двум основным целям, а именно: 1) оно должно дать обзор металлургии в целом и 2) оно должно ознакомить учащегося с металлургической терминологией и вооружить его необходимым словарем для понимания специальных работ по различным вопросам металлургии. Ясно, что весьма важной задачей при составлении такой книги является выбор необходимого материала из обширной литературы по вопросам металлургии и изложение в рамках книги умеренного размера. Основную мысль автора при составлении этой книги можно выразить следующим образом: «Если бы я читал курс для подготовленных слушателей по одной из областей металлургии, какую подготовку я бы требовал от своих студентов?». Данная книга является ответом автора.

При подобной установке необходимо, чтобы книга занималась в большей мере основами и обобщениями, чем практикой и специальными вопросами.

В отличие от обычного метода разделы по структуре металлов и сплавов даются вначале. Это кажется нам логичным, так как металлургия занимается изучением металлов, и начинающий студент должен прежде всего узнать, что такое металл.

Такое расположение материала имеет и другие преимущества; так, например, оно дает возможность излагать вопрос о шлаках с точки зрения диаграмм состояния.

В тексте приводится ряд примеров типичных расчетов, кроме того, в конце каждой главы указываются вопросы для самостоятельных упражнений. Решение показательных задач является лучшим методом закрепления основ в памяти учащегося и одновременно единственным путем для правильного понимания количественной стороны науки. Ни один из студентов, встречающий

затруднения при решении задач, не понимает по-настоящему основных принципов данного вопроса. В настоящей книге нельзя привести таблицы всех физических и химических данных, необходимых для решения задач. Хотя было бы довольно легко привести данные, необходимые для решения специальных задач, перечисленных в тексте, все же мы считали, что лучше потребовать от студента, чтобы он эти данные получил из других источников.

В библиографических списках, находящихся в конце различных глав, имеется ряд ссылок на статьи, помещенные в периодической литературе; при применении данной книги в качестве учебника преподавателю необходимо дополнить эти списки другим материалом по мере его появления. Большая часть текущей литературы является вполне доступной для начинающего студента, и ему следует рекомендовать читать ее как можно больше. Это не только будет способствовать ознакомлению студента с металлургической литературой, но даст некоторое представление о новых успехах в различных областях. Если нам позволено будет воспользоваться уже несколько банальным сравнением, то мы сравним изучение металлургии с человеческим организмом: книга, подобная данной, является скелетом; книги по специальным вопросам являются мышцами, которые прикрывают кости; текущая литература является кровью.

Список использованных книг и периодики включает все источники, приведенные в библиографии и ссылках к различным разделам. В отношении физических и химических данных мы пользовались в основном следующими книгами: «The Handbook of Chemistry and Physics», «The International Critical Tables» и Butts, «Textbook of Metallurgical Calculations».

Статистические данные взяты в основном из «Mineral Industry» и «Minerals Yearbook». Большинство задач и расчетов взято из следующих источников: Butts, «Textbook of Metallurgical Calculations» и Cork, «Heat».

ГЛАВА I

ВВЕДЕНИЕ

Земля, на которой мы живем, является шаром диаметром около 13 000 км, вращающимся вокруг солнца, как один из членов солнечной системы. Считается, что земной шар состоит из некоторых определенных веществ, расположенных в основном концентрическими слоями¹. Ядро состоит из сложного железного сплава, содержащего большое количество никеля и меньшее количество других элементов. Это ядро имеет в диаметре около 1800 км, а плотность его в 10 раз больше плотности воды. Вокруг центрального ядра находится другой слой толщиной около 2900 км с плотностью около 4,0. Этот слой состоит, вероятно, из таких тяжелых пород, как металлические окислы, сульфиды и силикаты. Внешняя оболочка состоит в основном из более легких пород, как например, гранит, и имеет плотность около 2,8. Толщина ее равна около 160 км.

Все наши сведения в отношении внутреннего состава земли получены из косвенных данных. Мы можем определить плотность всего земного шара, пользуясь законом тяготения. На основании скорости распространения звуковых волн, проходящих через земную кору, получаем данные о свойствах и распределении центральных слоев. Предполагают, что состав центрального ядра примерно такой же, как металлических метеоритов, доходящих до нас из пространства, находящегося вне земли. Температурный градиент в глубоких рудниках и буровых скважинах, а также тот факт, что время от времени расплавленная лава разливается по поверхности земли, показывают, что внутренняя температура земли является высокой. Нет сомнения, что внутренняя часть планеты находится под чрезвычайно высоким давлением, и весьма правдоподобно, что эта комбинация температуры и давления приводит к тому, что центральная часть земли находится в жидком состоянии. Многие другие физические наблюдения также говорят о том, что земля в значительной своей части является жидким шаром.

Свойства вещества, находящегося под действием высокой температуры и огромного давления, мало известны нам. В этой области могут существовать соединения, которые кажутся нам невозможными, например растворы, содержащие такие не рас-

¹ W. Lindgren, Mineral Deposits. Edit. 4, P. 2, 1933.

творимые в воде вещества, как кремний, сульфиды металлов и золото. Геологические данные свидетельствуют о том, что такие растворы действительно существуют и что их распад при достижении областей с более низкой температурой и с меньшим давлением вызывает отложение очень многих весьма важных руд.

Наши основные, наиболее точные сведения о земле ограничиваются внешней корой — кремнистой оболочкой, толщина которой не превышает 16 км. Если мы возьмем для сравнения 15-сантиметровый глобус, то наша 16-километровая оболочка будет соответствовать толщине бумаги, на которой напечатана карта глобуса. Эту внешнюю оболочку глубиной около 16 км называют земной корой.

Путем сопоставления большого количества анализов пород, изверженных в разных местах земли, Клерк и Вашингтон¹ высчитали примерное содержание различных элементов в земной коре. Они нашли, что 8 элементов составляют свыше 98,5% общего количества, а именно:

Элемент	%	Элемент	%
Кислород	46,59	Кальций	3,63
Кремний	27,72	Натрий	2,85
Алюминий	8,13	Калий	2,60
Железо	5,01	Магний	2,09

Как показывают следующие данные, количества некоторых «обычных» металлов весьма незначительны².

Металл	%	Металл	%
Никель	0,02	Олово	0,000 <i>n</i>
Медь	0,01	Серебро	0,000 00 <i>n</i>
Вольфрам	0,005	Золото и платина	0,000 00 <i>n</i>
Цинк	0,004	Радий	0,000 000 000 <i>n</i>
Свинец	0,002		

К счастью, однако, некоторые геологические процессы вызывают значительную концентрацию металлов в месторождениях руд; из этих пластов, жил или залежей, содержащих металлы, последние и добываются. Количество золота, свинца или олова в обычной изверженной породе настолько незначительно, что его можно выявить лишь при помощи чрезвычайно точных аналитических методов; о промышленном получении этих металлов из изверженных пород не может быть и речи.

На основании приведенных выше цифр можно было бы предположить, что алюминий является одним из наиболее распространенных и дешевых металлов, так как он содержится в земной коре в очень большом количестве. На самом деле алюми-

¹ F. Clarke a. H. Washington, Composition of the Earth's Crust, 1924.

² *n* означает первый знак, определяющий порядок величины, а также говорит о том, что точная величина не известна.

ний является относительно редким металлом, так как в промышленном масштабе его можно добывать только из боксита¹, являющегося относительно редким минералом; большинство алюминия, обнаруженного в природе, находится в изверженных породах, глинах и сланцах, из которых добывать его невыгодно. Железо является наиболее важным и наиболее дешевым из всех металлов не потому, что оно имеется в большом количестве, а вследствие наличия больших залежей промышленных железных руд. Однако и эти большие месторождения руд составляют лишь небольшую часть общего количества железа в земной коре; большинство железа содержится в месторождениях изверженных и осадочных пород, промышленная разработка которых при современном состоянии техники невозможна.

В борьбе человека за существование возникли два основных вида промышленности: 1) использование растений и животных для питания, одежды и строительства и 2) минеральная промышленность. К первой относятся такие важные отрасли, как сельское хозяйство, эксплуатация лесов и рыболовство; ко второй относятся все операции, при которых на благо человека используется мертвый материал земной коры. Металлургия, которой посвящена данная книга, является отраслью минеральной промышленности; она занимается получением металлов из руд, найденных в земной коре, а также различными видами обработки, необходимыми для использования этих металлов для разнообразных целей. Получение пород, содержащих металл, называется добычей. Metallургические процессы начинаются лишь после добычи и выдачи металлических руд на поверхность.

Металлопромышленность была вначале весьма примитивной. Несомненно, первыми металлами, которыми пользовался человек, были те, которые он находил в самородном металлическом состоянии, как например, самородки золота в речном песке, самородная медь или метеоритное железо. Первая плавка, или добыча металла из химического соединения произошла, вероятно, на том месте, где доисторический человек разводил огонь, в месте выхода на земную поверхность металлической руды, и нашел в золе слиток металла. Такие опыты быстро привели к построению примитивных печей для плавки, и так родилось искусство металлургии.

Вначале мало разбирались в различиях между металлами; однако постепенно человек увидел, что имеются различные металлы — так например, медь не является видом золота, а свинец видом серебра. Постепенно человек пришел к выводу, что можно получить сплавы двух и больше металлов, и что такие сплавы обладают свойствами, отличными от свойств чистых металлов. До открытия основ химии металлургия была, в основном, искусством;

¹ Это утверждение неверно, так как в настоящее время используются уже и другие виды сырья, имеющие промышленное значение. *Прии. ред.*

однако, после того как стало возможным изучение состава металлов и сплавов и применение химических процессов получения металлов, металлургия постепенно становилась наукой. В настоящее время мы говорим о металлургии как об искусстве и науке, так как, несмотря на крупные успехи физики и химии, все же в металлургии имеется ряд невыясненных явлений, имеется ряд методов, устанавливаемых только эмпирическим путем. В настоящее время находит промышленное применение около 5000 металлов и сплавов. Металлургия распалась на ряд специальных отраслей, каждая из которых имеет свою обширную литературу.

Металлургию можно определить как искусство и науку получения металлов из их руд и других веществ, содержащих металлы, и применения этих металлов для практических целей. Для более удобного изучения можно разделить область металлургии на две части: добывающую металлургию, которая занимается получением металлов из их источников, и металлообрабатывающую металлургию, которая занимается проблемой превращения металлов и сплавов в ценные продукты. Естественно, что добывающая металлургия более тесно связана с горным делом и геологией. С другой стороны, обрабатывающая металлургия связана с различными областями производства и техники, применяющими металлы как конструктивные материалы. Граница между указанными двумя частями не всегда определена. Так например, на большинстве заводов, производящих сталь, имеют место одновременно оба процесса: выплавка и обработка.

Здесь мы считаем нужным перечислить различные процессы, входящие в область металлургии, и дать краткое определение наиболее важных терминов.

Классификация металлургических процессов

I. Обрабатывающая металлургия

А. Металловедение

1. Микроскопическое исследование металлов
2. Изучение фазовых превращений в металлах и сплавах (термический анализ и др.)
3. Рентгеновский анализ
4. Методы испытаний
5. Термическая обработка

Б. Производство сплавов и обработка давлением

1. Производство сплавов
2. Литье
3. Прокатка
4. Ковка и штамповка
5. Прессование
6. Волочение
7. Давильные работы

8. Литье под давлением
9. Сварка
- В. Защита металлов от коррозии
 1. Электрометаллургия
 - а. Электролиз
Гальваническое покрытие
- II. Добывающая металлургия
 - А. Механическая обработка руд
 1. Обогащение руд
 2. Взятие проб
 - Б. Химическая металлургия
 1. Пирометаллургия
 - а. Сушка
 - б. Обжиг
 - в. Кальцинирование и окисление
 - г. Плавка
 - д. Бессемерование
 - е. Дестилляция
 - ж. Огневое рафинирование
 2. Гидрометаллургия
 - а. Амальгамация
 - б. Выщелачивание
 - в. Выпаривание
 - г. Кристаллизация
 - д. Осаждение
 3. Электрометаллургия
 - а. Электролиз
 - 1) Электролиз водных растворов
 - а) Растворимые аноды — рафинирование
 - б) Нерастворимые аноды — извлечение
 - 2) Электролиз расплавленных солей
 - а) Извлечение
 - б) Рафинирование
 - б. Электротермический метод
 - 1) Рафинирование
 - 2) Плавка

Приведенная выше таблица должна послужить в основном схемой, которой мы будем, по возможности точно, придерживаться в последующих разделах. Ниже мы даем несколько кратких определений наиболее важных терминов.

К металлам относится примерно 70 из 90 известных элементов. Наиболее точным определением металлов является перечисление их основных характерных свойств. При изучении металлообработки приводятся физические свойства металлов, их химические свойства будут рассмотрены во введении к добывающим процессам.

Сплавы являются металлическими твердыми телами, содержащими два и больше металлов. Некоторые из них могут содержать небольшое количество неметаллических веществ.

Минерал является естественным однородным веществом с характерными физическими свойствами и химическим составом либо вполне определенным, либо колеблющимся в определенных границах. Рудами являются минералы, содержащие металлы, добыча которых эффективна с экономической точки зрения; они содержат самородные металлы или химические соединения.

Руду можно также определить как естественный комплекс минералов, содержащий полезные минералы в количестве, оправдывающем промышленную эксплуатацию.

Обогащение представляет собой процесс, при помощи которого различные минералы, содержащиеся в руде, механически разделяются на два и больше продуктов.

Химическая металлургия включает все процессы, добывающей металлургии, при которых данные металлы подвергаются химическим превращениям. К добывающей металлургии относятся обогащение и химическая металлургия.

Черная металлургия — это металлургия железа и стали.

Цветная металлургия — это металлургия цветных металлов или всех нежелезных металлов.

Пирометаллургия является отраслью добывающей металлургии, основанной на использовании химических реакций, происходящих в результате применения нагрева.

Гидрометаллургия является другой важной отраслью добывающей металлургии. В гидрометаллургических операциях извлекаемый металл получается сначала в водных растворах (путем выщелачивания) и затем осаждается из растворов.

Электрометаллургия включает различные металлургические операции, связанные с применением электрического тока.

Металловедение — это изучение физических законов, управляющих состоянием и свойствами металлов и сплавов.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

ГЛАВА II

СТРУКТУРА МЕТАЛЛОВ

1. Атомы, молекулы и кристаллические решетки

Теория строения атомов. Начнем данную главу кратким обзором некоторых теорий о строении атомов. Считается, что атомы состоят из протонов и электронов¹. Протон имеет один положительный электрический заряд, а электрон — один отрицательный заряд; общее количество протонов в атоме должно быть равным общему количеству электронов. Простейшим атомом является атом водорода, состоящий из одного протона и одного электрона, причем ядром атома является протон. В более тяжелых атомах (атомы с большим атомным весом) ядро состоит из нескольких протонов и электронов, плотно прижатых друг к другу². Они действуют как единое целое. Ядро всегда содержит больше протонов, чем электронов и, следовательно, имеет положительный заряд. Вокруг ядра расположена различным образом группа электронов, количество которых равно положительному заряду ядра, таким образом атом является электрически нейтральным.

Внеядерные электроны вращаются по эллиптическим орбитам вокруг ядра³; эти электроны имеют тенденцию к скоплению в виде концентрических оболочек. При переходе от атома к атому в порядке роста атомного номера, т. е. порядкового номера элемента в периодической системе, каждое ядро имеет на один положительный заряд больше, чем ядро предыдущего атома, а каждый атом имеет больше на один электрон во внешней оболочке. Атом, который обладает двумя такими электронами, имеет первую стабильную, или полную оболочку, и такой элемент является

¹ Согласно современным представлениям ядро атома состоит из нейтронов и протонов. В атомной оболочке существуют электроны и позитроны. В радиоактивных процессах (по предположению Паули) выделяются кроме электронов (β -частицы) также частицы «нейтрино». Ред.

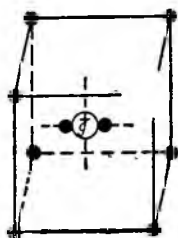
² А. И. Алиханов, Новейшие проблемы физики атомного ядра, «Наука и жизнь», 1942, № 4—5, стр. 14.

³ Эта теория Бора-Соммерфельда встретила большие трудности. В 1924 г. де Бройль создал волновую теорию материи, на основе которой Гайзенберг и Шредингер дали математическую теорию атома и молекулы. Волновая теория не решает вопроса о реальных орбитах электронов. Поэтому только условно говорят об орбитах электронов. Прим. ред.

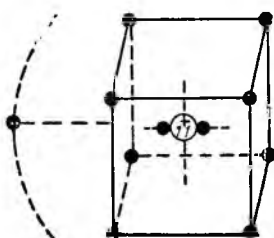
химически инертным (гелий). Вторая оболочка состоит из 8 добавочных электронов, так что всего имеется 10 электронов внешней сферы. Элементом с такой конфигурацией является неон. Аргон имеет атом, содержащий три полные оболочки (2 оболочки по 8 электронов и 1 оболочка с 2 электронами, всего 18 электронов). Во всем ряде элементов эти инертные элементы обнаруживаются через определенные интервалы или периоды. Инертные элементы весьма похожи друг на друга и все они совершенно лишены химической активности. Примерно одинаковыми свойствами обладают литий и натрий. Литий имеет ядро с 3 положительными зарядами, одну полную оболочку с 2 электронами и 1 дополнительный электрон вне этой оболочки. Натрий имеет ядро с 11 положительными зарядами, две полные оболочки, содержащие соответственно 2 и 8 электронов и 1 добавочный электрон вне второй оболочки.

Электроны внешней, неполной, оболочки атома называются валентными электронами; большинство химических и физических свойств элементов зависит от валентных электронов атома.

Отсутствие химической активности в инертных газах приписывается тому, что их атомы не имеют валентных электронов. В макете атома (статическом) Льюиса-Ленгмюра (фиг. 1 и 2) предполагается, что оболочки электронов имеют форму кубов; стабильная оболочка, или октет, состоит из куба с электроном в каждом из углов.



Фиг. 1.
Макет атома фтора по Льюису-Ленгмюру



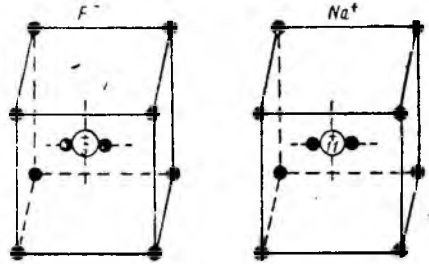
Фиг. 2.
Макет атома натрия по Льюису-Ленгмюру

Хотя такой макет не вполне соответствует концепции вращающихся электронов, он является весьма ценным для наглядного представления процессов химического соединения и ионизации. Ядро плюс полная электронная оболочка называются внутренней сферой атома; для обычных свойств атома важное значение имеют внутренняя сфера и валентные электроны. По мере увеличения атомного веса расположение оболочек становится более сложным (что связано с большими периодами периодической системы), но даже более тяжелые элементы можно считать состоящими из внутренней сферы и одного или больше валентных электронов. Хотя для иллюстрации мы будем пользоваться более простыми атомами, все же большинство выводов применимо и к более сложным атомам.

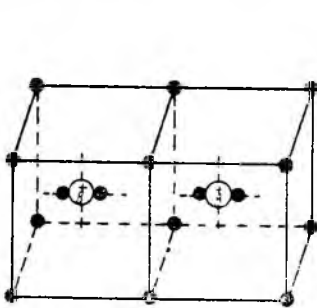
Тенденция электронов к группировке в стабильные оболочки, или октеты, является весьма выраженной; так например, атом

натрия, который имеет 1 электрон вне стабильной оболочки, теряет свой единственный валентный электрон и образует ион натрия. Это — процесс ионизации. Ион является лишь положительно заряженной внутренней сферой атома натрия; он обладает характерной структурой инертного газа и имеет один положительный заряд. С другой стороны, фтор, который имеет 7 валентных электронов, проявляет сильную тенденцию к приобретению одного электрона с целью образования стабильной внешней оболочки (в 8 электронов). Получающийся ион фтора также имеет структуру инертного газа и отрицательный заряд. При образовании соединения фтора и натрия единственный валентный электрон натрия восполняет внешнюю оболочку атома фтора, и получающаяся молекула NaF в основном состоит из двух атомов инертного газа, связываемых электростатической силой, так как оба иона имеют противоположный заряд. При плавке или растворении такого соединения в воде оно ионизирует; здесь процесс ионизации является только отделением ионов, уже существующих в молекулах.

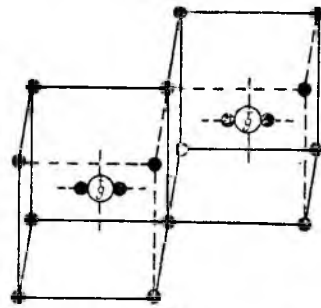
Если металл (как например медь) имеет два валентных электрона, он может иметь первую и вторую стадии диссоциации в зависимости от того, теряет ли он 1 или 2 валентных электрона. Алюминий имеет тройную валентность или, другими словами, он теряет 3 валентных электрона при образовании соединения.



Фиг. 3. Молекула фтористого натрия NaF



Фиг. 4. Молекула кислорода O_2



Фиг. 5. Молекула фтора F_2

Химические соединения. На фиг. 3, 4 и 5 показано схематически, как образуется химическое соединение или ассоциация атомов.

Основным принципом является, повидимому, тенденция атомов к такому расположению, при котором все электроны входят в

стабильные оболочки или октеты; это может произойти двумя путями: либо атомы разделяют электроны, как показывают молекулы кислорода и фтора, либо электроны переходят от одного атома к другому, как в молекуле фтористого натрия. В каждом из этих случаев все электроны входят в стабильную оболочку; после образования молекулы уже нет валентных электронов. Валентность атома, зависящая от количества электронов, приобретаемых или теряемых при соединении с другими атомами, называется *первичной валентностью*; это — валентность, проявляющаяся в химических соединениях элементов. В некоторых случаях атомы соединяются вследствие направленных сил притяжения между атомами, без обмена или распределения электронов. Эта сила называется *вторичной валентностью*. Так например, атомы в кристаллической решетке меди удерживаются своими вторичными валентностями.

Атомы металлов. На основании того, что было сказано о натрии и фторе (типичные металл и неметалл), можно сделать некоторые общие выводы в отношении основных различий между металлами и неметаллами. Одним из свойств металла является то, что он образует положительные ионы. Ту же мысль можно выразить другими словами, сказав, что атомы металлов стремятся, как правило, к удовлетворению требований их первичной валентности путем потери электронов. И, наоборот, неметаллы являются веществами, атомы которых имеют тенденцию к приобретению электронов при ионизации. Если элемент является *амфотерным*, то это означает, что количество и положение его валентных электронов таково, что в определенных условиях его атомы могут терять электроны с целью восполнения стабильной оболочки, в то время как при других условиях они могут приобрести электроны. В первом случае это вещество будет проявлять металлические свойства, во втором случае оно будет себя вести как неметалл. Так в соединении MnO_2 атом марганца потерял 4 электрона и имеет валентность $+4$; в соединении $KMnO_4$ он приобрел 7 электронов и имеет валентность -7 .

При затвердевании вещества ячейки кристаллической решетки обычно такие же, как ячейки жидкости в точке замерзания. Если атомы жидкости соединяются, образуя молекулы, то пространственная решетка твердого тела будет состоять из молекул. Если атомы жидкости являются свободными или не связанными, то кристаллическая решетка будет состоять из простых атомов. Атомы металлов не объединяются в молекулы в жидком и газообразном состоянии подобно атомам фтора или кислорода и, следовательно, пространственные решетки металлов являются *атомными*, а не *молекулярными* или *ионными*. Этот факт имеет важное значение, так как от этого зависит большинство своеобразных и характерных свойств твердых металлов и сплавов.

Тот факт, что атомы металлов не объединяются в жидком и

газообразном состоянии в молекулы, можно объяснить очень просто, ознакомившись с геометрией макета атома Льюиса-Ленгмюра. Атомы, которым нехватает только одного или двух электронов для восполнения их атомной решетки (как например, фтор и кислород — неметаллы), легко могут объединиться, разделяя электроны, так что каждый электрон находится в стабильной оболочке. Атомы, имеющие лишь 1—2 или 3 электрона во внешней оболочке (атомы металлов) не объединяются в молекулы.

Физическое состояние. Элементы материи (атомы и молекулы) обладают тремя важными свойствами, от которых зависит физическое состояние вещества. В дальнейшем мы будем рассматривать атомы, но те же соображения могут быть применены и к молекулам, хотя в этом случае задача усложняется.

1. Сила притяжения. Атомы обладают определенной силой притяжения между собой, природа которой является гравитационным притяжением. Все атомы и молекулы, одинаковые и неодинаковые, проявляют это взаимное притяжение, хотя его степень может быть различной. Эту силу можно также рассматривать как вторичную валентность.

2. Сила отталкивания. Она в основном вызывается электрическими силами. При слишком близком приближении атомов друг к другу сказывается влияние этой силы отталкивания, предупреждающей более тесное соприкосновение, так как атомы по-настоящему не могут никогда столкнуться. «Столкновение» между атомами означает относительно тесное сближение. Прямым результатом силы притяжения и отталкивания является то, что атомы в любом агрегате стремятся к удержанию среднего расстояния между центрами, так что две противоположные силы уравновешиваются. На первый взгляд кажется противоречивым предположение, что два атома могут одновременно притягивать и отталкивать друг друга, однако известно, что, во-первых, имеется значительная сила, совершенно исключая настоящее соприкосновение между атомами и, во-вторых, в жидкости, например, имеется некоторая сила притяжения, удерживающая атомы в пределах определенного объема и предупреждающая их от удаления во всех направлениях. Повидимому, наиболее логично будет считать, что сила отталкивания возрастает значительно быстрее, чем сила притяжения, так как атомы находятся весьма близко друг от друга.

3. Тепловое колебание. Все атомы (или атомные группы молекул) компонентов вещества при температуре выше абсолютного нуля находятся в непрерывном движении и это движение является тепловым колебанием. Оно может принять следующие формы: движения перемещения, в этом случае атомы движутся по прямой линии до тех пор, пока они «сталкиваются» с другими атомами; движения вибрации, при котором атом вибрирует вокруг определенной точки; движения вращения — когда

молекула с определенным моментом инерции вращается вокруг оси. Все эти различные движения заключают в себе энергию; энергией теплового колебания является тепло. В твердом теле тепловая энергия накапливается как энергия вибрации; при нагреве тела все больше энергии поглощается вибрирующими частицами и они вибрируют по более длинному пути. В жидкости большая часть энергии накапливается в виде энергии перемещения; при нагреве атомы жидкости движутся быстрее, так как они обладают большей кинетической энергией. Нагрев сопровождается во всех случаях усиленным движением атомов тела, которое выражается в росте температуры. Движущиеся атомы непрерывно сталкиваются между собой (насколько это допускается отталкивающими силами), давая совершенно упругие удары. В результате этих ударов происходит постоянный обмен энергии и в этом состоит механизм теплопроводности.

Наконец, силы притяжения атомов ориентированы в различных направлениях и не образуют равномерного силового поля вокруг атома. В результате этих направленных усилий атомы могут расположиться в известном порядке или образовать пространственную решетку; наличие пространственной решетки является характерным для всех кристаллических материалов.

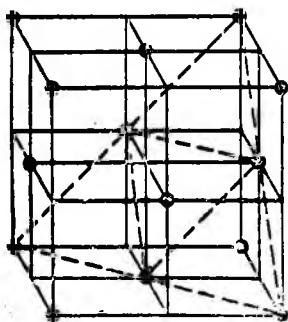
Твердые тела характеризуются тем, что атомы их компонентов расположены в виде равномерной пространственной решетки или кристаллической решетки, — это значит, что все твердые тела являются кристаллическими. Вся масса может состоять из монокристалла, в этом случае внешняя конфигурация имеет ту же форму, что сама решетка (совершенного кристалла), или же масса может состоять из большого количества случайно ориентированных кристаллов. Однако в любом случае форма и размеры пространственной решетки являются неизменными и характерными для данного вида атома при данной температуре.

Иногда говорят о кристаллических или аморфных (некристаллических) твердых телах. Однако аморфные «твердые тела», как например, стекло, имеют свойства, напоминающие свойства очень вязких жидкостей; в настоящее время имеется тенденция отнести их к таким веществам как жидкости и ограничить термин «твердый» применением только к кристаллическому материалу. Все твердые металлы и сплавы являются кристаллическими — нет аморфных «твердых» металлов, так что для наших целей не будет ошибочным считать твердым телом только кристаллический материал.

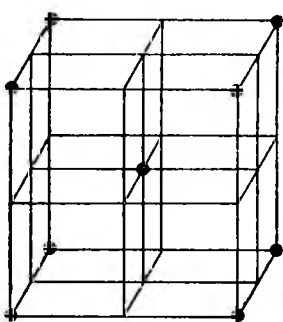
Благодаря ориентированным силам притяжения между атомами металла последние располагаются в их правильной решетке, при условии, что температура будет ниже точки плавления твердого тела. На фиг. 6, 7, 8 и 9 показаны некоторые типы пространственных решеток, характерные для металлов.

Таким образом, в твердом состоянии атомы удерживаются на определенных местах в силу притяжения, а вследствие тепловых

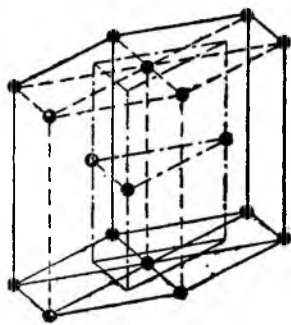
колебаний они вибрируют вокруг определенных точек в углах решетки. При росте температуры амплитуда этих тепловых колебаний становится все больше и больше, до тех пор, пока не приближается по величине к расстоянию между «неподвижным положением» атомов в решетке. Когда это имеет место, достигается точка плавления — решетка ломается и вещество плавится. Так как условия являются одинаковыми во всех точках решетки, то плавление должно происходить при одной определенной температуре и это действительно имеет место для чистых металлов. Однако в пространственную решетку могут быть введены «чуже-



Фиг. 6. Гранецентрированная кубическая решетка



Фиг. 7. Пространственно-центрированная кубическая решетка

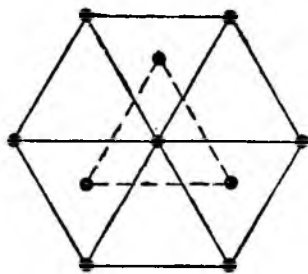


Фиг. 8. Гексагональная плотная решетка

родные атомы» и твердое тело такого рода не имеет одной определенной температуры плавления. Этого можно было ожидать, так как решетка не является однородной и, следовательно, распад, или плавление, решетки происходит в определенном температурном интервале.

После расплавления твердого тела атомы удерживаются между собой в силу взаимного притяжения, однако тепловое колебание является слишком интенсивным, чтобы допустить кристаллизацию. Такое положение характерно для жидкости. Большая часть тепловой энергии содержится в виде движения перемещения атомов, и это беспорядочное движение вызывает диффузию, происходящую в жидкостях.

Наконец, когда температура жидкости поднимается еще выше, тепловое колебание становится столь большим, что оно полностью преодолевает силы притяжения и атомы выходят из основной массы жидкости, образуя газ, или, иначе говоря, жидкость испаряется.



Фиг. 9. Горизонтальное сечение гексагональной плотной решетки

Необходимо учесть, что атомы одной системы не имеют одинаковой энергии; то, что говорилось выше, относится к средней энергии общего числа атомов. В жидкости всегда содержатся некоторые атомы, которые имеют (временно) энергию, превышающую среднюю. Если такой атом случайно находится близко к поверхности, он может выделиться в виде атома газа; таким же образом, если атом газа случайно касается поверхности жидкости, он может потерять часть своей энергии передвижения и удержаться в массе жидкости. Эти два явления вызывают соответственно испарение и конденсацию. Так как атомы, выделяющиеся в виде газа, имеют кинетическую энергию, превышающую среднюю, то в результате ее потери уменьшается средняя тепловая энергия жидкости; таким образом, в результате испарения жидкости температура снижается. В меньшей степени возможно, что некоторые атомы твердого тела имеют тепловую энергию, превышающую среднюю. В этом случае атом выходит из своего положения в пространственной решетке и движется в твердом материале и может даже выделиться в виде атома газа. Такой процесс, при котором газ образуется непосредственно из твердой фазы, называется *возгонкой* (сублимацией).

Основные данные, относящиеся к различным состояниям или фазам вещества, можно суммировать следующим образом:

1. Твердые тела характеризуются тем, что атомы компонента образуют определенную пространственную или кристаллическую решетку.

2. Жидкости и газы являются аморфными или некристаллическими. Аморфные «твердые тела» являются в основном высоковязкими жидкостями.

3. Диффузия зависит от температуры. Рост температуры означает повышение диффузии.

4. Диффузия происходит очень легко в газах, довольно легко в жидкостях и до некоторой степени в твердых телах.

5. Единственным отличием между атомом твердого тела и атомом жидкости или газа является разница в тепловой энергии или тепловом колебании.

6. Атомы или молекулы имеют тенденцию к выделению как из жидкостей, так и из твердых тел в виде газа (испарение и возгонка), причем скорость выделения возрастает с ростом температуры.

7. Тенденция к выделению из жидкости или твердого тела в виде газа поддается измерению и называется упругостью пара (для жидкости) или упругостью возгонки (для твердого тела).

8. Когда пар, выделяющийся из жидкости, ограничивается пространством над жидкостью, то достигается состояние равновесия, при котором испарение и конденсация уравниваются. Тогда говорят о насыщении пространства над жидкостью; это давление насыщения не зависит от давления других атомов или молекул газа в этом пространстве. Парциальное давление этого

насыщенного пара является давлением пара жидкости. Подобное определение относится и к упругости возгонки.

9. Когда твердое тело переходит в жидкость, то требуется некоторое количество дополнительной тепловой энергии, которая не повышает температуры; это означает разницу энергии между атомами твердого и жидкого тела при одинаковой температуре (точка плавления); требуемая энергия в калориях на 1 г расплавленного вещества называется скрытой теплотой плавления вещества.

10. Если постоянно увеличивать тепло жидкости, то ее температура повысится; однако росту температуры противодействует охлаждающее действие испарения. При равновесии этих двух факторов жидкость кипит и ее температура больше не поднимается. Скорость выделения атомов газа из пространства, находящегося вблизи жидкости, определяется давлением над жидкостью и тем самым температура кипения жидкости возрастает с внешним давлением. Температура, при которой жидкость закипает при давлении в 760 мм рт. ст., называется нормальной точкой кипения.

11. Точка плавления с образованием жидкости зависит от давления, однако, если это давление не является очень высоким, то его действие незначительно. Это объясняется тем, что твердые тела и жидкости по сравнению с газами практически не сжимаются, в то время как газы сжимаются легко.

12. При испарении жидкости содержание энергии в атомах газа больше, чем в атомах жидкости при той же температуре. Это вызывается теплотой испарения, которая равняется количеству калорий тепла, требуемых для превращения 1 г жидкости в газ при постоянной температуре. Величины, приведенные в таблицах, обычно относятся к теплоте испарения при нормальной точке кипения.

13. Твердое тело имеет определенную форму и определенный размер. Жидкость имеет определенный объем, но ее форма зависит от формы сосуда, в котором она содержится. Газ не имеет ни формы, ни объема — они зависят от сосуда.

14. Теплота является видом энергии; так как она может существовать лишь как энергия движения атомов или молекул вещества, то определение единицы измерения тепла должно относиться к какому-либо стандартному веществу.

15. Температура является мерой интенсивности тепловой энергии.

Кристаллические решетки металлов. Читатели, знакомые с кристаллографией, вспомнят, что различные типы кристаллических минералов могут быть классифицированы в зависимости от их принадлежности к одной из шести кристаллических систем. Большинство металлов относится к кубической системе. Имеется несколько металлов, относящихся к гексагональной и тетрагональной системе, но ни одну из кристаллических решеток чи-

Таблица 1

Кристаллические решетки элементов, входящих в обычные сплавы¹

Элемент	Параметры решетки	Ато- мы	Элемент	Параметры решетки	Ато- мы
Гранецентрированная кубическая решетка (изометрическая)					
Серебро	4,0776	4	Иридий	3,823	4
Алюминий	4,0402	4	Никель (γ)	3,517	4
Золото	4,0702	4	Свинец	4,941	4
Углерод (алмаз) (18°)	3,5597	8	Палладий	3,879	4
Кальций	5,56	4	Платина	3,9142	4
Кобальт (α)	3,554	4	Родий	3,7944	4
Медь	3,608	4	Кремний	5,418	8
Железо (γ)(1100°)	3,63	4	Олово (α) серое	6,46	8
			Стронций	6,075	4
Пространственно-центрированная кубическая решетка (изометрическая)					
Барий	5,015	2	Литий (—173°)	3,46	2
Хром (α)	2,878	2	Марганец (α)	8,894	58
Хром (γ)	8,717	58	Молибден	3,1401	2
Железо (α)	2,86106	2	Натрий (—173°)	4,24	2
Железо (β) (800°)	2,90	2	Ванадий	3,011	2
Железо (δ) (1425°)	2,93	2	Вольфрам (α)	3,1583	2
Калий	5,333	2			
Простая кубическая (изометрическая)					
Марганец (β)	6,300	20	Вольфрам (β)	5,04	8
Гексагональная плотная					
Бериллий	{ 2,2679 3,5942	2	Никель (α)	{ 2,66 4,29	2
Кадмий	{ 2,973 5,606	2	Титан	{ 2,951 4,692	2
Кобальт (β)	{ 2,514 4,105	2	Цинк	{ 2,649 4,930	2
Хром (β)	{ 2,717 4,418	2	Цирконий	{ 3,223 5,123	2
Магний	{ 3,203 5,196	2			
Простая гексагональная					
Углерод (графит)	{ 2,48 6,78	4	Теллур	{ 4,495 5,912	3
Селен	{ 4,337 4,944	3			
Гексагональная ромбоэдрическая					
Мышьяк	4,151	2	Фосфор (металли- ческий)	5,14	2
Висмут	4,749	2	Сурьма	4,501	2
Ртуть (—46°)	2,997	1			

¹ Hodg a m n, Handbook of Chemistry and Physics, Ed. 19, 1934.

Продолжение табл. I

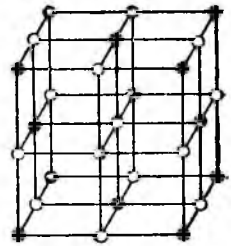
Элемент	Параметры решетки	Ато- мы	Элемент	Параметры решетки	Ато- мы
Тетрагональная					
Марганец (γ); гра- нецентрированная тетрагональная . .	$\left\{ \begin{array}{l} 3,774 \\ 3,526 \end{array} \right.$	3	Олово (β) (белое); двойная простран- ственно-центриро- ванная тетраго- нальная	$\left\{ \begin{array}{l} 5,818 \\ 3,174 \end{array} \right.$	4

Примечания. Графа «атомы» указывает число атомов, содержащихся в одной ячейке решетки. Величины в скобках означают температуру, при которой определялись параметры решетки.

стых металлов нельзя отнести к ромбической, моноклинной или трехклинной системе. В табл. I указаны кристаллические решетки наиболее распространенных металлов, а на фиг. 6, 7, 8 и 9 показаны гранецентрированная, пространственно-центрированная (обе кубические) и гексагональная плотная решетки. Следует отметить, что, как правило, кристаллические решетки металлов имеют простую геометрическую форму и проявляют высокую степень симметрии.

Атомы металлов не объединяются в жидком состоянии в молекулы. Элементы, входящие в кристаллическую решетку, являются отдельными атомами, в результате чего геометрия пространственной решетки металла является относительно простой. С другой стороны, такое вещество, как минерал сложного силиката, может иметь настолько сложную молекулу, что требуется сложная форма решетки для того, чтобы молекулы компонента могли разместиться по соответствующим местам. Более сложные минералы обычно имеют соответственно сложную кристаллическую структуру; более простые соединения как PbS или ZnS характеризуются простой структурой решетки. В молекулярных и ионных решетках молекулы обычно настолько перемешаны, что не представляется возможным выявить отдельные молекулы, существующие в жидкости. Можно предполагать, что данный атом относится к одной из прилегающих молекул. Это показано на простейшем примере пространственной решетки хлористого натрия (фиг. 10).

Здесь каждый атом (ион) натрия окружен 6 атомами хлора, находящимися на одинаковом расстоянии; каждый из них может быть партнером атома натрия. Подобно этому каждый атом хлора окружен шестью атомами натрия, расположенными на одинаковом расстоянии. Такие данные приводят к утверждению, что термин «молекула» имеет мало смысла, когда вещество находится в твердом состоянии, если не считать, что молекула является



Фиг. 10. Пространственная решетка хлористого натрия

целым кристаллом. Все химические соединения и все элементы, атомы которых объединяются в жидком состоянии, имеют молекулярную или ионную решетку. Хлористый натрий имеет типичную ионную решетку.

Из свойств кристаллической решетки вытекает также возможность получения аморфных «твердых» металлов. При соответствующих условиях всякая жидкость кристаллизуется при замерзании. Однако часто возможно настолько быстро охладить жидкость до точки замерзания, что молекулы не имеют возможности распределиться в кристаллической решетке, в результате чего образуется аморфное твердое тело или «стекло». Стекло, обсидиан, некоторые лавы и шлаки являются примерами аморфных твердых тел. С точки зрения атомной структуры такое вещество является ничем иным как переохлажденной жидкостью, в которой атомы имеют случайную ориентировку (не образующую пространственной решетки), но в которой силы сцепления достаточно велики для того, чтобы придать веществу характерный вид твердого материала. Аморфные твердые тела получают только из веществ с крупными молекулами; это объясняется тем, что легче сдержать образование кристалла, состоящего из громоздких молекул, чем предупредить образование такой атомной пространственной решетки, которую имеют металлы. Никогда еще не удавалось изготовить образец, состоящий целиком из твердого аморфного металла; несмотря на то, что некоторые теории предполагают существование небольшого количества аморфного металла в кристаллическом агрегате, нет сомнения, что практически все вещество твердого металла или сплава является кристаллическим.

Как и можно было предполагать, аморфные твердые тела не имеют определенной точки плавления. При их нагреве они постепенно размягчаются до тех пор, пока не становятся окончательно жидкими (было бы правильнее сказать «жидкотекучими»). Эти аморфные вещества не имеют также теплоты плавления.

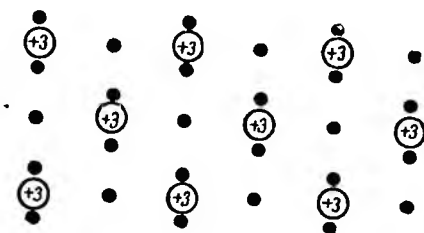
Прежде чем перейти к другим вопросам, необходимо обратить внимание на другое свойство кристаллов и металлов. В схемах металлических решеток (см. фиг. 6, 7, 8 и 9) показаны атомы, находящиеся в углах гипотетических призм; эти атомы вибрируют взад и вперед вокруг своих постоянных положений. В действительности точки обозначают в большей степени внутренние сферы атомов, чем сами атомы. Валентные электроны настолько слабо связаны с атомами, что они могут и не следовать движению атомов. Вследствие электростатического воздействия атомов на валентные электроны они равномерно распределяются по всей массе твердого тела; однако в каждом твердом металле имеется большое количество слабо связанных валентных электронов, которые свободно передвигаются по всей массе; они называются свободными электронами. Схема пространственной решетки лития (фиг. 11) показывает, как располагаются отдель-

ые валентные электроны по отношению к атомам, вернее, к их внутренним сферам. Однако они не обязательно должны вибрировать вокруг определенных точек, как показывает схема, но могут свободно двигаться внутри кристалла.

Электрический ток является направленным потоком свободных электронов, и лишь те вещества, которые имеют свободные электроны, могут стать проводниками электрического тока. Такие твердые тела, как соединения или неметаллические элементы (так как неметаллические атомы обычно объединяются в молекулы), не являются проводниками, поскольку, как мы это видели, при образовании молекул валентные электроны элементов переходят в стабильные оболочки и перестают существовать в виде свободных, или валентных, электронов. На первый взгляд казалось бы, что, как правило, все металлы должны быть хорошими проводниками, в то время как все остальные вещества не должны быть проводниками. В основном это так. Вследствие почти универсального применения этого закона электропроводность путем передачи свободных электронов называется электропроводностью первого рода, или металлической проводимостью, в отличие от электропроводности второго рода, или электролитической проводимости.

Некоторые химические соединения обладают металлической проводимостью (первого рода); в этом случае можно предполагать, что процесс образования химического соединения был несовершенным — не все электроны прочно удерживаются в стабильных оболочках и, следовательно, могут существовать некоторые свободные электроны, которые могут создавать электропроводность. Подобным образом неметаллы могут быть проводниками электричества, если их пространственная решетка допускает наличие свободных электронов. Примером такого проводника является графит; однако такие исключения являются редкими, и проводниками первого рода являются обычно металлы.

Изотропные и анизотропные вещества. Некоторые вещества имеют свойства, зависящие от направления; эти вещества называются анизотропными. Вещества, свойства которых одинаковы во всех направлениях, называются изотропными. Так например, электропроводность кристалла может быть больше, если направление тока параллельно одной из осей кристалла, чем если направление тока перпендикулярно этой оси. Так как свойства материалов непосредственно зависят от внутренней структуры, то отсюда следует, что жидкости, газы и аморфные



Фиг. 11. Разрез пространственной решетки лития

«твердые тела» являются изотропными, так как атомы их имеют случайную ориентировку и не образуют кристаллической решетки. В кристаллах атомы компонента расположены в определенном порядке, в связи с чем все монокристаллы являются анизотропными; некоторые исследователи применяют термины «изотропный» и «анизотропный» как синонимы понятий «аморфный» и «кристаллический».

Монокристаллы металлов анизотропны, но большинство металлических образцов является изотропными, так как они состоят из большого количества мелких кристаллов со случайной ориентировкой. Хотя каждый из небольших кристаллов является анизотропным, свойства агрегата одинаковы во всех направлениях и представляют средние свойства отдельных кристаллов. Тем не менее поликристаллические металлы и даже стекло (аморфное твердое тело) могут иметь свойства, зависящие от направления, но в этом случае анизотропный эффект обычно является результатом механической обработки материала.

Масса и объем атомов. Первоначально считалось, что атом является твердой неделимой частицей, и в схемах пространственной решетки атомы обычно представлялись в виде мелких шариков. Однако было доказано, что атомы не являются твердыми частицами и что атом внутри представляет в основном пустое пространство. Если атом состоит из ядра, окруженного вращающимися электронами, то представление об объеме отдельного атома является не вполне определенным; поэтому лучше всего рассматривать объем отдельного атома как сферу влияния или как силовое поле. Диаметр атома водорода (диаметр орбиты вращающегося электрона) примерно в 50 000 раз больше диаметра электрона, а диаметр протона меньше диаметра электрона. Во многих отношениях атомы напоминают миниатюрную солнечную систему. Если рассматривать солнце как ядро, а планеты как электроны, то получается представление, которое довольно точно отображает относительную величину атомов и их компонентов и подчеркивает преобладание пустого пространства внутри атома.

Масса атома почти целиком содержится в ядре. В атоме водорода масса электрона равна примерно $1/1700$ массы атома; в более тяжелых атомах масса электронов внешней сферы является еще меньшей долей общей массы.

Очень трудно определить крайне малые размеры атомов, их ядер и электронов. Если предположить, что атом меди и капля воды будут увеличиваться с одинаковой скоростью, то в то время как капля воды имела бы величину земли, ядро атома меди стало бы лишь видимым (около 0,25 мм в диаметре). В нормальном кристалле вольфрама (уд. вес 19) имеется около 40 млн. атомов на 1 линейный сантиметр.

Хотя действительный объем отдельного атома не поддается определению или измерению, возможно определить объем, занимаемый отдельным атомом в агрегате. Термин «атомный объем»

определяется как объем атомного веса (в г), выраженный в куб. сантиметрах. Так как обратной величиной удельного веса является удельный объем или количество куб. сантиметров, занимаемых 1 г вещества, то произведение удельного объема на атомный вес дает атомный объем. Другими словами, атомный объем получается путем деления атомного веса на удельный вес. Для получения действительного объема необходимо разделить атомный объем на $6,06 \cdot 10^{23}$ (число Авогадро — количество атомов в граммоате вещества).

Аллотропия. Некоторые металлы (или другие кристаллические вещества) могут формироваться в нескольких типах кристаллической решетки; о таких металлах говорят, что они имеют два и больше аллотропических превращений. Переход от одной формы кристаллической решетки к другой происходит при определенной температуре и сопровождается превращением энергии; таким образом аллотропическое превращение¹ является фазовым превращением, подобно замерзанию жидкости, а теплота превращения в точности аналогична теплоте плавления. Аллотропические превращения металла различны по своим физическим свойствам. Устойчивое ниже 760° -железо является магнитным и кристаллизуется в виде кубической решетки, а устойчивое выше 890° γ -железо не магнитно и имеет гранецентрированную кубическую решетку.

Так как физические свойства вещества в значительной степени зависят от структуры атомной решетки, то вполне логично связывать аллотропическое превращение с изменениями кристаллической решетки; однако эта связь не всегда является очевидной. Между α - и γ -железом (температурный интервал 760 — 890°) имеется еще одно аллотропическое превращение — β -железо. Когда α -железо переходит в β -железо, поглощается энергия и происходит изменение физических свойств. Так например, β -железо не магнитно, в то время как α -железо магнитно. Изменения свойств и теплоты превращения говорят об аллотропическом превращении и все же исследование показывает, что α - и β -железо дают идентичную кристаллизацию в виде кубической структуры. Хотя современные методы анализа не выявляют разницы между кристаллической структурой α - и β -железа, все же было бы весьма трудно объяснить теплоту превращения и внезапное изменение свойств, не предполагая какого-либо изменения внутренней структуры. Следовательно, это превращение называется аллотропическим, несмотря на то, что изменение кристаллической решетки окончательно не установлено.

2. Кристаллиты (зерна)

Термин «кристалл» очень часто применяется неправильно. Обычно говорят — «прозрачный как кристалл», и для многих лю-

¹ Аллотропическое превращение элемента или полиморфное превращение интерметаллического соединения. *Прим. ред.*

дей термин «кристалл» означает прозрачность. Сама по себе кристалличность не имеет ничего общего с прозрачностью. Кристаллическое вещество, как, например, кальцит, может быть прозрачным, однако металлическая медь, которая также является кристаллической, плотна и непрозрачна. В то же время стекло прозрачно, но не кристаллично.

Многие связывают термин «кристалл» с главными геометрическими формами некоторых естественных минералов. Сечение медной проволоки так же кристаллично, как самый крупный и самый совершенный кристалл турмалина. Разница состоит в том, что турмалин образует крупный монокристалл, внешняя форма которого воспроизводит форму решетки, в то время как медная проволока состоит из большого числа мелких кристаллов. Крупные совершенные кристаллы в металлах очень редки — большинство отдельных кристаллов металлов являются микроскопическими по размеру.

Кристалл можно определить как гомогенное твердое тело, атомы или молекулы которого расположены в определенной и воспроизводимой геометрической форме. Отметим, что не существует никаких ограничений в отношении размера кристалла или его химического состава.

Для всех изотермических кристаллов величины в графе «параметры решетки» означают длину стороны куба. В простых гексагональных и плотных гексагональных кристаллах первая величина означает сторону гексагональной призмы, а вторая — «высоту» призмы. В гексагональных ромбоэдрических решетках величина относится к длине одной стороны ромбоэдра, а в тетрагональных решетках первая величина указывает длину двух равных сторон, а вторая — длину третьей стороны. Все величины приведены в ангстремах Å ($1\text{Å} = 10^{-8}\text{ см}$).

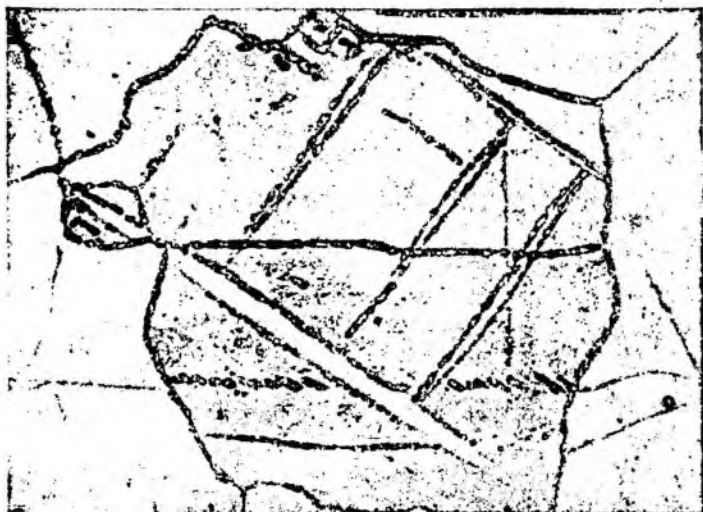
Полированная поверхность. При металлографическом исследовании металлов и сплавов сечение поверхности шлифуется и полируется до тех пор, пока оно не становится совершенно плоским и свободным от всех царапин и углублений. Полировка вызывает сглаживание металлического поверхностного слоя, который приобретает зеркальный вид. Подготовленная таким образом поверхность обрабатывается травителем, который растворяет сглаженный слой и выявляет структуру металла.

При исследовании тщательно полированного и травленого образца под микроскопом оказывается, что он имеет структуру, состоящую из клеток, как будто бы составленную из тщательно пригнанных полиэдрических блоков. Эти небольшие элементы являются отдельными кристаллами металла или сплава и называются кристаллитами, кристаллическими зернами или просто зернами. В чистом металле имеется лишь один вид кристаллитов; в сплаве может быть два и больше видов кристаллитов.

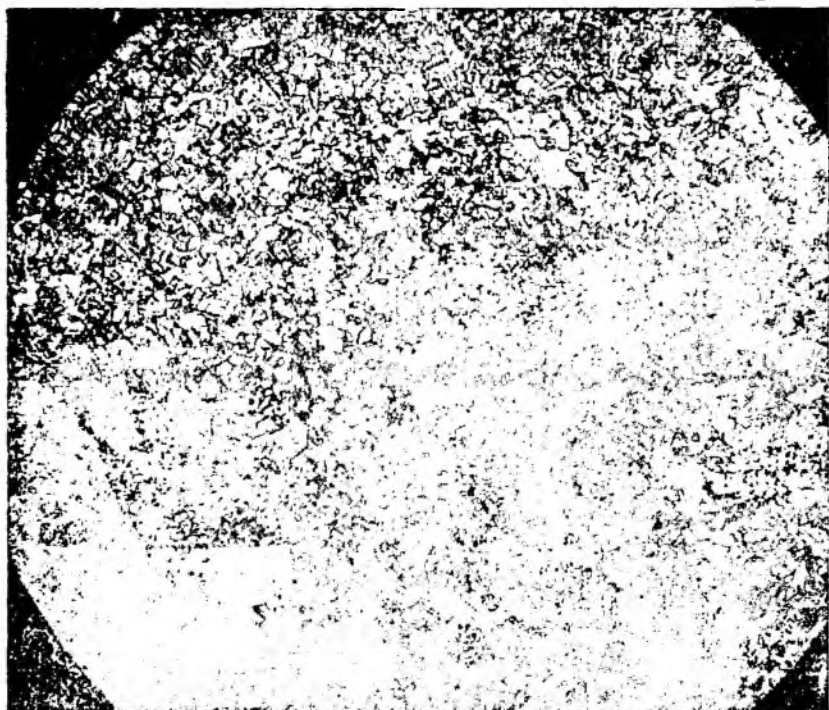
Когда кристалл образуется в жидкости, он увеличивается вследствие роста; рост происходит таким образом, что внешняя сторона кристаллов приобретает свою характерную форму. Однако при одновременном образовании большого количества кристаллов каждый из последних будет мешать росту некоторых других и конечная форма каждого кристалла будет зависеть в большей степени от наличного места, чем от геометрической формы кристаллической решетки. Совершенные кристаллы, росту которых ничего не помешало, называются идиоморфными кристаллами; кристаллы, внешняя форма которых определена наличным местом, называются аллотриоморфными кристаллами. Зерна металлов и сплавов являются обычно аллотриоморфными кристаллами. На фиг. 12 и 13 приведены примеры различных кристаллов под микроскопом.

Природа кристаллитов. Все твердые металлы и сплавы состоят из кристаллитов. Все технические металлы и сплавы являются поликристаллическими — это значит, что они состоят из большого количества микроскопических кристаллических зерен. В особых условиях можно изготовить в лаборатории металлические изделия, состоящие из одного кристалла; такие монокристаллические образцы изучались многими исследователями с целью получения более точных данных в отношении свойств металлических кристаллов. Твердый металл, независимо от его изготовления, т. е. путем затвердевания жидкости, конденсации газа, осаждения электрическим током или прессования частиц твердого металлического порошка, — имеет структуру, состоящую из металлических зерен. Размер кристаллитов зависит от многих факторов: от скорости затвердевания жидкости, плотности тока и природы электролита при электролитическом осаждении, а также от вида и степени механической обработки (штамповки,ковки и т. п.), которой подвергался твердый металл.

Литые и горячеобработанные металлы состоят из равноосных кристаллов со случайной ориентацией; это означает, что кристаллы имеют одинаковый средний диаметр во всех направлениях и что кристаллические оси зерен расположены во всевозможных направлениях. В холоднообработанных металлах кристаллы удлинены; это значит, что одна размерность зерен значительно больше, чем две другие, причем более длинная размерность ориентирована в направлении, зависящем от усилия деформации. Так например, в холоднокатаном листе длинная сторона зерна параллельна направлению прокатки, так как холодная прокатка вызывает «раскатывание» отдельных кристаллов, подобно тому как повар раскатывает сферический кусок теста в длинную ленту при помощи скалки. Тот факт, что металл имеет удлиненные зерна, не всегда означает, что последние не имеют случайной ориентации, хотя при высокой степени холодной обработки металлические зерна действительно вынуждены расположиться таким образом, что основные кристаллические оси металлических зерен идут



Фиг. 12. Микрофотография чистого магния. $\times 200$



Фиг. 13. Микрофотография чистой меди

в определенном направлении. Такая преобладающая ориентация придает металлическому изделию векториальные или анизотропные свойства, вместо изотропных свойств металла, состоящего из случайно ориентированных кристаллов. При определенных условиях осажденный электролитическим путем металл будет иметь некоторые зерна удлинённые и проявляющие преимущественную ориентацию, — повидимому, электрический ток вызывает более быстрый рост зерна при ориентации в определенном направлении. Однако другие электролитические отложения состоят из равноосных, беспорядочно ориентированных кристаллов.

Размер, форма и ориентация кристаллов металлического изделия оказывают значительное влияние на его физические свойства.

Последние исследования¹ кристаллической структуры показали, что отдельные металлические кристаллы или зерна не состоят из непрерывной и гомогенной решетки, а что, наоборот, каждое зерно является мозаикой мелких, одинаково ориентированных кристаллических ячеек. Считается, что эти ячейки имеют ребро, равное примерно 50—100 диаметрам атома. Природа мозаичной структуры кристаллов металлов имеет большое значение при изучении металлов, однако этот вопрос еще не вполне выяснен.

Многие металлы начинают свою кристаллизацию с образования скелетов кристаллов или дендритов («игольчатые» кристаллы.) При образовании аллотриоморфных кристаллов рост дендритов прекращается и дальнейший рост кристаллитов происходит путем заполнения пространства между осями дендритов. На фиг. 14 показано соотношение между исходными дендритами и конечными кристаллитами.

В определенных условиях можно получить крупные естественные кристаллы металлов (например железа), которые часто имеют дендритную форму.

Выявление кристалличности металлических зерен. В настоящее время не подлежит сомнению, что металлические зерна являются отдельными кристаллами; однако мы считаем уместным кратко рассмотреть некоторые явления, которые привели к установлению этого факта. Рентгеновский анализ, который дал наиболее убедительные доказательства для установления кристалличности металлов, является в настоящее время наиболее широко применяемым методом изучения кристаллической структуры металлов и сплавов.

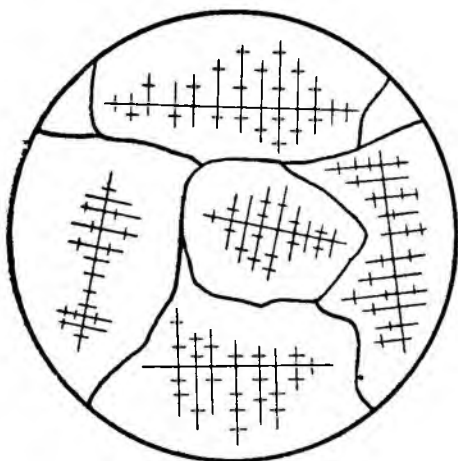
Анизотропия металлических зерен хорошо иллюстрируется действием травителей, применяемых для металлографических исследований. Химическое действие происходит быстрее в некоторых преимущественных направлениях. Если это направление не является перпендикулярным к плоскости полированной поверхно-

¹ Greninger, B. Alden, Crystallographic uniformity of lineage Structure in Copper single Crystals, A. I. M. E. 1935, T. P. 555.

Дж. Ньютон

сти, то травитель делает данную плоскость кристалла наклонной к исходной поверхности. Чем больше наклон, тем меньше будет количество отраженного света, поступающего в микроскоп и, следовательно, тем темнее будет казаться зерно. При соответствующем травлении различные зерна чистого металла могут иметь различную окраску. Это вызвано вышеуказанным действием травления и называется контрастным травлением в отличие от травления границ зерен.

При достаточной длительности травления это преимущественное воздействие вызывает образование небольших отверстий или фигур травления на поверхности кристалла. Они имеют обычно геометрические формы, причем все фигуры травления данного кристалла являются одинаковыми. Фигуры травления и контрастное травление являются прямым доказательством того факта, что металлические зерна являются отдельными (анизотропными) кристаллами и что кристаллы имеют беспорядочную ориентацию.



Фиг. 14. Соотношение между первичными дендритами и кристаллитами

Вскоре после открытия рентгеновских лучей проф. Лауэ в Цюрихе занялся исследованием неизвестной природы этих лучей. Если бы, как предполагалось, они являлись электромагнитными вол-

нами, подобными световым волнам, то тогда можно было бы получить решетку дифракции путем пропускания пучка рентгеновских лучей через соответствующую дифракционную решетку. Предполагалось, что длина волн пучка рентгеновских лучей настолько незначительна, что на нее не повлияют относительно крупные дифракционные решетки, которые применялись для пучков видимого света. Лауэ решил, что если действительно атомы кристаллического вещества располагаются по равномерным плоскостям и если рентгеновские лучи являются электромагнитными волнами, то возможно определение формы дифракции путем пропускания рентгеновских лучей через кристалл. При помощи работы с «белыми» (т. е. не «монокроматическими») рентгеновскими лучами и кристаллами сульфида цинка Фридрих и Книппинг, сотрудники Лауэ, получили, наконец, геометрическую решетку дифракции на фотографической пленке, помещенной сзади кристалла. Данная и последующая работы в значительной степени подтвердили предположения Лауэ как в отношении природы рент-

геновских лучей, так и в отношении расположения атомов в кристаллической решетке.

Вначале считалось, что рентгеновский анализ может быть применен только к отдельным, вполне ориентированным кристаллам, однако позднее Хелл, а также Дебай и Шерер обнаружили, что метод рентгеновского анализа можно применять к изучению кристаллических порошков, содержащих большое количество беспорядочно ориентированных кристаллов, или к изучению таких материалов, как поликристаллические металлы.

Разработка рентгеновского анализа сделала возможным определение формы и размеров решетки (см. табл. 1) различных типов кристаллов, обнаруженных в металлах и сплавах. Изучение поликристаллических металлов выявляет также случайную или преимущественную ориентацию кристаллов.

В качестве примера определения расстояния между атомными плоскостями при помощи рентгеновских данных рассмотрим вкратце закон Брегга в отношении дифракции рентгеновских лучей в кристалле. Брегг объяснил это явление на основе отражения первичного луча от плоскостей решетки; его закон определен следующим образом.

При падении монохроматического пучка рентгеновских лучей на кристаллическую решетку небольшая часть этого пучка отражается от каждой кристаллической плоскости, так что угол падения равен углу отражения. Интенсивность отдельного отраженного пучка весьма низка; однако при условии, что многие пучки усиливают друг друга, общий отраженный пучок может быть весьма интенсивным. Условием усиления является совпадение фаз отраженных пучков или же, чтобы общий путь двух отраженных пучков делился на целое число длины волны. На фиг. 15 показано сечение через кристаллическую решетку с отражением падающего пучка от двух кристаллических плоскостей (AA' и BB').

Здесь пучок $CDKE$, падающий под углом θ , отражается от AA' и вдоль DG и от BB' вдоль EH . GH перпендикулярно DG и EH ; FK перпендикулярно DE . Для выполнения условия усиления необходимо, чтобы пути DG и DEH отличались на целое число длины волны и, следовательно, так как

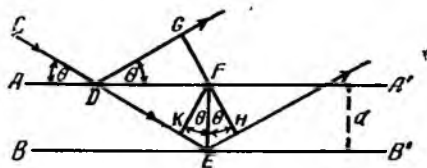
$$DG = DK,$$

то

$$KEH = n\lambda,$$

где n является целым числом, а λ — длина волны пучка. Однако

$$KEH = 2d \sin \theta, \quad (1)$$



Фиг. 15. Отражение рентгеновских лучей

где d является расстоянием между плоскостями расположения атомов. Таким образом мы приходим к закону Брегга:

$$n\lambda = 2d \sin\theta. \quad (2)$$

Так как для наиболее сильно отраженного пучка $n = 1$ (отражение первого порядка) и если λ известно, то измерение угла θ делает возможным вычисление d .

Наряду с вышеуказанным применением (для рентгеноанализа) рентгеновские лучи применяются также для рентгенографии, при помощи которой можно сфотографировать внутреннюю часть отливок и поковок таким же образом, как перелом костей. Рентгенография выявляет наличие таких дефектов как раковины, трещины, плены, включения и неправильные швы, в то время как рентгеноанализ определяет свойства субмикроскопических структур решетки. Рентгеновские лучи обычно не проникают через сечения толщиной свыше 10 см; для таких сечений применяются более мощные гамма-лучи (с более короткой длиной волны) из радиоактивных веществ.

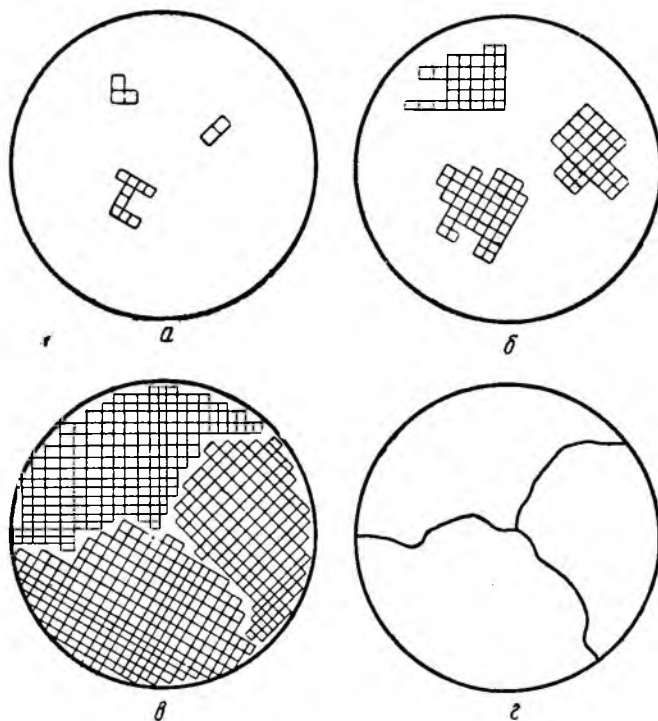
3. Границы зерен

На фиг. 16 показаны схематически образования кристаллических зерен (кристаллизация) при затвердевании металла.

Когда металл охлаждается до температуры плавления, небольшие группы атомов начинают собираться в кристаллическую форму. Эти небольшие кристаллы или зародыши, рассеянные по всей массе жидкости, имеют ориентацию во всевозможных направлениях и в процессе затвердевания растут путем нарастания атомов из окружающей жидкости. Так как эти кристаллы суспендированы в жидкости, их росту ничто не мешает и они являются идиоморфными. Очень часто они принимают форму дендритов или скелетов кристаллов. По мере кристаллизации кристаллы начинают соприкасаться между собой, их свободный рост задерживается, и жидкость, находящаяся в промежутках, примерзает к прилегающим кристаллам до полного окончания затвердевания. Теперь твердое тело состоит из аллотриоморфных кристаллов или зерен — неправильных полиэдров, причем каждое зерно отделено от соседнего границей. На снимках границы зерен всегда кажутся широкими: это объясняется тем, что на них скорее действует травитель, чем на основную часть кристалла. На самом деле видимая граница зерен является сравнительно глубоким желобком. Действительная граница зерен имеет, вероятно, толщину, равную нескольким диаметрам атома, и поэтому является невидимой.

Фиг. 16 показывает, что граница зерен является прерывистой линией между двумя кристаллическими решетками, так как если две решетки имеют одинаковую ориентацию, то они объединяются в один кристалл и граница зерен исчезает. Если две

решетки имеют разное направление, то возможно одно из трех условий: 1) атомы границы проникают друг в друга или в другую решетку, оставляя пустоту между зернами; 2) атомы границы относятся к искаженной решетке, которая играет роль мостика между двумя стабильными решетками; 3) атомы границы образуют фазу, отличающуюся от материала кристаллов.



Фиг. 16. Схема образования кристаллических зерен (кристаллизации) при затвердевании металла

Некоторые свойства металлов говорят о том, что последнее положение (3) является наиболее вероятным.

При обычной температуре большинство металлов проявляет транскристаллический излом; это означает, что при разрыве металла разрыв проходит через кристаллы, а не по границам зерен. Это показывает, что материал по границам зерен является более прочным, чем зерна кристаллов. Однако можно вызвать разрыв металла и по границам зерен, если температура является достаточно высокой; в этом случае нагрузка, требуемая для образования разрыва, является функцией времени — чем длительнее действует усилие, тем меньше оно должно быть.

Такое поведение является типичным для аморфных веществ, подобных смоле или стеклу. Свинец и некоторые другие металлы

показывают такой интеркристаллитный разрыв при комнатной температуре.

Некоторые виды травителей вызывают более резкое химическое действие по границам зерен, чем на самые кристаллы (травление по границам зерен), на основании чего можно сделать вывод о различных свойствах этих двух веществ. Рамки данной книги не дают возможности рассмотреть все доказательства, показывающие, что материал по границам зерен отличается от материала самих кристаллов. В отношении точного определения природы материала на границах кристаллов имеются значительные разногласия, однако все мнения совпадают в отношении того, что свойства этого материала отличаются от свойств кристаллического материала самих зерен.

Нет также сомнения, что эта интеркристаллитная фаза значительно влияет на физические свойства металла.

Бейлби высказывает предположение, что материал между границами зерен является аморфным. Его теория «аморфного цемента» расширена и видоизменена Розенгейном и Джефрисом¹ и может служить для логического объяснения многих наблюдаемых свойств металла. Тамман указывает, что материал по границам зерен состоит из легкоплавких примесей, име-



Фиг. 17. Изменение сил сцепления в зависимости от температуры

ющихся даже в наиболее «чистых» металлах.

Майер² рассматривает интеркристаллитный материал просто как ω -фазу и приписывает этому различные особенности, соответствующие наблюдаемым свойствам. Эта ω -фаза во многих отношениях отличается от аморфного цемента, существование которого предполагалось в более ранних теориях. В качестве примера рассмотрим вкратце одно из следствий гипотезы «аморфного цемента» (по данным Джефриса и Эрчера).

Свинец и некоторые другие материалы дают интеркристаллический разрыв при комнатной температуре. Между тем при высокой температуре этот разрыв происходит не по границам зерен, а в самих зернах. Это правильно не только для некоторых металлов — все металлы проявляют такой интеркристаллический разрыв при достаточно высокой температуре. Кривые фиг. 17 дают объяснение этого явления на основании предполагаемых свойств интеркристаллитного цемента. В точке плавления сцеп-

¹ Jeffries a. Archer, The Science of Metals, 1924. N. Y.

² Ch. Maier, Theory of metallic crystal aggregates, Amer. Inst. Min. Met. Eng., 1936, T. P., 701.

ление (предел упругости) кристаллического и аморфного металла равно нулю; однако при снижении температуры сцепление двух видов металла меняется в соответствии с указанными кривыми.

При температуре, дающей одинаковое сцепление, кривые пересекаются; в этой точке прочность кристаллического и аморфного материала равны. Ниже этой точки аморфный цемент является более прочным и металл имеет транскристаллический излом. Выше этой температуры более прочным является кристаллический металл и разрыв является интеркристаллическим, как будто бы кристаллы были извлечены из мягкого маточного раствора.

Температуру равного сцепления очень трудно определить точно, так как она колеблется в зависимости от продолжительности нагрузки. В большом соответствии с температурой равного сцепления находится температура рекристаллизации. Она также не является определенной точкой, которую можно точно определить; однако в первом приближении можно предполагать, что имеется определенная температурная характеристика данного металла, которую можно назвать либо температурой рекристаллизации, либо температурой равного сцепления. Значение температуры рекристаллизации будет рассмотрено ниже.

4. Пластическая деформация

Основным физическим свойством металлов и сплавов является их отношение к воздействию внешних сил. От этого свойства зависит прочность, твердость, пластичность, ковкость, вязкость и все другие механические свойства, характерные для металлического вещества.

Многие металлические детали изготавливаются методом механической обработки; рельсы, балки и листы прокатываются до соответствующей формы и размера; кривошип, оси и другие детали машин подвергаются ковке; сборники, трубы и другие легкие детали изготавливаются давальными работами или волочением. Все эти процессы требуют механической деформации твердого металла или сплава для придания ему требуемой формы готового изделия. Это свойство пластической деформации, или способность твердого материала к постоянной деформации без разрыва, наиболее присуще металлам и сплавам и является одной из основных причин универсального применения металлов в качестве конструктивных материалов. При помощи вышеуказанных методов можно не только изготавливать профили дешево и в большом количестве, но кроме того, деформированный или механически обработанный металл во многих отношениях лучше литого металла, из которого он изготовлен.

Плоскости скольжения. Рассмотрение фиг. 6, 7, 8 и 9 показывает, что атомы металлического кристалла расположены на

определенном расстоянии друг от друга в кристаллической решетке и удерживаются в этом положении вследствие равновесия сил сцепления и отталкивания, действующих между атомами. Линии, связывающие атомы на этих фигурах, могут рассматриваться как междуатомные связи, действующие подобно пружинам, оказывающим сопротивление как усилию разрыва, так и сжатия. Если металлический образец подвергается воздействию небольшого напряжения, атомные связи растягиваются или сжимаются. Если, например, внешнее усилие является разрывающим, то связи, перпендикулярные усилию, подвергаются сжатию, а связи, параллельные усилию, — растяжению. Атомные связи ведут себя подобно пружинам: при действии усилия образец деформируется; однако, как только действие усилия устраняется, металл возвращается к своей исходной форме.

Эта деформация, существующая только во время действия усилия, называется упругой деформацией, а максимальное напряжение, допускающее этот тип деформации, является пределом упругости материала. При превышении предела упругости некоторые атомные связи начинают разрываться и образец подвергается остаточной деформации; это значит, что он не возвращается к своей исходной форме после прекращения действия деформирующей силы.

На фиг. 6, 7, 8 и 9 видно, что атомы кристаллов группируются в соответственные плоскости (как плоскости куба в кубической системе), называемые кристаллографическими плоскостями. Плотность в этих плоскостях выше плотности кристалла; это означает, что кристаллографическая плоскость имеет больше атомов на единицу площади, чем плоскость, проходящая под некоторым углом к ней через тело кристалла. Вследствие большей плотности атомов силы сцепления, удерживающие атомы данной плоскости, являются более высокими, чем силы, удерживающие атомы в двух плоскостях. В результате, когда кристалл подвергается усилию, превышающему предел упругости, связи, соединяющие плоскости, первыми подвергаются деформации, деформация происходит путем скольжения между двумя соседними плоскостями. Эти плоскости являются плоскостями скольжения, и всякая остаточная деформация металлов и сплавов имеет место в результате этого скользящего движения или «сдвига» вдоль плоскостей скольжения. Отдельный кристалл может иметь несколько систем плоскостей скольжения, пересекающихся между собой; однако в данном кристалле все плоскости скольжения одной системы должны быть параллельными.

На фиг. 18 схематически показано действие деформирующего усилия на простую кубическую решетку: а — нормальная форма кристалла; б — вся решетка искажена, однако усилие ниже предела упругости. Если в этом месте снять усилие, то решетка вернется к прежней форме (фиг. 18,а). Если же усилие превысит предел упругости, начнется смещение вдоль плоскостей сколь-

жения и решетка примет форму, показанную на фиг. 18, в. Наконец, когда в последнем случае будут удалены усилия, вызвавшие деформацию, то в отдельных блоках освобождаются силы упругости, и решетка может принять форму, изображенную на фиг. 18, г. Отдельные блоки в деформированной решетке могут иметь в толщину от нескольких сотен до нескольких тысяч атомных диаметров. Чем больше сила деформации, тем больше количество

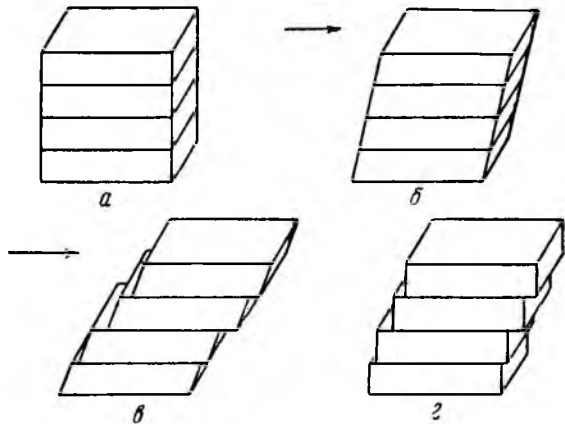
плоскостей скольжения и тем тоньше отдельные блоки между плоскостями скольжения.

Приведенная схема показывает наиболее простой возможный случай. На самом деле возникающие усилия и сдвиги являются более сложными, и очень часто в одном кристалле имеется два и больше рядов плоскостей скольжения.

Линии скольжения.

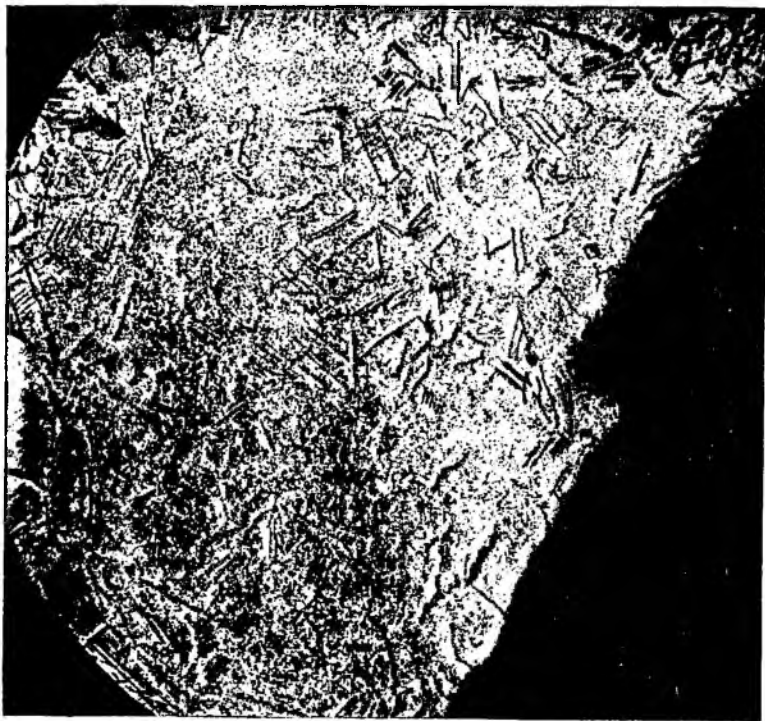
При напряжении полированного и травленого металлического шлифа на поверхности кристаллов появляется ряд тонких темных линий (фиг. 19). Это линии скольжения, являющиеся следами плоскостей скольжения на плоскости, ограничивающей поверхность. Линии скольжения в одном кристалле обычно параллельны. Если напряжение весьма значительно, то могут появиться дополнительные ряды параллельных линий пересекающих первый ряд. Фиг. 20 является идеальным сечением, показывающим образование линий скольжения. Стрелки на этой фигуре показывают направление напряжения, а прерывистая линия показывает поверхность металла перед деформацией. Перемещение блоков должно равняться примерно 1000 атомным диаметрам для того, чтобы линии скольжения стали видимыми.

Интерференция скольжения. Движение вдоль плоскости скольжения не продолжается до бесконечности, а обычно прекращается после перемещения в пределах от нескольких сот до нескольких тысяч диаметров атома. В поликристаллическом металле легко увидеть, почему это происходит. Так как кристаллы имеют случайную ориентацию, то плоскость скольжения не может переходить от одного кристалла к следующему. Скольжение прекращается вследствие «конечного сопротивления» относительно



Фиг. 18. Схематическое изображение деформации простой кубической решетки

жесткой поверхности зерен. Однако оказалось, что даже в монокристаллических образцах конечный разрыв не всегда происходит вдоль исходной плоскости скольжения, а скольжение происходит на большом количестве различных плоскостей, и движение вдоль каждой отдельной плоскости автоматически до



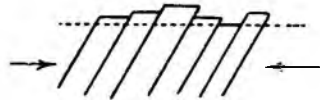
Фиг. 19. Линии скольжения в фосфористой бронзе:
тонкие темные черточки — линии скольжения; короткие черные
черточки — трещины

некоторой степени ограничивается. Это свойство «автозадержки» особенно заметно в пластичных металлах и сплавах. Общая деформация металлического образца является результатом суммирования бесчисленного количества небольших перемещений вдоль многих плоскостей скольжения. Остановка, которая происходит после того, как перемещение плоскости скольжения продвинулось на определенное расстояние, означает, по видимому, что атомные связи между блоками с каждой стороны плоскости скольжения восстановлены. Это происходит таким образом, как будто бы силы сцепления между атомами действуют как тормоз движения, и при первой возможности они восстанавливают соприкосновение между соседними группами атомов и «залечивают»

разрыв в кристаллической решетке. Механизм интерференции скольжения был предметом многих исследований, и выдвинут ряд теорий для объяснения интерференции скольжения в чистых металлах.

Как правило, металлы имеют высокое удельное сцепление; это означает, что силы вторичной валентности, удерживающие атомы, являются относительно высокими. Это, повидимому, вызвано тем фактом, что атомы твердого металла являются «нормальными», т. е. их валентные электроны не содержатся в стабильных (устойчивых) оболочках. Атомы и молекулы со стабильной структурой или структурой «инертного газа» имеют низкое удельное сцепление, и можно сказать с некоторым приближением, что усилия вторичной валентности вызываются ненасыщенными первичными валентностями. Вязкость или прочность металлов и сплавов зависит главным образом от их удельного сцепления.

С атомной природой кристаллической решетки металла связан тот факт, что геометрия пространственных решеток обычно весьма проста, чем объясняется главным образом способность атомов металла к восстановлению их атомных связей после окончания скольжения. В тех случаях, когда кристаллическая решетка является простой, а все атомы одинаковы, значительно проще восстановление атомов в решетке после их смещения, чем в том случае, когда кристаллическая структура сложна и состоит из двух и больше видов атомов.



Фиг. 20. Образование линий скольжения

Ковкость и пластичность являются двумя тесно связанными между собой физическими свойствами, характерными для металлов и сплавов. От обоих этих свойств зависит степень пластической деформации. Ковкость является свойством металла, дающим возможность превращения металла в тонкие листы, а пластичность дает возможность вытянуть металл в тонкую проволоку. Ясно, что оба эти свойства зависят от вышеуказанного, а именно, от восстановления атомных связей после скольжения. Наиболее простой из всех кристаллических решеток является гранцентрированная кубическая система. Все металлы, кристаллизующиеся в этой системе, являются ковкими и пластичными. К этой группе относятся наиболее ковкие и наиболее пластичные из известных металлов. Противоположным свойством является хрупкость, или склонность к разрыву, как только внешнее напряжение превысит предел упругости. Хрупкие материалы всегда имеют относительно сложную кристаллическую решетку, содержащую часто два и больше видов атомов. Все твердые тела с молекулярной или ионной решеткой являются хрупкими. Конечно, термины — ковкость, пластичность и хрупкость являются относительными. Некоторые металлы являются хрупкими по сравнению с другими более ковкими металлами, но их нельзя считать

хрупкими при сравнении с таким кристаллическим соединением, как, например, кальцит.

Можно изготовить цинковый пруток, который состоит из монокристалла, ориентированного таким образом, что основная система плоскостей скольжения пересекает ось прутка под углом в 90° . Такой образец проявляет свойства, совершенно отличные от свойств такого же прутка из поликристаллического металла. Слои металла могут перемещаться вдоль плоскостей скольжения при относительно малом усилии — давлении ногтя большого пальца или собственный вес прутка часто достаточны, чтобы вызвать деформацию. Блоки, или металлические пластинки, при перемещении скользят один по отношению к другому подобно колоде игральных карт. Плоскости скольжения являются совершенно плоскими поверхностями с блестящим зеркальным видом.

5. Размер зерна и его рост

Размер зерна. Размер, или средний диаметр кристаллов металла может колебаться в больших пределах в зависимости от обработки, которой был подвергнут металл. В литых металлах зерно будет мелким, если металл быстро охлажден. Однако, если охлаждение до точки кристаллизации было медленным, то образуется меньшее количество зародышей и зерна вырастают до большого размера. Металлы, обработанные механически, имеют обычно более мелкое зерно, чем литой металл.

Так как деформация металла происходит путем смещения вдоль плоскостей скольжения, то крупнозернистый металл будет иметь большее число непрерывных плоскостей скольжения, чем мелкозернистый металл, в результате интерференции границ зерен. Подобно этому, так как материал по границам зерен обычно прочнее, чем материал самого кристалла, то мелкозернистый металл будет прочнее крупнозернистого вследствие наличия большего количества интеркристаллитного цемента. Эти соображения приводят к выводу, подтверждаемому экспериментом, что при прочих равных условиях металл обладает наибольшей прочностью, когда размер его частиц является минимальным.

Наклеп. Наклеп вызывается механической обработкой металлов, как например: прокаткой, ковкой, волочением и т. п. Здесь мы рассмотрим лишь действие прокатки, так как оно является характерным для всех видов механической обработки.

Все металлы, подвергаемые прокатке, сначала отливаются в виде слитка. Этот слиток обжимается до требуемой формы путем пропускания его через серию валков. При проходе металла через валки он подвергается остаточной деформации (пластической) и равноосные зерна литого металла становятся более плоскими и удлиняются в направлении прокатки. Деформация отдельных кристаллов происходит путем ряда скольжений — перемещений внутри кристаллов. При каждом таком скольжении захватывают-

ся или выходят из ряда другие плоскости скольжения, так что скольжение все больше затрудняется и металл становится постепенно более твердым. После значительной степени холодной прокатки исходные кристаллы сильно удлиняются, кристаллическая решетка внутри зерен становится беспорядочной и о металле говорят, что он является нагартованным или наклепанным. Наклеп может иметь место лишь в результате холодной обработки, т. е. обработки ниже температуры рекристаллизации данного металла.

Горячая обработка. После искажения кристаллической структуры в результате механической обработки естественной тенденцией атомов является перегруппировка в обычную кристаллическую решетку. Однако это невозможно при температуре ниже температуры рекристаллизации, так как тепловая энергия атомов является недостаточной для придания им требуемой подвижности, а также вследствие жесткости границ зерен. При любой температуре, превышающей температуру рекристаллизации, изломанные кристаллические решетки самопроизвольно превращаются в новые, равноосные кристаллы. Каждая деформация металла сопровождается образованием совершенно новых кристаллических зерен. Горячая обработка, или обработка при температуре выше температуры рекристаллизации, не вызывает наклепа или разрушения кристаллических зерен. Горячекатаный профиль имеет равноосные кристаллиты. Обычно зерна горячекатаного металла значительно мельче зерен литого металла.

Таблица 2

Температуры рекристаллизации ¹

Металл	Приблизительная минимальная температура рекристаллизации, °C	Металл	Приблизительная минимальная температура рекристаллизации, °C
Железо	450	Вольфрам	1200
Никель	600	Молибден	900
Золото	200	Цинк	Комнатная температура
Серебро	200	Свинец	Ниже комнатной температуры
Медь	200	Олово	То же
Алюминий	150	Кадмий	Приблизительно комнатная температура
Платина	450		
Магний	150		
Тантал	1000		

¹ Jeffries a. Archer, The Science of Metals, N. Y.

В табл. 2 указаны температуры рекристаллизации некоторых характерных металлов. Следует отметить, что всякая механическая обработка свинца, цинка, олова или кадмия при комнатной температуре и выше ее является горячей обработкой и, следо-

вательно, эти металлы не поддаются наклепу. С другой стороны, механическая обработка вольфрама при любой температуре ниже 1200° уже является холодной обработкой. Предположение об идентичности температуры рекристаллизации и температуры одинакового (равного) сцепления объясняет интеркристаллический излом свинца при комнатной температуре.

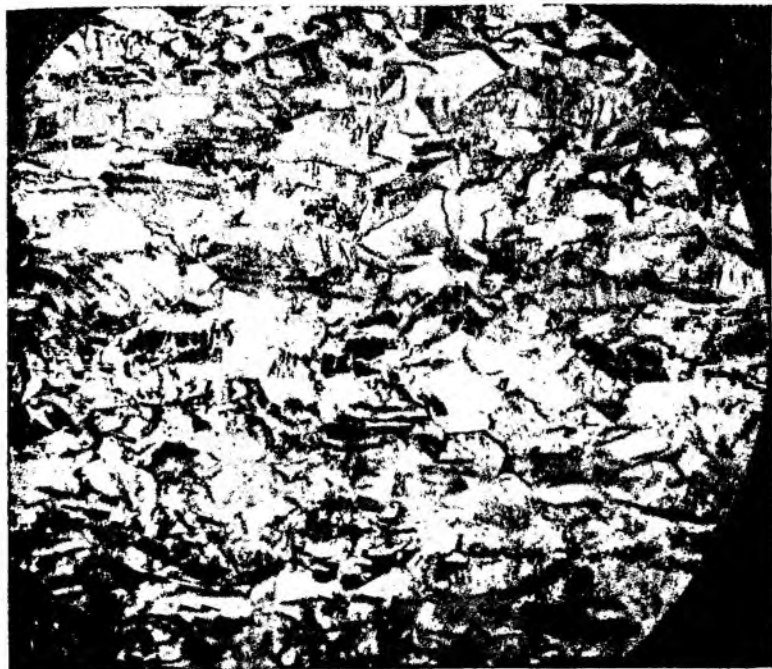
Рекристаллизация. При нагреве нагартованного металла до температуры рекристаллизации разрушенные части исходной пространственной решетки перестраиваются в новые равноосные кристаллы с возможно минимальным диаметром. Если нагревать металл до более высокой температуры, то кристаллы становятся более крупными (фиг. 21 и 22). В первом приближении можно считать, что конечный размер зерна зависит только от температуры, достигаемой выше температуры рекристаллизации. Следовательно, оптимальный размер зерна будет получен при нагреве деформированного металла до точки, непосредственно превышающей температуру рекристаллизации. Такая обработка называется *измельчением зерна*. Литые металлы не проявляют рекристаллизации или роста зерна. Эти явления имеют место только в механически обработанных металлах и сплавах.

При горячей обработке рекристаллизация и рост зерна происходят одновременно с деформацией и, следовательно, горячая обработка равнозначна холодной обработке с последующим отжигом или измельчением зерна, причем в каждом случае получается равноосная структура¹. Лучшей конечной температурой горячей обработки является температура, непосредственно превышающая температуру рекристаллизации.

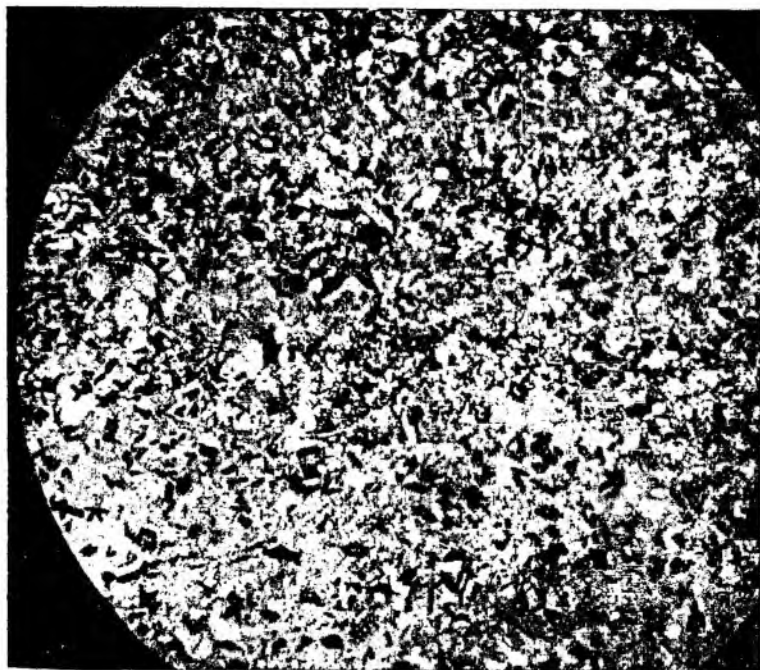
Холодная обработка повышает твердость металла, но вызывает механические напряжения, вследствие чего холоднообработанный металл является не пригодным для некоторых целей. Иногда металл настолько быстро твердеет в процессе холодной обработки, что дальнейшая механическая обработка вызывает его разрыв. В этом случае требуется отжиг или повторный нагрев металла между различными стадиями прокатки.

Для сплавов, содержавших два вида зерна, процесс измельчения зерна может осложняться тем обстоятельством, что температура рекристаллизации обоих видов зерна может быть различной, так что нет возможности добиться оптимального размера для обоих видов кристаллов. Если при нагреве металла происходят аллотропические превращения, то это может совершенно прекратить уменьшение и рост зерна. Лучшим примером этого являются стали, измельчение зерна которых зависит от такого аллотропического превращения, а не от рассматриваемого здесь вида изменения размера зерна.

¹ Отжиг не является синонимом измельчения зерна, но процесс измельчения зерна обычно является отжигом.



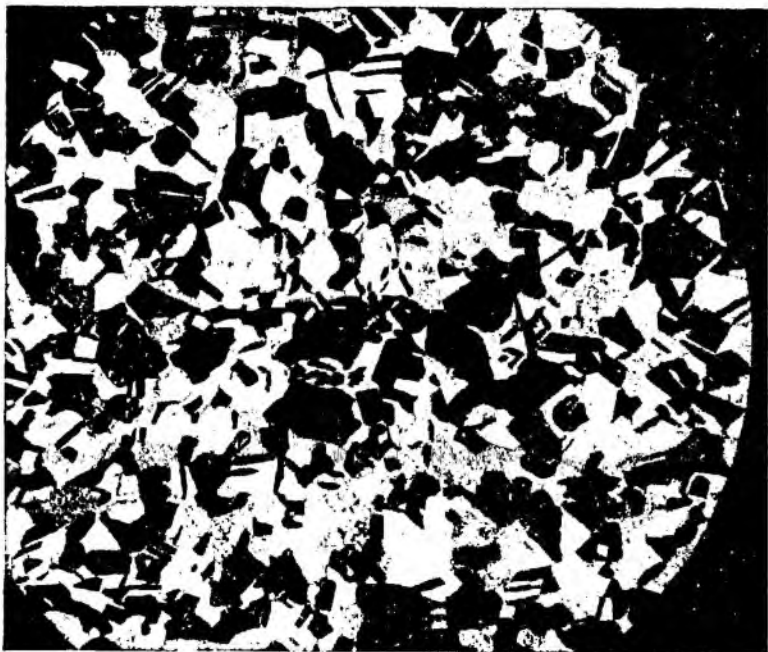
а



б

Фиг. 21. Рост зерна в патронной латуни (68% Cu и 32% Zn):
а — холоднокатаная; б — отожженная в течение $\frac{1}{2}$ часа при 450°

a



б



Фиг. 22. Рост зерна в патронной латуни (68% Cu и 32% Zn):
а — отожженная в течение $\frac{1}{2}$ часа при 600°; б — отожженная в течение $\frac{1}{2}$ часа при 750°

6. Краткие выводы

1. Твердые металлы и сплавы являются изотропными агрегатами, состоящими из аллотриоморфных кристаллов или зерен.

2. Между отдельными зернами находится интеркристаллитный цемент, свойства которого значительно отличаются от свойств кристаллов металла. Это интеркристаллитное вещество оказывает значительное влияние на физические свойства металлического изделия.

3. Кристаллы металлов имеют кристаллическую решетку, допускающую наличие свободных электронов и высокое удельное сцепление между атомами металла. Большинство свойств металла, как например его пластичность (способность к пластической деформации), прочность и электрические свойства являются непосредственным следствием этого типа расположения атомов. У химических соединений и неметаллов их валентные электроны находятся в стабильных оболочках; при кристаллизации они образуют молекулярные или ионные решетки. Такие материалы имеют свойства, сильно отличающиеся от свойств металлов: так, например, они являются обычно хрупкими и неэлектропроводными, или электропроводность их незначительна.

4. Отдельные кристаллы представляют собой мозаику небольших кристаллических блоков с одинаковой ориентацией. Зерна обычно возникают в результате роста вокруг дендритного скелета.

5. Временная деформация (упругая деформация) металла происходит путем растяжения или сжатия атомных связей. Остаточная деформация (пластическая) предполагает движение вдоль плоскостей скольжения с разрывом атомных связей.

6. Всякая остаточная деформация металлического изделия является результатом движения вдоль плоскостей скольжения. Такая деформация может уменьшить размер отдельных кристаллов, но не может нарушить основной кристаллической структуры металлического изделия.

7. Холодная обработка вызывает наклеп, вероятно, вследствие нарушения плоскостей скольжения, а возможно, что и вследствие повышения количества материала на границе зерен.

8. Горячая обработка уменьшает размер зерна, но не вызывает наклепа.

9. Рост зерна происходит только в нагартованных кристаллах. Нормальные, ненагартованные зерна, как например зерна литого металла, не проявляют роста.

10. Мелкий размер зерна связан с повышенной прочностью и твердостью.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Предположим, что отдельный кристалл меди имеет объем, равный $0,1 \text{ мм}^3$. Вычислить количество атомов меди в этом кристалле. Считаете ли вы возможным, чтобы такое большое количество атомов уложилось в одной неизменной решетке, или

более правильно предположение, что кристалл состоит из мозаики блоков? Если предположим, что мозаика имеет блоки в 100 атомов на одной стороне, то сколько блоков будет в этом кристалле?

2. Чем вы можете объяснить тот факт, что электропроводность различных металлов весьма различна?

3. Опишите простой эксперимент, при помощи которого вы можете определить точку превращения (перехода) твердого металла с двумя аллотропическими превращениями.

4. Что означает плоскость симметрии в кристалле? Вторичная плоскость симметрии? Оси симметрии?

5. Металлы имеют высокое удельное сцепление и высокие температуры кипения. Почему существует связь между температурой плавления вещества и его механической прочностью?

6. Опишите макет атома кислорода Льюиса-Ленгмюра (см. фиг. 4, эскиз молекулы кислорода).

ЛИТЕРАТУРА

Bragg Sir William, An Introduction to Crystal Analysis, 1929, New York.

Dean Gilbert E., The Principles of Physical Metallurgy, 1935, New York.

Greninger Alden B., Crystallographic Uniformity of Lineage Structure in Copper Single Crystals, T. P. 596, 1935, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers.

Greninger Alden B., Notes on the Crystallization of Copper, T. P. 643, 1935, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers.

Harder Oscar E., Modern Dental Metallography, 1930.

Hodgman Charles D., Handbook of Chemistry and Physics, Edition 19, 1934, Cleveland, Ohio.

Jeffries a. Archer, The Science of Metals, New York, 1924. (русский перевод, 1929).

Maier Charles G., Theory of Metallic Crystal Aggregates. T. P. 701, 1936, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers.

Miller Richard F., Influence of a Grain Boundary on the Deformation of a Single Crystal of Zinc, T. P. 576, 1934, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers.

Samans Carl H., An X-ray Study of Orientation Changes in Cold-rolled Single Crystals of Alpha Brass, T. P. 579, 1934, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers.

Tammán Gustav., A Textbook of Metallography, New York, 1925. (русский перевод, 1935).

Woods Robert C., X-rays and Atoms, Vol. 7, № 7, Metals and Alloys, July 1936, p. 181.

ЛИТЕРАТУРА НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ (дополнения редактора)

Агеев Н. В., Рентгенография металлов и сплавов, Л., 1932.

Жданов Г. С. и Уманский Я. С., Рентгенография металлов, ч. I, 2-е изд., 1940 г.; ч. II, М., 1938.

Штейнберг С. С., Металловедение, М., 1934.

Бочвар А. А., Основы термической обработки сплавов, 5-е изд., М., 1939.

Минкевич Н. А., Курс термической обработки стали и чугуна, М., 1936.

Шмид и Боас, Пластичность кристаллов (перевод с нем.), М., 1938.

Рекристаллизация металлов (сборник переводных статей), 1933.

ГЛАВА III

СТРУКТУРА СПЛАВОВ

В предыдущей главе термин «сплав» употреблялся несколько раз, хотя он еще не был точно установлен. Причиной применения этого термина была необходимость подчеркнуть, что основные свойства сплавов подобны чистым металлам — они имеют кристаллическую структуру, хорошо проводят электричество, и имеют металлические блеск и внешний вид.

Жидкий сплав представляет собой однородный раствор двух или более металлов или металлов и некоторых неметаллов (металлоидов). Твердый сплав образуется при затвердевании жидкости сплава.

Сплавы затвердевают различными способами, и явления, происходящие при затвердевании, служат основанием для классификации сплавов.

Все сплавы плавятся с образованием однородной жидкости, и критерием для определения — образуют ли металлы сплав или нет — является способность смешиваться в жидком состоянии. Если два или более металлов смешиваются в любых пропорциях в жидком состоянии, они образуют непрерывный ряд сплавов. Если они смешиваются только частично, то результатом будет прерывистый ряд сплавов. Жидкий свинец и жидкий алюминий не смешиваются, но разделяются на два слоя, как масло и вода; следовательно, свинцово-алюминиевых сплавов не существует.

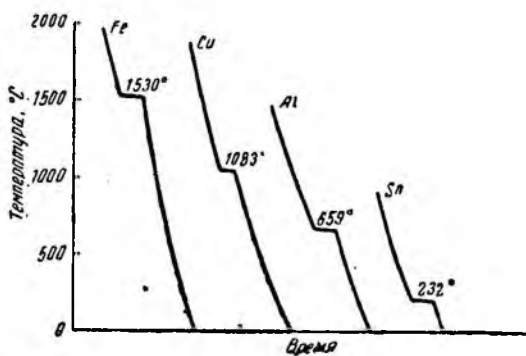
Сплавы двух металлов — двойные сплавы; содержащие три металла — тройные, а содержащие четыре металла — четверные.

1. Термический анализ

Сущность термического анализа. Термический анализ представляет собой метод наблюдения фазовых превращений путем изучения кривых охлаждения. Кривая охлаждения есть диаграмма температура-время. На этой диаграмме указывается температура охлаждающегося тела в зависимости от времени. Математическое выражение законов охлаждения обычно очень сложно, и часто совершенно невозможно вывести формулу, определяющую охлаждение тела.

Однако и теория и практика показывают, что при охлаждении температура является непрерывной функцией времени, т. е. если время наносить против температуры, то получается ровная кривая без прогибов и отклонений, пока внутри охлаждающегося тела не происходит никакого физического изменения.

Когда происходит гетерогенное превращение (т. е. изменяется фаза), например при застывании жидкой меди в твердую медь, выделяется скрытая теплота плавления, и выделенное тепло компенсирует охлаждение, так что температура остается постоянной в течение некоторого времени, пока металл не затвердеет полностью. После того как металл затвердел, охлаждение снова продолжается и оставшая часть кривой охлаждения становится непрерывной. На фиг. 23 показаны простые кривые охлаждения для некоторых металлов, причем горизонтальные части кривых



Фиг. 23. Кривые охлаждения некоторых металлов

указывают температуры различных точек затвердевания. Аллотропические изменения в твердом металле сопровождаются аналогичными площадками, примером этого может служить кривая железа (фиг. 24). Температуры, при которых проходят эти изменения в чистых металлах, называются точками превращений, так как именно при этих температурах две фазы существуют в равновесии. Всякая точка изгиба на кривой охлаждения является критической точкой.

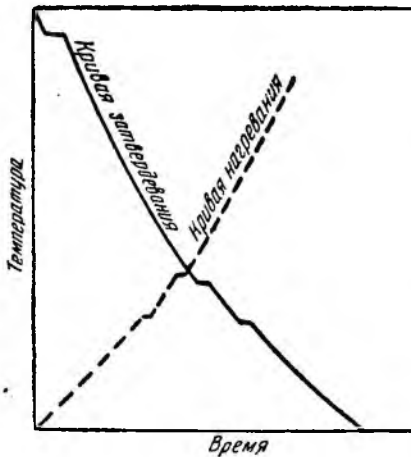
Часто на кривой бывает наклон, как раз перед достижением точки затвердевания.

Это обуславливается перегревом или переохлаждением жидкости (фиг. 25).

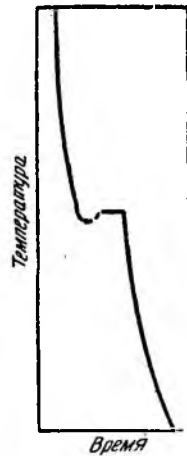
Если бы потребовалось определить точку затвердевания воды, это было бы очень просто, так как нужно было бы только охладить жидкость до образования кристаллов льда, вставить термометр и определить температуру. Однако в случае непрозрачных материалов, затвердевающих при высоких температурах, физически невозможно наблюдать глазами фазовые превращения; их можно определить при помощи показаний кривой охлаждения. Можно использовать и другие методы для определения фазовых превращений, например, измерения электросопротивления, рентгеновский анализ, микрографическое исследование или измерение изменений плотности. Применение этих методов обыч-

но уточняет результаты, полученные одним термическим анализом, и широко используется при исследовании в металлведении¹.

Кривые охлаждения. При термическом анализе металла или сплава вещество плавят и охлаждают. Обычно плавка проводится в глиняном или графитовом тигле, и наиболее удобным способом нагрева является маленькая электрическая печь. Если металл легко окисляется, его необходимо покрыть веществом, предохраняющим от окисления, например порошкообразным древесным углем, или проводить плавку в инертной или восстановительной атмосфере. После того как металл полностью расплавится, в тигель вводят прибор для измерения температуры (обычно термопару), прекращают подвод тепла и металлу дают охладиться до комнат-



Фиг. 24. Кривые нагревания и охлаждения



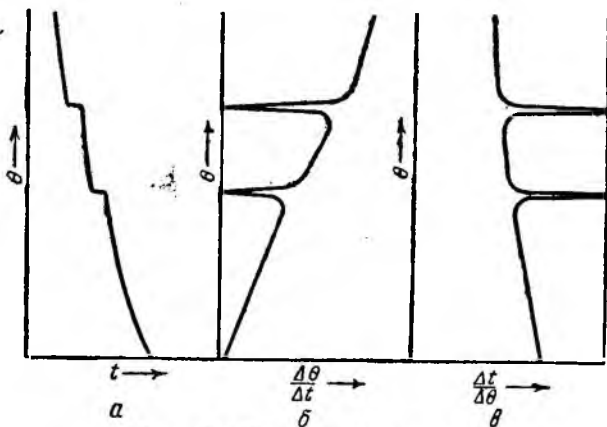
Фиг. 25. Кривые охлаждения при переохлаждении

ной температуры. Как только металл начнет остывать, через правильные интервалы (от 30 сек. до 2 мин.) записывают показания температуры, пока металл не охладится полностью. Конечно, если известно, что ниже определенной температуры нет фазовых превращений, нет необходимости продолжать измерения. Следует принимать меры к тому, чтобы металл охлаждался медленно,

¹ Акад. Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, 4-е изд. М., 1940 Прим. ред.
 E. C. Truesdale, L. L. Wilcox a. T. L. Rodda, An Investigation of the Zinc-rich Portion of the System Iron-Zinc. T. P., 651, 1935, Amer. Inst. of Mining a. Metallurg. Engineers.
 Rowland S. Elbert a. Clair Upthegrove. Equilibrium Relations in the Copper Corner of the Ternary System Copper-tin-beryllium, T. P., 613, 1935. Amer. Inst. of Mining a. Metallurg. Engineers.

иначе температура может понижаться так быстро, что не удастся заметить критические точки. Тигель, содержащий металл, следует хорошо изолировать с тем, чтобы уменьшить потерю тепла, или оставить в печи, чтобы он охлаждался вместе с печью.

Существует много методов термического анализа. Удовлетворительным можно считать любой метод, который: 1) обеспечивает нагревание металла или сплава выше верхней критической точки, которую нужно установить, 2) защищает металл от таких химических реакций, как окисление и 3) дает достаточно медленное охлаждение, что позволяет легко установить фазовые превращения на кривой охлаждения. После получения всех данных, строят кривую охлаждения путем нанесения температуры в градусах (обычно по вертикальной оси, в зависимости от времени, в минутах или секундах). Так как фазовые превращения обратимы, их можно обнаружить при помощи кривой нагревания, которая подобна кривой охлаждения, за исключением того, что наблюде-



Фиг. 26. Кривые охлаждения:

а — температура-время; б — температура-скорость охлаждения; в — температура-величина, обратная скорости охлаждения

ния делались во время нагревания. Те же самые критические точки будут иметь несколько другое значение на кривой нагревания, чем на кривой охлаждения; это обусловлено гистерезисом (молекулярная или атомная инерция) вещества.

Специальные виды кривых охлаждения. Кривые охлаждения, рассмотренные выше, называются кривыми температура-время и получают нанесением температуры θ на оси ординат и времени t на оси абсцисс. Когда термические эффекты невелики, кривая температура-время часто не очень хорошо показывает критические точки и тогда необходимо дать графическое изображение в другой форме. Ниже будут представлены четыре других типа кривых охлаждения, которые предназначены для более от-

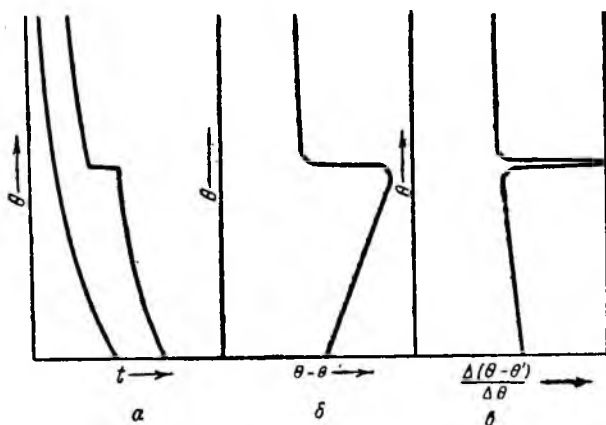
четливого изображения критических точек, поскольку они дают возможность наносить их более точно.

Кривая температура-скорость охлаждения (фиг. 26). Данные для этой кривой получают точно так же, как и для кривой температура-время, но на оси абсцисс откладывают $\frac{\Delta\Theta}{\Delta t}$, или скорость изменения температуры в единицу времени (скорость охлаждения). Если интервал времени равен 30 сек., тогда численная величина $\frac{\Delta\Theta}{\Delta t}$ определяется изменением температуры в градусах за каждые 30 сек. Кривая будет касаться оси Θ в точке затвердевания, так как там $\Delta\Theta = 0$ и отсюда $\frac{\Delta\Theta}{\Delta t} = 0$.

Кривая температура-величина, обратная скорости охлаждения (фиг. 26). Как показывает название, эта кривая относится к кривой температура-скорость, за исключением того, что вместо $\frac{\Delta\Theta}{\Delta t}$ абсциссой является $\frac{\Delta t}{\Delta\Theta}$. В двух предыдущих случаях независимой переменной было время, т. е. выбирались одинаковые промежутки времени и температура записывалась в конце каждого промежутка. Чтобы получить данные для кривой обратной скорости, время надо сделать функцией, и снятые показания явятся числом секунд, необходимым для охлаждения на определенный температурный интервал (например $0,5^\circ$). Тогда численной величиной $\frac{\Delta t}{\Delta\Theta}$ является число секунд, необходимое для охлаждения на $0,5^\circ$. Координатами этой кривой являются Θ и $\frac{\Delta t}{\Delta\Theta}$.

Дифференциальные кривые (фиг. 27). Колебания в режиме печи часто приводят к небольшим искривлениям кривой охлаждения, которые можно ошибочно принять за точки, соответствующие превращениям. Чтобы свести это до минимума, там, где требуется большая точность, применяются дифференциальные кривые. Это требует применения двух термопар, одна из которых соприкасается с исследуемым веществом, а другая вводится в нейтральное тело — какое-нибудь вещество, не имеющее критических точек в исследуемом температурном интервале. Таким образом, чтобы получить дифференциальные кривые для железа, одну термопару можно поместить в расплавленное железо, а другую — в платиновую пластинку. И железо и платина находятся в той же печи, а по мере остывания печи они остывают вместе с ней. Теоретически они должны иметь ту же самую температуру, но обычно тот или другой будет отставать, так что между ними всегда будет небольшая разность температуры. Нейтральное тело должно иметь примерно ту же теплоемкость, что и исследуемое вещество.

Полученные данные являются теми же, что и для кривой температура-время, так как показания температуры берутся за те же промежутки времени, но при этом получают две кривые температура-время. Кривая охлаждения контрольного тела будет ровной кривой, а кривая охлаждения для других веществ будет напоминать любую другую кривую температура-время. Разность между двумя температурами будет тогда постоянной, за исключением того момента, когда во втором веществе имеет место критическая точка. В этот момент разность сильно увеличится. Всякое отклонение в кривых вследствие внешних влияний будет иметь одинаковые действия на обе кривые и не изменит разности. Если Θ соответствует температуре исследуемого вещества при любом времени t , а Θ' — температура контрольного тела при том же времени, тогда координатами при составлении дифференциальной кривой будут Θ и $\Theta - \Theta'$, где значением величины $-\Theta'$ является разность температур в градусах между телами при времени t . Следует заметить, что t здесь является независимой переменной, хотя этого не видно на диаграмме.



Фиг. 27. Кривые охлаждения:

а — температура-время; б — дифференциальная; в — видоизмененная дифференциальная

Дифференциальные кривые можно также получить при помощи дифференциальной термопары, одна часть которой помещается в исследуемое тело, а другая в нейтральное тело. Показания прибора дадут непосредственно разность температур между двумя телами.

Видоизмененные дифференциальные кривые (фиг. 27). Они представляют собой иначе построенные кривые охлаждения и являются даже более эффективными, чем дифференциальные кривые, так как они уменьшают неправильности, обусловленные внешними влияниями. Здесь ордината представляет величину Θ , как

обычно, но абсцисса соответствует $\frac{\Delta(\theta - \theta')}{\Delta\theta}$ или скорости из-

менения разности температуры¹. Чтобы получить исходные данные для построения этого типа кривой, необходимо наблюдать θ и θ' за каждый интервал понижения температуры (например, при $0,5^\circ$) или сделать температуру независимой переменной.

Другой тип дифференциальной кривой строится в зависимости от $\frac{\Delta(\theta - \theta')}{\Delta t}$, т. е. в этом случае скорость изменения разности

температур в единицу времени является абсциссой, а время — независимой переменной.

Эти специальные кривые полезны для экспериментальных целей. В дальнейшем речь будет идти только о простых кривых температура-время и термин «кривая охлаждения» будет относиться только к ним. Все рассмотренные кривые показывают действительные критические точки, или точки, при которых фазовые превращения происходят при одной температуре. Также будут рассмотрены другие типы кривых, в которых превращение имеет место в интервале температур. Для них будут даны только кривые температура-время. В качестве упражнения учащемуся рекомендуется построить одну или несколько специальных кривых.

Кристаллизация сплавов. Свойства металлов или сплавов в значительной мере зависят от их кристаллической структуры, и чтобы понять, почему сплавы обладают известными свойствами, необходимо исследовать поведение этих сплавов при затвердевании или, иными словами, определить, как группируются атомы в жидком растворе по мере их кристаллизации.

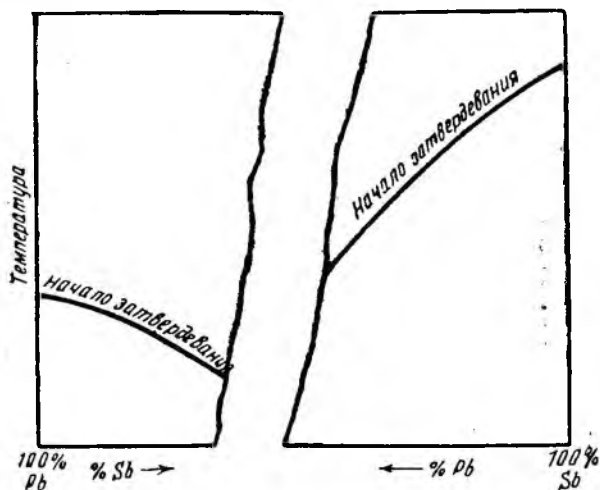
2. Свинцово-сурьмяные сплавы

Кривые охлаждения. Всякий, кто пользовался «антифризом» (незамерзающей жидкостью) в автомобильном радиаторе, знаком с тем фактом, что растворенное вещество может понижать точку замерзания растворителя, и это правило также справедливо для многих жидких растворов металла. Кривая охлаждения свинца показывает только одну критическую точку, а именно точку затвердевания металла при 327° , однако при изучении кривой охлаждения после растворения небольшого количества сурьмы в расплавленном свинце установлено, что металл еще продолжает быть жидким ниже точки плавления чистого свинца, и затвердевание его начинается при температуре более низкой, чем 327° . При дальнейшем добавлении сурьмы к свинцу точка затвердевания

¹ Этот тип можно назвать: кривая температура-производная разности температур эталона и образца по температуре

$$\left(\theta_1 \frac{d(\theta - \theta')}{\Delta t}\right).$$

постепенно понижается (фиг. 28). Точно таким же образом можно прибавлением свинца понизить точку затвердевания сурьмы. Можно начертить тот же вид кривой, как и раньше (фиг. 28). Если две кривые нанести на одну и ту же диаграмму, они пересекутся, и их пересечение будет представлять сплав, имеющий

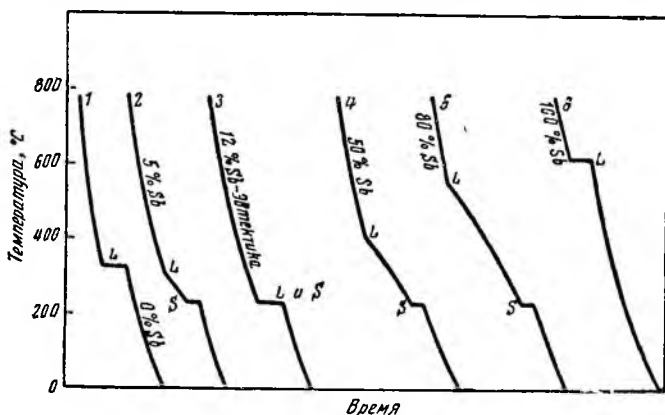


Фиг. 28. Понижение точки затвердевания растворенными примесями

самую низкую точку застывания из всех сплавов. Этот сплав называется эвтектическим (в данном случае сплав содержит 12% Sb и 88% Pb).

Исследования кривых охлаждения на фиг. 29 показывает, что они отличаются от кривых охлаждения чистого металла и имеют две критические точки. Этот тип кривой характерен для сплавов, компоненты которых не растворяются друг в

друге в твердом состоянии. Под нерастворимостью в твердом состоянии подразумевается, что при затвердевании свинец вы-



Фиг. 29. Кривые охлаждения свинцово-сурьмяных сплавов

деляется в виде кристаллов чистого свинца, а сурьма — в виде кристаллов чистой сурьмы. Всякий твердый сплав этой системы состоит из механической смеси кристаллов свинца и сурьмы.

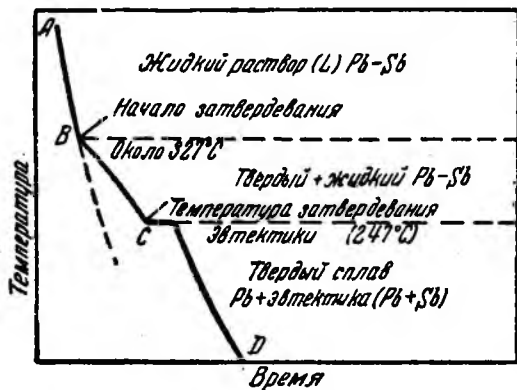
На фиг. 30 показана часть кривой 2 с фиг. 29 в большем масштабе. В точке *A* сплав совершенно жидкий и состоит из однородного раствора 95% Pb и 5% Sb. Присутствие «инородных» атомов сурьмы замедляет кристаллизацию свинца, в результате чего сплав нужно охлаждать несколько ниже точки плавления свинца, прежде чем произойдет затвердевание. В точке *B* чистый свинец начинает кристаллизоваться, и по мере того как свинец выкристаллизовывается, раствор становится богаче сурьмой; следовательно, он имеет более низкую точку плавления, чем первоначальный раствор. В течение охлаждения свинец непрерывно выделяется, но температура не остается постоянной, так как точка плавления оставшегося свинца постепенно понижается. Наконец температура доходит до 247° и жидкость достигает эвтектического состава (88% Pb, 12% Sb).

Этот жидкий сплав кристаллизуется при вышеуказанной постоянной температуре. Отклонение линии *BC* от кривой, представляющей продолжение *AB*, вызвано скрытой теплотой плавления свинца, который кристаллизуется вдоль отрезка *BC*. Если охлаждение задержалось в некоторой точке на *BC*, например при температуре 270°, кристаллы свинца были бы в равновесии с

раствором свинца в сурьме. Жидкость в любой точке ниже *B* является насыщенным раствором, находящимся в равновесии с растворенным веществом (свинец), а так как она охлаждается до более низких температур, растворимость свинца уменьшается и кристаллы продолжают выпадать из раствора.

Кривая 3 на фиг. 29 является кривой охлаждения эвтектического сплава — она имеет только одно гетерогенное превращение и кристаллизуется при постоянной температуре. Кривые 4 и 5 подобны кривой 2, за исключением того, что они представляют выпадение кристаллов чистой сурьмы, так как сплавы содержат более 12% Sb. Кривые 1 и 6 являются кривыми охлаждения чистых металлов.

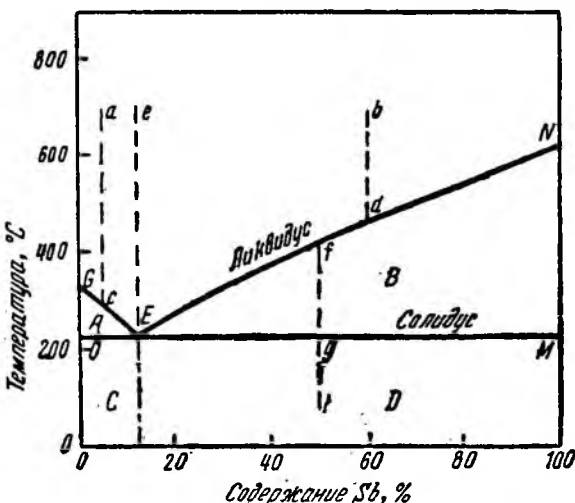
Диаграмма состояния свинец-сурьма. Данные, полученные на основании ряда кривых, как показано на фиг. 29, можно изобразить на диаграмме температура-состав, которая называется диаграммой равновесия или диаграммой состояния. Диаграмма состояния для ряда свинцово-сурьмяных сплавов пока-



Фиг. 30. Кривая охлаждения свинцово-сурьмяного сплава, содержащего 5% Sb

зана на фиг. 31. Горизонтальная координата представляет состав, выраженный в процентах сурьмы, ввиду того, что содержание свинца, равное 100%, соответствует 0% Sb; состав можно выразить одной переменной, и каждая точка на горизонтальной оси представляет сплав определенного состава. Вертикальной координатой является температура.

Всякий сплав этой системы имеет одно или два превращения, как показано кривыми на фиг. 29, так что для любой величины вдоль оси состава можно нанести одну или две точки превращений. Линии, проведенные через эти точки, дают диаграмму на фиг. 31. Верхняя линия, изображающая начало затвердевания и называемая «ликвидус», образуется соединением



Фиг. 31. Диаграмма состояния свинец-сурьма

которых затвердевание заканчивается. Ниже солидуса все сплавы твердые; выше ликвидуса все сплавы совершенно жидкие. Между этими двумя линиями твердая и жидкая фазы существуют в равновесии. Положения, изложенные в этом параграфе, общие и применимы ко всем типам диаграмм сплавов.

Чтобы уяснить значение кривых, следует рассмотреть три или четыре конкретных сплава в связи с фиг. 31. Сплав, содержащий 5% Sb и 95% Pb, при температуре 700° представлен точкой *a*. Сплав целиком жидкий. Теперь, если этот сплав охлаждается, температура падает, но состав остается постоянным; поэтому точка движется вниз по вертикальной линии, показанной пунктиром, и фазовые превращения не имеют места, пока не будет достигнута точка *c*. Здесь кривая охлаждения *ac* пересекает ликвидус или доходит до точки начинающейся кристаллизации, и чистый свинец начинает выкристаллизовываться из жидкого сплава. По мере выделения свинца жидкость становится богаче сурьмой и точка движется вдоль ликвидуса, пока не будет достиг-

«ликвидус», образуется соединением всех точек, обозначенных *L* на фиг. 29; нижняя линия, изображающая конец затвердевания и называемая «солидус», проходит через точки, помеченные *S*.

Ликвидус является геометрическим местом всех точек начинающейся кристаллизации или точек, в которых начинается затвердевание. Солидус — геометрическое место всех точек, в которых

нута точка *E*. Здесь остаток жидкости кристаллизуется при постоянной температуре. Жидкость в точке *c* насыщена свинцом. Если температура понижается, свинец должен выкристаллизовываться, и поэтому состав жидкости изменяется в соответствии с понижением температуры. Это изменение таково, что точка следует за ликвидусом. Иными словами, отрезок ликвидуса *GE* является кривой растворимости твердого свинца в жидкой сурьме.

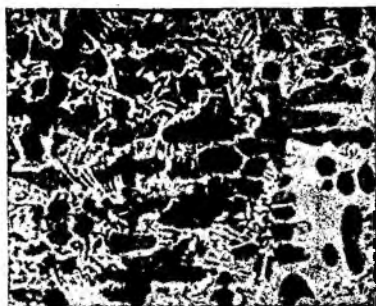
В точке *b* находится жидкий сплав, содержащий 60% *Sb* и 40% *Pb*; при охлаждении до *d* начинает кристаллизоваться сурьма, и точка опять движется вниз по ликвидусу, пока не будет достигнута точка *E*; здесь остаток жидкости кристаллизуется при постоянной температуре. Отрезок ликвидуса *EN* является кривой растворимости твердой сурьмы в расплавленном свинце.

Теперь пойдем от точки *e* на диаграмме жидкого сплава эвтектического состава. Для точек налево от *e* свинец кристаллизуется первым; в точках правее *e* первой кристаллизуется сурьма. Поэтому в самой точке *e* не преобладает кристаллизация того или другого из этих металлов, а сплав охлаждается равномерно до *E*. В этой точке свинец и сурьма кристаллизуются одновременно, представляя чрезвычайно тесную, тонкую механическую смесь кристаллов свинца и сурьмы. В обоих вышеприведенных примерах эвтектическая жидкость затвердевала одинаково, но кроме эвтектики в первом случае был избыток свинца, а во втором избыток сурьмы.

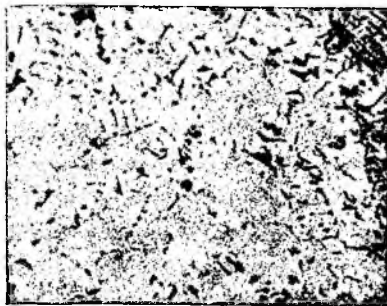
На фиг. 32 показаны микрофотографии свинцово-сурьмяных сплавов. Эвтектика имеет мелкозернистую, часто пластинчатую структуру и состоит из чередующихся кристаллитов свинца и сурьмы. Кристаллиты избыточного свинца или сурьмы довольно большие по сравнению с кристаллитами эвтектики.

Наконец рассмотрим, что происходит при расплавлении сплава этого типа; здесь отправной точкой возьмем точку *h* на диаграмме, которая представляет твердый сплав с 50% *Pb* и 50% *Sb* при 50°. Этот сплав состоит из кристаллов избыточной сурьмы в маточной массе эвтектики. Нагрев идет по вертикальной линии, показанной пунктиром, и по достижении точки *g* (274°) основная масса эвтектики плавится при постоянной температуре. Как только температура начинает подниматься выше 247°, появляется жидкость эвтектического состава, в которой плавают кристаллы сурьмы. По мере повышения температуры, растворимость сурьмы увеличивается. Кристаллы сурьмы не плавятся (они не могут плавиться ниже 636°), а растворяются в жидкости. С дальнейшим повышением температуры растворяется все большее количество сурьмы и состав жидкости изменяется вдоль ликвидуса от *E* до *f* (см. фиг. 31). Здесь имеющийся избыток сурьмы весь растворился, жидкость имеет тот же состав, как и первоначальное твердое вещество, и дальнейшее нагревание только повышает температуру жидкости.

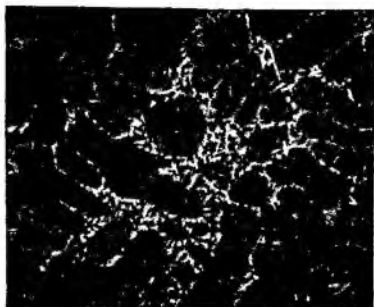
Жидкость в точке с насыщена свинцом, и если ее охладить, свинец выделяется из раствора; точно так же жидкость в точке *d* насыщена сурьмой. Тот факт, что эти жидкости застывают в интервале температуры, обусловлено изменением состава жидкости вследствие выделения одного из металлов в твердом состоя-



a—6% *Sb*



б—10% *Sb*



в—50% *Sb*



z—90% *Sb*

Фиг. 32. Микрофотографии четырех свинцово-сурьмяных сплавов:

шлифы *a* и *б* содержат избыток кристаллов свинца (черные); последние окружены эвтектикой. Шлифы *в* и *г* содержат избыток кристаллов сурьмы; они также окружены эвтектикой. Структура эвтектики видна на шлифах *a* и *б* (сильное увеличение), а на шлифах *в* и *г* эвтектика представляется однообразно черной (малое увеличение)

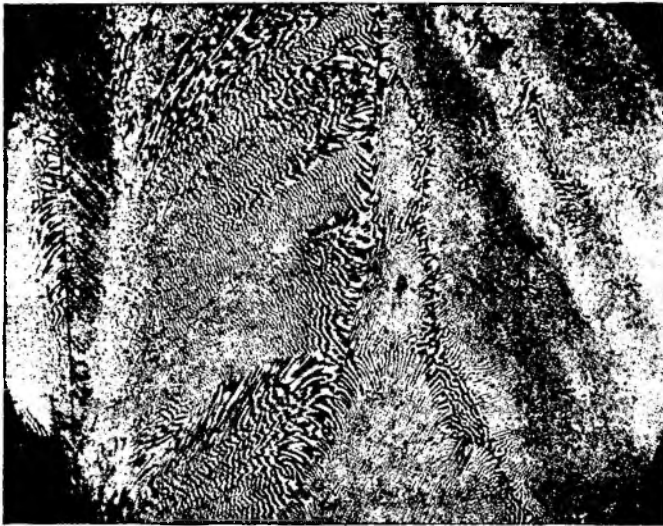
нии. Жидкая эвтектика в ее точке застывания (*E* на диаграмме) насыщена и сурьмой и свинцом; оба металла одновременно выделяются из раствора; в составе жидкости не происходит никаких изменений и, следовательно, эвтектика застывает при одной определенной температуре.

На основании вышеизложенного ряд выводов, полученных из рассмотрения фиг. 31, можно формулировать следующим образом:

1. Сплавы над ликвидусом (выше GEN) целиком жидкие. В других участках, обозначенных буквами, находится: в A — жидкий раствор + твердый свинец; в B — жидкий раствор + твердая сурьма; в C — твердый сплав, состоящий из твердого свинца в маточной массе эвтектики; и в D — твердые сплавы, состоящие из избыточной сурьмы, вкрапленной в эвтектику.

2. Всякий твердый сплав в данной системе (за исключением чистых металлов) должен содержать хотя бы немного эвтектики.

3. Или свинец или сурьма могут присутствовать как избыточный компонент (большие кристаллы), но не оба вместе.



Фиг. 33. Эвтектическая структура: эвтектика медь-кремний-фосфор

4. Только чистые металлы и эвтектический сплав имеют постоянные температуры плавления, все другие сплавы плавятся в интервале температур.

5. Все сплавы состоят из механических смесей свинцовых и сурьмяных кристаллов, независимо от того, являются ли эти кристаллы частью эвтектики или нет.

6. Жидкий свинец и жидкая сурьма смешиваются в любых пропорциях; твердый свинец и твердая сурьма не смешиваются; Растворимость твердого свинца в жидкой сурьме дается линией ликвидуса GE , в то время как растворимость твердой сурьмы в жидком свинце дается кривой EN .

Общее положение. Диаграмма свинец—сурьма, показанная на фиг. 31, является примером диаграммы бинарных (двойных) сплавов, компоненты которых взаимно растворимы во всех со-

отношениях в жидком состоянии и полностью нерастворимы в твердом состоянии. Все сплавы, обладающие этими характеристиками, имеют диаграммы состояния, подобные указанной на фиг. 31, и читаются точно таким же образом.

Эвтектики. Рассмотренный материал главным образом относится к свинцово-сурьмяной эвтектике, но может распространяться и на другие сплавы. Основные свойства двойных эвтектик:

1) эвтектики — механические смеси двух твердых фаз; они часто имеют характерную полосчатую или пластинчатую структуру и легко определяются под микроскопом (см. также фиг. 33);

2) эвтектики имеют постоянный химический состав, хотя они и не являются химическими соединениями;

3) эвтектики кристаллизуются и плавятся при постоянной температуре;

4) в сплавах, кристаллизующихся с образованием эвтектики, последняя имеет самую низкую точку кристаллизации из всех сплавов системы;

5) вследствие мелкозернистости эвтектический сплав обладает наилучшими механическими свойствами из всех сплавов.

Построение диаграмм состояния не ограничивается только областью сплавов. Аналогичные диаграммы можно, например, построить нанесением кривых растворимости солей в воде, и эти кривые показывают эвтектики, которые часто называются к р и о г и д р а т а м и.

3. Золото-платиновые сплавы

Золото-платиновые сплавы иллюстрируют другой тип сплавов, который сильно отличается от свинцово-сурьмяных сплавов. Золото и платина взаимно растворимы во всех количествах как в жидком, так и в твердом состоянии¹.

Растворимость в твердом состоянии. Если сплаву с 90% Au и 10% Pt дать кристаллизоваться, то будет только одна твердая фаза, а именно твердый раствор платины в золоте. Это вещество имеет такую же кристаллическую структуру, как и золото, и в основном состоит из золотых кристаллов, в которых некоторые атомы золота заменены атомами платины. Иными словами, платина растворима в золоте в твердом состоянии, потому что атомы платины могут войти в кристаллическую решетку золота. Свинец не растворим в сурьме в твердом состоянии, так как атомы

¹ Данный пример приведен автором неудачно, так как А. Г. Григорьевым (1928 г.) показано («Известия Института по изучению платины и других благородных металлов Академии Наук», вып. V), что сплавы с содержанием до 25 вес. % Pt представляют твердые растворы платины в золоте, а сплавы с содержанием выше 80% Pt представляют твердые растворы золота в платине. Сплавы, содержащие более 25% и менее 80% Pt, при температуре выше 1000° представляют смесь двух твердых растворов. Иогансон и Линде установили, что из этой смеси при температуре ниже 1000° выделяется однородная фаза.

Более удачными примерами непрерывного ряда твердых растворов являются системы: Au-Ag и Cu-Ni. Прим. ред.

свинца не могут заменить атомов сурьмы в ее кристаллической решетке.

И золото и платина имеют решетку куба с центрированными гранями и образуют ряд твердых растворов. В кристалле чистого золота можно постепенно заменить атомы золота атомами платины и получить кристалл, целиком составленный из платины. «Разрыва» в непрерывности решетки при этом процессе не наблюдается. Параметры решетки слегка изменяются при замене чистого золота чистой платиной, но каждый из твердых растворов имеет тот же тип кристаллической решетки, как у золота или у платины. Такая непрерывная серия кристаллов называется *изоморфной системой*.

Другие пары металлов обладают ограниченной растворимостью или образуют прерывистую серию; эти металлы частично растворимы в твердом состоянии. Атомы цинка обычно кристаллизуются в уплотненной гексагональной системе, но твердая медь растворяет до 35% Zn, и получающийся в результате твердый раствор (α -латунь) имеет кристаллическую структуру куба с центрированными гранями, характерную для меди, но наличие атомов цинка изменяет параметры решетки. Точно так же небольшое количество меди растворяется в твердом цинке, и этот твердый раствор имеет уплотненную гексагональную решетку. Два металла, подобные этим, не могут образовать изоморфной системы сплавов, так как невозможно перейти от кубической к гексагональной системе без разрыва.

Для обозначения твердого раствора иногда применяют термин «смешанные кристаллы», точно так же термин «твердый раствор» применяется¹ некоторыми авторами для обозначения того, что мы называли аморфным твердым веществом или стеклом.

Однако принятая нами номенклатура, повидимому, предпочитается большинством. «Смешанные кристаллы» указывают на механическую смесь, в то время как твердые растворы не являются смесями, а представляют собой совершенно **однородный** раствор, как всякая жидкость.

Компонент, структура решетки которого преобладает, называется растворителем; например в α -латуни, называемой твердым раствором цинка в меди, растворителем является медь. В изоморфной системе, такой как золото-платиновые сплавы, не существует критерия, по которому можно определить, какой металл является растворяемым и какой растворителем, за исключением лишь того правила, что металл, присутствующий в наибольшем количестве, следует называть растворителем.

Атомы растворенного вещества распределяются в растворителе равномерно, но без определенной ориентации, подобно молекулам соли в водном растворе. Иными словами, в твердом растворе, содержащем 50% Au и 50% Pt, атомы золота и платины присутствуют во всех частях сплава в равных количествах, располагаясь

¹ Неправильно применяется. *Прим. ред.*
5 Дж. Ньютон

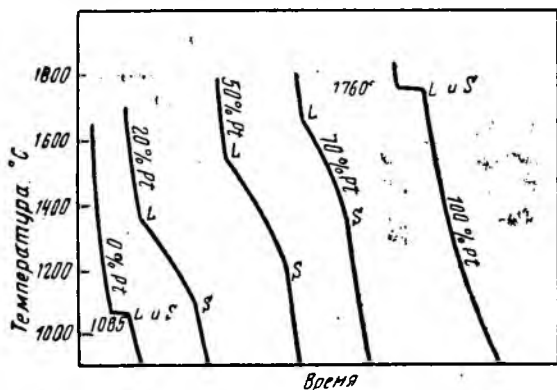
в определенном порядке, так что атомы золота чередуются с атомами платины.

Прежде чем рассматривать случай золото-платиновых сплавов, следует суммировать ряд важных фактов, касающихся твердых растворов.

1. Пары металлов могут быть взаимно растворимы в любых количествах, частично растворимы или нерастворимы в твердом состоянии.

2. Твердые растворы образуются замещением атомов растворителя атомами растворяемого металла. Твердый раствор имеет такую же кристаллическую форму, как и чистый растворитель, хотя наличие атомов растворенного металла изменяет размеры решетки. В большинстве случаев твердые растворы относятся к типу замещения, но в некоторых случаях атомы растворяемого металла входят между атомами растворителя.

3. Твердые растворы не имеют строго установленного химического состава. α -раствор золота и платины (см. фиг. 35) может изменяться от 100% Au до 100% Pt, и хотя цвет, твердость и



Фиг. 34. Кривые охлаждения золото-платиновых сплавов

другие свойства различных сплавов системы изменяются по мере изменения состава, все эти сплавы состоят из одного и того же твердого раствора. Точно так же α -латунь может содержать любое количество цинка (от нескольких десятых процента до 35%). Это изменение состава при сохранении гомогенности характерно для всех

растворов как жидких, так и твердых.

4. Твердые растворы совершенно однородны, как и жидкий раствор. В сплавах, состоящих из одного твердого раствора (как например α -латунь), существует только один вид зерен, и эти зерна химически идентичны. Микрофотография такого сплава напоминает чистый металл.

5. Твердые растворы в основном не имеют определенной температуры плавления, но плавятся и кристаллизуются в некотором интервале температур.

Кривые охлаждения. На фиг. 34 изображено несколько кривых охлаждения золото-платиновых сплавов. Заметьте, что они имеют две точки превращений (кроме чистых металлов), причем кристаллизация происходит в интервале температур и на кривых

нет горизонтальных участков, соответствующих кристаллизации эвтектик. На основании этих кривых можно построить диаграмму состояния так же, как и для свинцово-сурьмяных сплавов, что показано на фиг. 35.

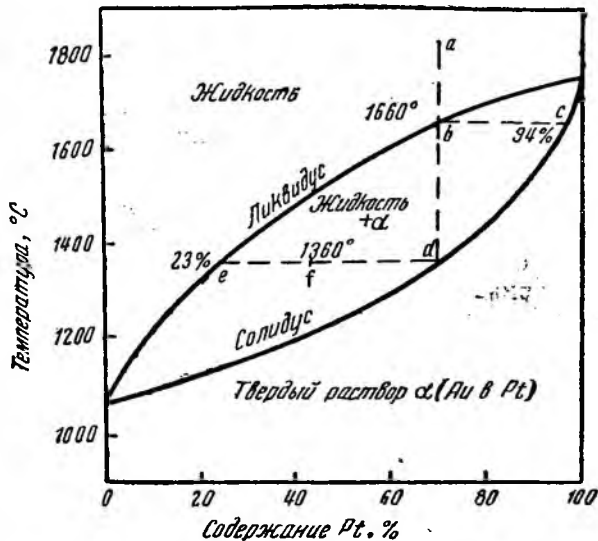
Диаграмма состояния системы золото-платина. Можно сейчас же заметить разницу между этой диаграммой и диаграммой состояния свинцово-сурьмяных сплавов. Нет точки минимума

на ликвидусе; солидус представляет собой кривую, а не горизонтальную линию и соединяется концами с ликвидусом. Присутствует только одна твердая фаза. Эта диаграмма типична для двойных сплавов, образующих изоморфный ряд.

Можно было бы предполагать, что сплавы этого типа будут кристаллизоваться при постоянной температуре, так как могло бы оказаться, что любой жидкий сплав будет затвердевать без изменения состава (и поэтому — при постоянной температуре), давая твердый раствор такого же состава, как и первоначальная жидкость.

Однако первоначальный твердый раствор, выделяющийся при застывании, имеет другой состав, чем жидкий раствор. Чтобы уяснить природу этого типа сплава, надо рассмотреть процесс кристаллизации одного из сплавов этой системы.

На фиг. 35 точка *a* представляет жидкий сплав, содержащий 70% Pt и 30% Au при температуре 1800°. Охлаждение идет равномерно, до пересечения ликвидуса в точке *b* (1660°). Состав твердого раствора, отделяющегося в этой точке, определяется горизонтальной линией от *b* до пересечения солидуса, и эта точка пересечения *c* дает состав твердой фазы. Первый твердый раствор, отделяющийся от жидкости, содержит 94% Pt и 6% Au. После кристаллизации этой богатой платиной твердой фазы остается жидкость, более богатая золотом, и по мере того, как охлаждение продолжается, состав жидкости изменяется, и точка движется вниз по линии ликвидуса. В свинцово-сурьмяных спла-



Фиг. 35. Диаграмма состояния системы золото-платина

вах с жидкостью происходит то же самое, но здесь состав твердой фазы также изменяется по мере падения температуры и точка смещается вниз по линии солидуса. По мере того, как этот сплав застывает, состав жидкости изменяется от b до e (70% Pt до 23% Au) и одновременно состав твердого раствора изменяется от c до d (94% Pt до 70% Pt). Последняя затвердевающая капля жидкости содержит 23% Pt и 77% Au, но и к моменту ее кристаллизации состав твердого раствора меняется, пока не достигнет состава первоначальной жидкости, что является обязательным, так как фазовые превращения не могут изменить общего количества золота и платины в системе.

Фиг. 35 представляет собой диаграмму состояния, и линии солидуса и ликвидуса показывают, какие фазы могут существовать в равновесии при данной температуре. (Усвоение этих соотношений полезно для понимания диаграммы состояния.)

В системе, содержащей атомы золота и платины, два фактора определяют существование фазы данной системы — тепловое движение, стремящееся удержать атом в жидком состоянии, и сила сцепления атомов, вызывающая образование кристаллической решетки. Когда эти противодействующие силы уравновешивают друг друга, система находится в равновесии. Сплав с 40% Pt и 60% Au при 1360° будет обозначен на диаграмме точкой f . Горизонтальная линия, проведенная через эту точку, дает состав жидкой фазы в точке e и твердой фазы в точке d ; это означает, что сплав в условиях равновесия может быть представлен двумя фазами. Одна часть его — жидкий раствор — содержит 23% Pt, а другая часть — твердый раствор — содержит 70% Pt. Так как силы сцепления присущи самим атомам и тепловое движение установилось при данной температуре, следует, что состав двух фаз при 1360° должен быть тот же самый, несмотря на различные свойства двух видов атомов. Если к сплаву в точке f прибавить чистой платины, состав системы изменится, но состав фаз останется без изменения. После того, как установится равновесие, все еще будет присутствовать жидкость, содержащая 23% Pt, и твердый раствор, содержащий 70% Pt, но относительное количество твердого раствора будет больше, чем было раньше. Точно так же, если прибавить золото к системе, относительное количество жидкости увеличится, но атомы все еще будут распределены между жидкой фазой (23% Pt) и твердой (70% Pt). Если прибавить такое количество золота, что система будет содержать меньше 23% Pt, твердая фаза исчезнет, так как тепловое движение при 1360° достаточно сильно, чтобы удержать систему в жидком состоянии при этом условии. Если прибавить платины свыше 70% (общее количество), система будет состоять из одного твердого раствора, так как силы сцепления теперь преодолевают стремление теплового движения атомов разрушить решетку.

Пересечение всякой горизонтальной линии (соответствующей данной температуре) с ликвидусом и солидусом определяет со-

став жидкой и твердой фаз, которые могут существовать при этой температуре. С изменением температуры состав ликвидуса и солидуса должен меняться, чтобы сохранить равновесие. При затвердевании это изменение продолжается, пока не исчезнет жидкая фаза. При плавлении изменения продолжают, пока не исчезнет твердая фаза. Интересно применить это же рассуждение к сплавам свинец-сурьма (считая линию GOMN за солидус) и также показать, что чистое вещество должно иметь определенную температуру плавления.

Теперь суммируем наиболее важные факты, касающиеся диаграммы:

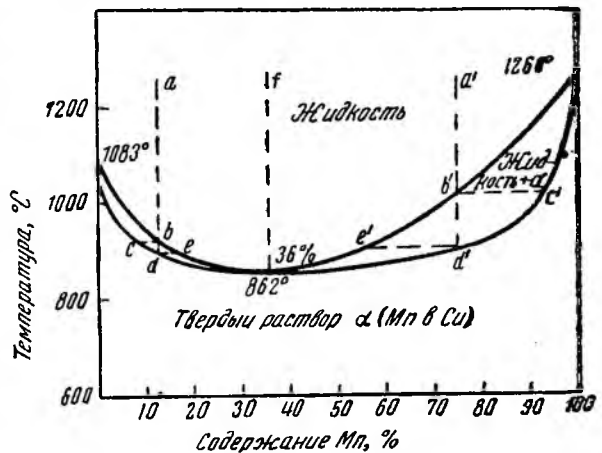
1) выше ликвидуса существует одна жидкая фаза, ниже солидуса — одна твердая фаза (α -раствор), между двумя линиями твердый и жидкий растворы находятся в равновесии;

2) образуется только один твердый раствор, хотя его состав может изменяться от 100% Pt до 100% Au; после того, как кристаллизация закончена, твердый раствор имеет тот же состав, что и первоначальный жидкий расплав;

3) ни один из сплавов, за исключением чистых металлов, не имеет одной определенной точки плавления;

4) твердая фаза не представляет собой золот или платины, а твердый раствор одного в другом; физические свойства этого твердого раствора сильно отличаются от физических свойств его компонентов.

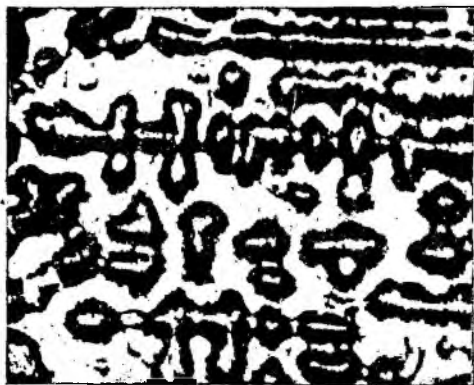
Общее положение. Диаграмма сплава Au-Pt характерна для большинства двойных систем, образующих изоморфные сплавы. Однако в этом типе имеются отклонения, как показано на фиг. 36 (диаграмма Cu-Mn). Здесь мы имеем полную растворимость в твердом состоянии, но имеется точка минимум на ликвидусе. (Заметьте, что добавление платины к золоту повышает температуру плавления, вместо того, чтобы понижать ее. Закон, гласящий, что растворяемое вещество понижает температуру плавления растворителя, применим только тогда, когда растворяемое вещество не растворимо в твердом состоянии.) Чтение диаграммы на фиг. 36 не требует дополнительных объяс-



Фиг. 36. Диаграмма состояния системы медь-марганец

нений. Охлаждение от точек a или a' подобно охлаждению от точки a на фиг. 35. Существует только один твердый раствор, но сплав, содержащий 36% Мп (точка f на диаграмме), имеет постоянную и минимальную точку плавления (или кристаллизации).

Сегрегация в сплавах твердого раствора. Выше, при рассмотрении сплава Au-Pt было найдено, что при охлаждении состав твердого раствора изменялся так же, как состав жидкого. Всякое изменение в составе происходит вследствие диффузии, и, как было упомянуто раньше, диффузия в кристаллических твердых растворах идет сравнительно медленно, даже при высоких температурах. Чтобы сплав охлаждался как указано, необходимо, чтобы охлаждение шло очень медленно, гораздо медленнее, чем на практике. Если бы сплав Au-Pt охлаждался быстро, получившиеся зерна не были бы однородными, а со-



Фиг. 37. Дендриты твердого раствора меди с оловом; $\times 150$

стояли бы из слоев различного состава. Внутренний слой или середина состояла бы из раствора, более богатого платиной, чем внешние слои. Образование дендритов или сегрегация замечается во всех литых сплавах типа твердого раствора, и часто середина принимает вид дендрита, показывая, что дендрит является естественной осью, вокруг которой образуется кристаллическое зерно. Иллюстрацией этого положения может служить микрофотография¹ на фиг. 37.

На практике охлаждение никогда не бывает достаточно медленным для полной диффузии твердых кристаллов литого металла. Однако, если литой металл подвергнуть горячей обработке (или холодной обработке и отжигу), деформация зерен и сопровождающее смешение неравномерно распределенных кристаллов дают однородные зерна твердого раствора (фиг. 38 и 39).

Однородные зерна характерны для обработанных сплавов твердого раствора. Литые образцы всегда обнаруживают дендритную структуру. Продолжительный отжиг литого сплава при температуре ниже точки начинающегося плавления будет также способствовать образованию однородных зерен, так как повышение температуры вызывает усиленную диффузию.

¹ Микрофотографии на фиг. 37, 38 и 39 заменены редактором.

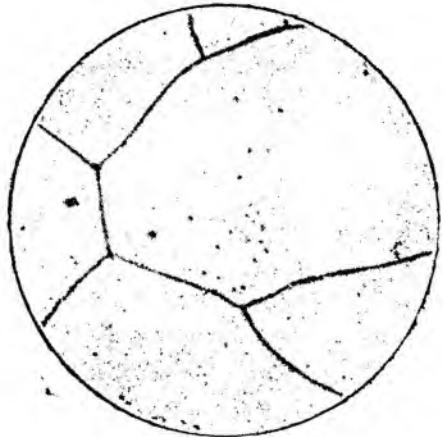


Фиг. 38. Микрофотография α -латуни, 65% Cu и 35% Zn

4. Свинцово-висмутовые сплавы

Фиг. 40 представляет собой диаграмму состояния системы Pb-Bi. Эти два металла частично растворимы один в другом в твердом состоянии, и диаграмма состояния является характерной для аналогичных сплавов. Особенности этой диаграммы могут быть установлены на основании двух более простых диаграмм, которые уже были рассмотрены.

AED представляет собой ликвидус, а ABGD — солидус. Образуются два твердых раствора: α -раствор представляет собой раствор висмута в свинце и имеет кристаллическую решетку — куб с центрированными гранями; β -раствор — раствор свинца в висмуте, и его кристаллическая решетка, как у чистого висмута, представляет ромбоэдр. Эвтектика представляет собой механическую смесь насыщенных растворов α и β . Висмут лучше растворится в свинце, чем



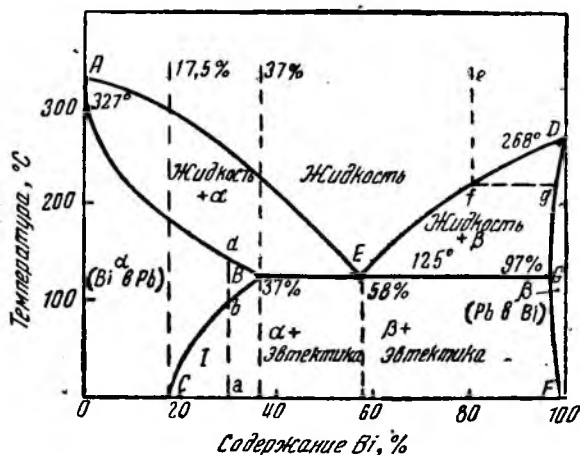
Фиг. 39. Микрофотография твердого раствора магния и 4% Al; $\times 160$:

однородность раствора достигается медленным охлаждением сплава, благодаря чему кристаллы твердого раствора выравнивают свой состав посредством диффузии

свинец в висмуте, и растворимость обоих металлов в твердом состоянии уменьшается с понижением температуры, как показано кривыми *BC* и *GF*. Эти кривые указывают превращение в твердом состоянии или выпадение из твердого раствора.

Ниже приводится несколько примеров для уяснения этих фактов на основе обсуждения более простых типов сплавов.

1. Всякий сплав, содержащий 37% *Bi* или несколько меньшее количество его, застывает целиком, как α -раствор, и не будет содержать эвтектики. Точно так же, если сплав содержит больше 97% *Bi*, он застывает как однородный β -раствор. Только сплавы, содержащие 37—97% *Bi*, будут иметь эвтектику.



Фиг. 40. Диаграмма состояния системы свинец-висмут

2. Если сплав, содержащий 37% *Bi*, охладить до 0°, растворимость висмута в твердом свинце уменьшится, и часть висмута выпадет из α -раствора, но он выпадает не в виде чистого висмута, а как насыщенный β -раствор. β -фаза выпадает мелкими кристаллами вдоль границ зерен и кристаллографическую плоскостей α -зерен. Область, отмеченная буквой *I*, содержит сплавы этого

типа. Область, подобная *I*, но меньшая, имеется на висмутовой стороне диаграммы. Всякий сплав, содержащий меньше чем 17,5% *Bi*, будет кристаллизоваться как α -раствор и охлаждаться до комнатной температуры без разложения на компоненты. Заметьте, что линии *BC* и *GF* указывают равновесие между твердыми фазами, подобно тому как линии солидуса и ликвидуса на фиг. 35 указывают равновесие между твердой и жидкой фазами.

3. Если сплав, обозначенный точкой *e*, охладить, кристаллизация начнется в *f*, и первый выделяющийся твердый раствор имеет состав, обозначенный *g*. По мере продолжения охлаждения состав жидкого и твердого раствора движется вниз по линиям ликвидуса и солидуса, и когда состав жидкого раствора будет находиться в точке *E*, состав твердого достигнет *G*. Оставшаяся жидкость кристаллизуется при постоянной температуре как эвтектика. Сплав, содержащий 58% *Bi*, является единственным в системе, имеющим одну определенную точку плавления.

4. Если нагреть сплав, содержащий 30% Bi (начиная с точки a на диаграмме) и состоящий из множества α -кристаллов и мелких кристалликов β -раствора, растворимость висмута в свинце увеличивается, и β -раствор постепенно поглощается α -раствором. К моменту достижения точки b весь β -раствор исчезает и сплав представляет собой однородный α -раствор. Дальнейшее нагревание приводит нас к точке d , и отсюда плавление идет таким же образом как и у золото-платинового сплава.

Общее положение. Все двойные (бинарные) сплавы, показывающие ограниченную растворимость в твердом состоянии, имеют диаграммы типа свинец-висмут. Читатель заметит, что нерастворимость в твердом состоянии сопровождается горизонтальной линией на солидусе. Когда эта горизонтальная линия простирается от одного края диаграммы до другого, металл совершенно не растворим в твердом состоянии (фиг. 31), но когда солидус представляет собой равномерную кривую, металлы в любых количествах взаимно растворимы в твердом состоянии. Диаграммы на фиг. 31 и 35—36 можно рассматривать как два предела для сплавов, образующих ряд твердых растворов (фиг. 40). Точка минимума на ликвидусе (фиг. 36), повидимому, остаток эвтектики, она совершенно исчезает на диаграмме фиг. 35.

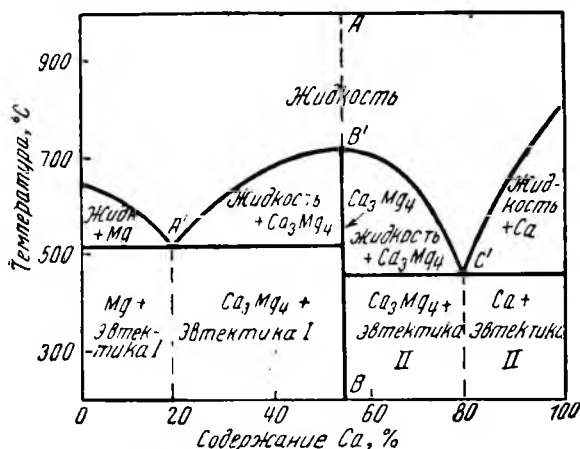
В связи с вышеуказанным следует отметить, что нет таких двух металлов, которые бы совершенно не смешивались в твердом состоянии.

Для иллюстрации были использованы свинцово-сурьмяные сплавы. Диаграмма этих сплавов стала классической для данной цели, а также и потому, что низкая температура плавления и доступность указанных металлов делает их удобными для изучения в лаборатории. По существу, растворимость сурьмы в твердом свинце достаточно высока, чтобы отметить ее на диаграмме состояния. Теоретически полная нерастворимость в твердом состоянии невозможна, и исследования показывают, что во всех случаях фактически наблюдается некоторая растворимость в твердом состоянии.

Фиг. 31 показывает, каким образом предположение о полной нерастворимости в твердом состоянии ведет к противоречию. Если линии GO и NM совпадают с ординатами, которые представляют состав, отвечающий 100% Pb и 100% Sb (как это показано на диаграмме), то это указывает на то, что в точке O , и подобным же образом в точке M , должно иметь место превращение. Однако соответствующие превращения не наблюдаются ни для чистого свинца, ни для чистой сурьмы, и поэтому линии GO и NM не могут в точности совпадать с конечными ординатами диаграммы. Другими словами, линии GO и NM должны находиться в н у т р и диаграммы, а этот факт свидетельствует о растворимости в твердом состоянии (хотя и небольшой), и диаграмма оказывается в точности того же типа, как и диаграмма системы свинец-висмут (фиг. 40).

5. Интерметаллические соединения — кальциево-магниевые сплавы

Некоторые пары металлов образуют одно или большее число интерметаллических соединений. На наличие такого соединения указывает точка максимума на линии ликвидуса, как это видно на фиг. 41. Эти соединения обладают многими свойствами обычных химических соединений; они подчиняются закону кратных отношений, обладают определенной температурой плавления и имеют свою определенную скрытую теплоту образования. Однако в некоторых существенных отношениях, указанных ниже, они отличаются от соединений, образованных между металлами и неметаллами, а именно:



Фиг. 41. Диаграмма состояния системы кальций-магний

1. Понятно, что при расплавлении такого соединения молекулы его распадаются; молекулы соединения не существуют в жидком состоянии¹.

3. Молекулярный состав этих соединений не может быть объяснен обычными правилами валентности.

4. Эти соединения имеют «металлический» вид и являются прекрасными проводниками электричества. Это означает, что они не образуются взаимозамещением всех имеющихся валентных электронов.

Подобные соображения, а также тот факт, что структура интерметаллических соединений обычно представляет сложную решетку, приводят к заключению, что интерметаллические соединения в значительной степени являются следствием действий вторичных валентных сил; эти соединения являются скорее резуль-

¹ Это утверждение в свете исследований последнего времени не является вполне правильным. Прим. ред.

татом способности образовывать решетку единственного в своем роде, сложного типа, чем результатом химического соединения в обычном смысле этого слова, что сочетается со скоплением валентных электронов и с образованием ими стойкой оболочки (первичная валентность).

Диаграмма состояния системы кальций-магний (фиг. 41). Диаграмма очень легко может быть объяснена, если начертить линию AB , разделяющую чертеж на две части. Часть влево от AB является диаграммой состояния, образованной магнием и соединением, и в точности аналогична диаграмме состояния системы свинец-сурьма; правая часть представляет собой сплавы Sa_3Mg_4-Sa .

Необходимо отметить, что: 1) все сплавы содержат некоторое количество интерметаллического соединения; 2) образуются две эвтектики; 3) только чистое соединение и эвтектики являются сплавами, имеющими одну определенную температуру плавления; 4) температура плавления соединения значительно выше температуры плавления как эвтектики, так даже и температуры плавления чистого магния.

Общее положение. Ряд бинарных сплавов может содержать одно или несколько интерметаллических соединений, каждое с определенной точкой затвердевания и обособленной ветвью ликвидуса ($A'B'C'$ на фиг. 41). Толкование диаграмм сплавов, указывающих на присутствие соединений, лучше всего достигается путем разложения диаграммы на более простые, как это было сделано в случае с кальциево-магниевыми сплавами. В последнем случае было установлено, что каждая из отдельных частей представляла случай полной нерастворимости в твердом состоянии; вообще же одно какое-либо сечение или оба вместе могут показать частичную или полную растворимость в твердом состоянии.

Правило рычага. Часто бывает необходимо вычислить в двухфазном сплаве количество (вес) каждой фазы. Во всех диаграммах равновесия, приведенных в настоящей главе, различные части диаграммы представляют или двухфазные или однофазные сплавы. Чтобы найти содержание каждой фазы, присутствующей в двухфазном сплаве, следует нанести точку, соответствующую составу и температуре, и провести через нее горизонтальную линию, пересекающую границы участка; точки пересечения дадут составы двух присутствующих фаз. Если принять первую точку (b на фиг. 42) за точку опоры рычага, а линии ab и bc за плечи, тогда процентный состав твердой фазы выразится:

$$100 \cdot \frac{ab}{ac},$$

а процентный состав жидкой фазы:

$$100 \cdot \frac{bc}{ac}.$$

Хотя эти иллюстрации приложимы к условиям равновесия между жидкой и твердой фазами, но тот же метод может быть применен и к случаю равновесия между двумя твердыми или двумя жидкими фазами.

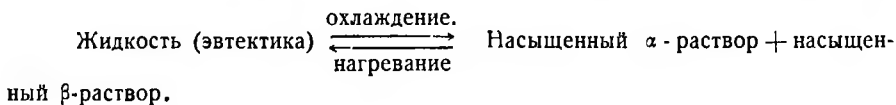
6. Перитектическая реакция

Вернемся на время к эвтектике, изображенной на фиг. 40. Мы видели, что при кристаллизации эвтектики в состав ее входят две фазы: насыщенный α -раствор, содержащий 37% Вi, и насыщенный β -раствор, содержащий 97% Вi. При нагревании твердая эвтектика плавится с образованием однородной жидкости эвтектического состава. Кристаллизация и плавление эвтектики происходят при постоянной температуре. Мы можем рассматривать это превращение как реакцию, протекающую при постоянной температуре. При охлаждении единственная фаза (жидкость эвтектического состава) дает две твердые фазы (насыщенные растворы α и β), а при



Фиг. 42. Иллюстрация правила рычага

нагревании две твердые фазы образуют одну (жидкую) фазу.



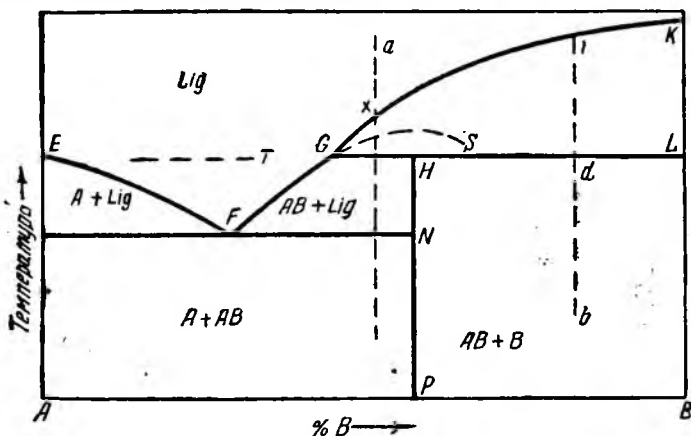
В ряде сплавов имеет место перитектическая реакция, которую мы можем рассматривать как являющуюся обратной по отношению к эвтектической реакции, так как при охлаждении ниже температуры превращения две фазы реагируют с образованием одной фазы, а при нагревании одна фаза «реагирует» или разлагается, с образованием двух фаз. Одна фаза, участвующая в перитектических реакциях, появляющаяся при охлаждении и разлагающаяся при нагревании, может быть или твердым раствором, или интерметаллическим соединением. Так же, как и эвтектическая реакция, перитектическая реакция протекает при постоянной температуре. При помощи простых типовых диаграмм мы проиллюстрируем перитектические реакции с двух точек зрения.

Фиг. 43 иллюстрирует¹ диаграмму состояния двух металлов А и В, которые вступают в перитектическую реакцию при тем-

¹ В дальнейшем для сокращения надписей на диаграммах жидкость или жидкий раствор будут обозначаться *Liq.*

от G к K , и наш сплав окончательно кристаллизуется, как однородный твердый α -раствор.

Рассмотрим случай, когда сплав, представленный точкой b , расплавлен. Этот сплав состоит из смеси насыщенных α - и β -твердых растворов, и состав каждой из этих фаз представлен соответственно точками t и u . По мере того как сплав нагревается, фазы твердого раствора испытывают небольшое изменение состава, как показано линиями GO и FP . При достижении точки d состав α -раствора соответствует G , а состав β -раствора — F . Затем начинается обратная перитектическая реакция. α -раствор начинает распадаться на жидкость состава D и доба-



Фиг. 44. Типовая диаграмма для иллюстрации перитектического разложения соединения

вочный β -твердый раствор состава F . В конце изотермической реакции мы имеем две фазы — жидкую состава D и β -твердый раствор состава F . При дальнейшем нагревании состав твердой β -фазы сдвигается вверх вдоль линии DE , в то время как состав жидкой части раствора двигается вверх вдоль DE . В точке S твердая β -фаза исчезает, и получается однородный жидкий раствор.

На фиг. 44 изображена другая перитектическая реакция, приводящая к образованию интерметаллического соединения. Предположим, что двумя металлами, участвующими в реакции, также являются A и B и что образовалось интерметаллическое соединение AB . Вертикальная линия HP представляет собой состав соединения AB , которое образуется в результате перитектической реакции при температуре T . Другими словами, соединение слишком неустойчиво и оно разлагается ниже температуры плавления. Разъясним эту диаграмму опять двумя примерами.

В точке a мы имеем однородный жидкий сплав. При охлаждении до x начинает выделяться металл B , и выпадение его

продолжается по мере того как состав жидкости движется от x к G . При температуре T мы получаем твердый металл B + жидкий раствор состава G . Перитектическая реакция начинается взаимодействием твердого вещества B с жидкостью G с образованием соединения AB состава, соответствующего точке H . Когда перитектическая реакция завершена, мы имеем соединение AB плюс избыток жидкости состава G . (Если бы наша точка была расположена вправо от H , мы имели бы в конце реакции соединение AB плюс избыток твердого B .) При продолжении охлаждения состав жидкости изменяется по кривой вниз от G к F по мере выпадения AB ; а при F оставшаяся жидкость кристаллизуется в виде эвтектики, образованной A и AB . Поэтому окончательный твердый сплав (точка t) будет представлять собой механическую смесь кристаллов A и кристаллов AB . Некоторые из кристаллов AB будут представлять большие «избыточные» кристаллиты, а остаток кристаллов AB будет включен в эвтектику. В эвтектике находятся все кристаллы A .

При нагревании сплава при точке b мы проходим от b до d без изменения нашего сплава, который состоит из кристаллов B плюс кристаллы AB . В точке d соединение AB (состава H) разлагается при постоянной температуре, давая твердую фазу B и жидкость состава G . После окончания реакции дальнейшее нагревание изменяет состав жидкости по кривой от G к I ; в последней точке все кристаллы B растворены, и получается однородная жидкая фаза.

Чтобы показать форму линии ликвидуса, в случае, если бы соединение AB имело действительную точку плавления, можно начертить линию GS , являющуюся продолжением FG . Всякий раз, как соединение имеет действительную точку плавления¹ (см. диаграмму $Ca-Mg$), ордината, представляющая состав соединения, находится в максимальной точке на ликвидусе. Поэтому в случае образования соединения, которое разлагается по перитектической реакции, говорят о «скрытом» максимуме.

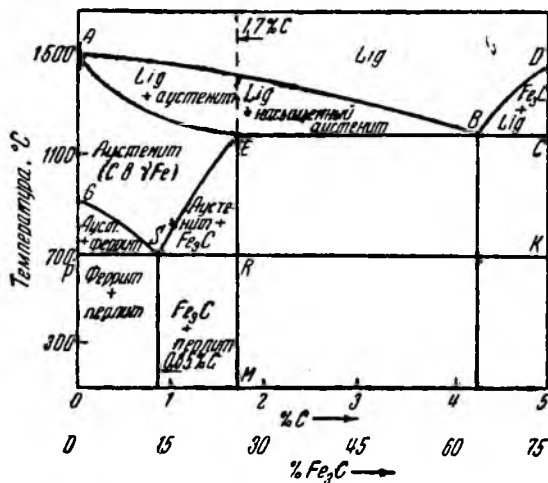
Очевидно, что перитектические реакции редко происходят в условиях равновесия, если только охлаждение и нагревание не производятся очень медленно. Это объясняется тем, что реакция между жидкой и твердой фазами требует достаточно времени, необходимого для осуществления диффузии. Когда перитектическая реакция оказывается неполной, то это ведет к образованию структуры «перитектической каемки».

7. Превращения в твердой фазе — железо-углеродистые сплавы

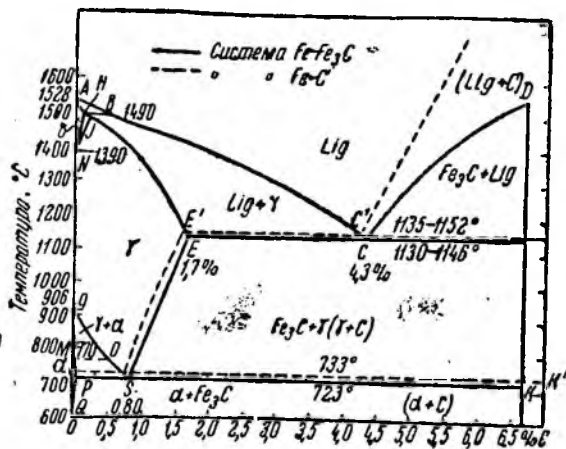
Изменения, которые имеют место при охлаждении сплава, не ограничиваются одним затвердеванием. После того, как сплав

¹ Т. е. не разлагается ниже температуры плавления. *Прим. ред.*

полностью затвердел, превращения могут продолжаться при дальнейшем охлаждении, и часто эти изменения имеют весьма



Фиг. 45. Диаграмма состояния железо-углерод



Фиг. 45а. Диаграмма состояния железо-углерод:

сплошные линии относятся к неустойчивой системе Fe-C, пунктирные — к неустойчивой системе Fe-графит

существенные значения. Превращения в твердой фазе подчиняются общим законам гетерогенных превращений, и никаких новых принципов здесь отметить нельзя.

Выше было указано на аллотропические превращения чистых металлов и на частичное превращение в твердой фазе свинцово-висмутового твердого раствора. Другой пример превращения в твердом состоянии иллюстрируется частью диаграммы состояния наиболее важных из всех сплавов, а именно, диаграммой состояния железоуглеродистых сплавов.

Диаграмма состояния системы железо-углерод. Фиг. 45 представляет собой скорее диаграмму¹ состояния железа и карбида железа Fe_3C (цементит), чем диаграмму железа и углерода (сравнить с левой частью фиг. 41). Эта диаграмма даже не доходит до 100% Fe_3C . Однако поскольку указанная часть содержит в себе все суще-

¹ Диаграмма упрощена автором. Ввиду важности вопроса приводим более точную диаграмму (фиг. 45 а). Прим. ред.

ликвидусом, а АЕС — солидусом. Из характеристики кривых следует, что углерод (или Fe_3C) частично растворим в железе и что любой сплав, содержащий меньше чем 1,6% С, кристаллизуется как однородный твердый раствор. Этот раствор назван аустенитом. Может казаться, что растворенным должен быть Fe_3C , но достаточно точных данных о состоянии углерода в твердом растворе нет. Аустенит обычно рассматривается как твердый раствор углерода в γ -железе (форма, стойкая при температуре выше 900°).

Часть диаграммы, ограниченная линией АЕМО, представляет большое сходство с диаграммой состояния системы свинец-сурьма за исключением того, что вместо жидкости в верхней области здесь имеется твердый раствор. При охлаждении свинцово-сурьмяного раствора образуются кристаллиты свинца и сурьмы. Твердый раствор углерода в железе при охлаждении подвергается точно такому же превращению, образуя кристаллиты железа¹ и цементита. Эти железоуглеродистые сплавы, затвердевающие с образованием однородного твердого раствора (сплава с содержанием углерода меньше чем 1,7%), являются обычными углеродистыми сплавами. При сравнении этой диаграммы с диаграммами свинцово-сурьмяных сплавов могут быть сделаны следующие заключения в отношении сталей.



Фиг. 46. Довзвектоидная сталь, содержащая около 0,40% С. Данная микрофотография указывает на присутствие феррита (белые) и перлита (темные); $\times 100$

1. Сталь, содержащая 0,85% С, имеет структуру, совершенно сходную со структурой эвтектики, состоящей из узких пластин железа (феррит) и Fe_3C (цементит). Это неоднородное тело называется эвтектоидом; разница между эвтектоидом и эвтектикой заключается в том, что первый образуется из твердого раствора, а вторая выделяется из жидкого раствора. Эвтектоид $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ называется перлитом.

¹ Автор допускает упрощение. При распаде аустенита выделяется твердый раствор углерода в железе. Феррит представляет не чистое железо, а твердый раствор углерода в α -железе (также — в δ -железе). См. дополнительную диаграмму на фиг. 45 а. Прим. ред.



Фиг. 47. Доэвтектоидная сталь. На этой микрофотографии видна структура пластинчатого перлита; $\times 100$



Фиг. 48. Заэвтектоидная сталь. Цементит (белые) и перлит. Цементитовая сетка обрисовывает первичные аустенитовые зерна

2. Все стали содержат некоторое количество перлита. Сплавы с содержанием углерода меньше чем 0,85% (доэвтектоидные), содержат избыток феррита (фиг. 46, 47), а сплавы с содержанием углерода более 0,85% (заэвтектоидные) содержат избыток цементита (фиг. 48).

3. Все углеродистые стали являются механическими смесями феррита и цементита.

4. Эвтектоидная сталь имеет самую низкую температуру превращения и является единственной, в которой превращение протекает при постоянной температуре. Из всех углеродистых сталей эвтектоидные стали обладают лучшими механическими свойствами, хотя заэвтектоидные стали тверже вследствие твердости цементита.

8. Правило фаз

Диаграммы сплавов, которые нами до сих пор рассматривались, представляют собой примеры гетерогенного равновесия, или равновесия, существующего между двумя или более фазами. Закон термодинамики, которому подчинены все случаи гетерогенного равновесия, известен как правило фаз Гиббса,

которое мы можем выразить следующей формулой:

$$F = C - P' + 2,$$

где C является числом компонентов системы, P' — числом

наличных фаз и F — числом степеней свободы системы. Рассмотрим сперва значение этого закона, а затем некоторые его применения к случаям систем двойных сплавов.

Правило фаз разъясняет нам, каким образом в условиях равновесия системы из C компонентов при данном давлении, температуре и объеме может присутствовать несколько фаз.

Число степеней свободы (F) любой системы определяется как наименьшее число переменных системы, которые должны быть зафиксированы, чтобы полностью определить систему. Рассмотрим такую простую систему, как граммoleкула кислорода. Очевидно, что эта система не полностью определена — она может существовать при высоких или низких температурах, может находиться под высоким и низким давлением и может иметь большой и малый объем. Если мы хотим определить эту систему таким образом, чтобы не осталось никаких сомнений о ее физических условиях, то мы должны зафиксировать определенное число переменных. В случае газа давление, температура и объем находятся в функциональной зависимости, т. е.:

$$V = f(PT),$$

где природа функций f зависит от характера газа. Для идеального газа эта функциональная зависимость (уравнения состояния) принимает вид:

$$PV = RT.$$

Однако, каково бы ни было отношение, остается справедливым тот факт, что V принимает определенное значение всякий раз, как мы устанавливаем определенные значения для P и T , и поэтому для того, чтобы точно установить физическое состояние газа, необходимо зафиксировать только две переменных. Например, когда говорится, что имеется одна граммoleкула кислорода под давлением 760 мм рт. ст. при температуре 0° , то в этом случае мы имеем систему, которая вполне определена, а все физические свойства ее, как теплосодержание, внутренняя энергия, энтропия и объем имеют определенные и единственные значения. Поэтому эта система имеет две степени свободы, так как возможно произвольно изменять две независимых переменных (температуру и давление) в определенных пределах без признака появления новой фазы в системе.

Система, состоящая из смеси двух газов (газовый раствор), как например кислорода и азота, имеет три степени свободы, так как возможно произвольно изменять три независимых переменных (температуру, давление и состав), не вызывая появления новой фазы.

Вода в жидком виде, лед и водяной пар могут находиться в равновесии, существуя одновременно только при одной комбинации температуры и давления, называемой тройной точкой.

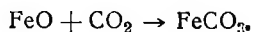
($+0,0075^\circ$ и $4,579$ мм). Если давление или температура изменяются, то одна из фаз исчезает, поэтому данная система неизменяема, т. е. она не имеет степеней свободы.

В двухфазной системе жидкости, находящейся в равновесии с ее паром, давление пара (которое то же, что и общее давление системы) является функцией температуры. Это создает неизменяющуюся систему, имеющую одну степень свободы, так как произвольно может быть изменено только одно переменное, именно, если установлена данная температура, то соответственно устанавливается и давление; или, если принято определенное давление, то существует только одна температура, допускающая наличие такого давления.

Число компонентов (С) любой системы может быть определено как минимальное число независимо изменяемых величин, при наличии которых может быть представлен состав во всех существующих фазах. Предположим, например, что мы имеем систему, представленную таким равновесием:



Это — система из двух компонентов, так как может выразить состав каждой фазы при помощи любых двух из трех соединений FeCO_3 , FeO , CO_2 . Предположим, что мы примем за два компонента FeO и CO_2 ; тогда FeCO_3 не является компонентом, так как его можно рассматривать образованным из FeO и CO_2 согласно следующему уравнению:



Однако, если мы имеем газообразный раствор O_2 , N_2 и CO_2 , то это — система из трех компонентов, так как химический состав какого-либо одного газа не может быть выведен из какой-либо комбинации двух других.

Фаза определяется как физически и химически однородная часть пространства, отделенная от других таких частей поверхностью раздела. Так как все газы смешиваются друг с другом, то в любой системе может быть только одна газообразная фаза. Жидкий раствор также образует одну фазу, но насыщенный раствор с избытком нерастворенной соли образует уже две фазы. Твердый однородный сплав составляет одну фазу, но если он включает зерна другого состава, то последние образуют вторую фазу.

Все вещества обычно могут существовать более чем в одной фазе, если налицо имеются соответствующие условия (температура, давление, состав и т. д.). Правило фаз определяет условия, при которых могут существовать в равновесии различные фазы.

Теперь рассмотрим применение правила фаз к случаю равновесия, которое мы наблюдаем в системах двойных сплавов. Огра-

ничиваясь частным случаем таких систем, мы тем самым можем упростить общее уравнение правила фаз, а именно:

1. Во всех случаях $C=2$, так как мы рассматриваем двойные (двухкомпонентные) системы.

2. Во всех этих системах будет присутствовать одна фаза пара и, как мы уже отметили, только одна фаза, представляющая пар, не имеет в данном случае того значения, как твердая и жидкая фазы. Пусть P — число присутствующих фаз (твердых или жидких), тогда мы имеем соотношение:

$$P + 1 = P'.$$

3. Наши диаграммы равновесия построены при постоянном давлении и ни в одной из них не учитывалось изменение давления. Для наших целей давление постоянно, и только две величины — температура и состав — подвергаются произвольному изменению. Так как состав двойной системы определяется одной переменной, то максимальное число степеней свободы равно двум в соответствии с изменением двух независимых переменных — температуры и состава. Поэтому мы можем иметь только три возможных значения для F : 2, 1 или 0.

Применяя эти упрощения, мы можем таким образом написать правило фаз для нашего специального случая:

$$F = 2 - (P + 1) + 2; F \leq 2 \quad (1)$$

или

$$F = 3 - P; F \leq 2. \quad (2)$$

Из уравнения (2) мы можем увидеть, что максимальная величина для P равна 3 и что, если $P=3$, то $F=0$. Следовательно, мы не можем иметь в равновесии более трех фаз (твердых или жидких); и если мы имеем трехфазную систему, то нет степени свободы. Если мы изменяем температуру какой-либо трехфазной системы, то одна из фаз должна исчезнуть. Рассмотрим в виде иллюстрации одну такую систему. В качестве примера трехфазной системы можно использовать свинцово-сурьмяный эвтектический сплав при температуре его плавления. Здесь мы можем иметь в равновесии три фазы — жидкий свинцово-сурьмяный сплав эвтектического состава и две твердых фазы — свинец и сурьму. Эвтектика, конечно, не является самостоятельной фазой, поскольку она образована смесью свинца и сурьмы. Если мы понижаем температуру такой системы, то жидкость затвердевает и жидкая фаза исчезает. Если мы повышаем температуру, то твердая часть расплавляется и остается одна жидкая фаза.

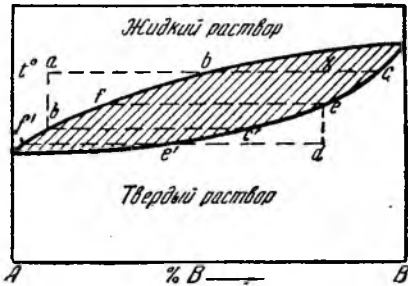
Правило фаз не дает количественного представления о каждой существующей фазе. Мы можем иметь в равновесии смесь l г эвтектической жидкости и l г твердой смеси и обратно. Положим теперь, что мы стараемся вызвать фазовое изменение переменной состава нашей системы. Если состав является переменной

ной и мы изменяем эту переменную в нашей неизменяемой системе, то мы должны бы, согласно правилу фаз, вызвать этим исчезновение одной фазы, но в действительности ничего подобного не происходит. Если мы поддерживаем постоянной температуру и прибавляем чистую твердую сурьму, мы получаем большее количество твердой сурьмы, но в то же время мы имеем также твердый свинец и жидкий раствор (три фазы). Точно так же мы можем добавить твердый свинец без нарушения равновесия. Жидкость насыщена обоими металлами так, что мы ничего не можем прибавить к ней. Эта кажущаяся дилемма приводит к тому положению, что состав не может рассматриваться как переменная (степень свободы), если система не содержит ненасыщенного раствора (твердого или жидкого) такого состава, который мог бы быть изменен добавлением одного из компонентов. Это приводит нас к связанному с этим рассмотрению одно- и двухфазных областей диаграмм двойных сплавов.

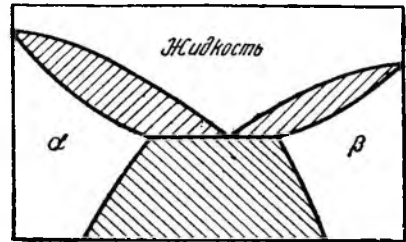
Мы уже имели случай упомянуть «однофазные» и «двухфазные» области, которые имеются во всех рассмотренных нами диаграммах. Мы видели, что в любом сплаве не происходит изменения фазы, если мы не пересекаем границу между двумя участками, т. е. когда мы охлаждаем жидкий сплав, изменения фазы не происходит, пока мы не достигнем ликвидуса. Так как, очевидно, мы можем в определенных пределах в этих участках изменять и температуру и состав, то системы, представленные точками внутри участков, как можно ожидать, имеют две степени свободы. Однако согласно правилу фаз следует, что если содержатся две фазы, мы можем иметь только одну степень свободы, а две степени свободы могут существовать только в однофазных системах.

Вкратце рассмотрим некоторые характеристики сплавов, обнаруживаемые в однофазных областях. На фиг. 49—54 воспроизведено несколько простых диаграмм, на которых двухфазные области заштрихованы. Если мы начнем от точки *a* (фиг. 49), то можем двигаться в обоих направлениях, не изменяя зависимости между фазами до тех пор, пока мы остаемся в пределах данного поля. Мы можем повышать и понижать температуры, двигаясь вдоль вертикальной линии, или мы можем изменять состав, двигаясь вдоль горизонтальной линии, и всегда при этом будем иметь однородный жидкий раствор. Те же самые положения применимы к точке *d*, которая представляет твердый раствор в однофазной области. В каждом из этих случаев мы имеем две степени свободы, как это требуется правилом фаз. Если мы будем иметь одну фазу с двумя степенями свободы, т. е. фазу, которая может претерпевать изменение и температуры и состава без образования другой фазы, то существует только один тип фазы, удовлетворяющей этим требованиям — раствор. Отсюда

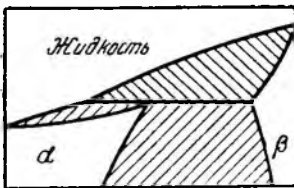
все однофазные области в двойных диаграммах должны содержать один раствор, или жидкий или твердый; иными словами, ни одна однофазная область не может заключать в себе чистого металла, соединения или насыщенного раствора, так как эти вещества имеют определенный химический состав и не допускают его изменения.



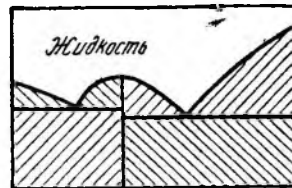
Фиг. 49.



Фиг. 50.



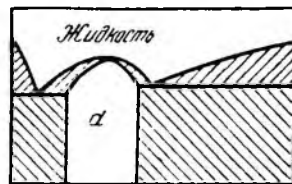
Фиг. 51.



Фиг. 52.



Фиг. 53.



Фиг. 54.

Термин «двухфазная область» или «поле» слишком обычны, чтобы искать им замены. В действительности, однако, правило фаз вносит противоречие в термины, потому что слово «поле» включает в себе две степени свободы (два измерения), а это невозможно, когда мы имеем две фазы, находящиеся в равновесии. В целях достижения лучшего понимания значения этих диаграмм, предположим, что двухфазные поля (заштрихованные части на фиг. 49—54) представляют собой в диаграммах равновесия брешы, которые не являются частью самой диаграммы.

Рассмотрим теперь только однофазные поля и границы как часть диаграммы, так как только в этих областях применимо правило фаз.

Если взять, например, точку a на фиг. 49 и прибавлять металл B к сплаву, то можно представить, что избранная нами точка движется вдоль линии ab . До тех пор, пока мы не достигнем точки b , изменения фаз не происходит, и поскольку это касается жидкого раствора, точка является концом линии. Раствор насыщен металлом B , и дальнейшие изменения не могут происходить. Мы можем рассматривать ликвидус как барьер, который препятствует нашей воображаемой точке проникнуть в заштрихованную область. Если мы к нашему насыщенному жидкому раствору состава b добавим металл B , то появится новая фаза — насыщенный твердый раствор состава, соответствующего точке c . Пока эти растворы находятся совместно в состоянии равновесия, они оба должны быть насыщенными. Один ненасыщенный раствор не может быть в состоянии равновесия с какой-либо другой фазой, потому что если какой-либо ненасыщенный раствор находится в контакте с другой фазой, он делается насыщенным за счет второй фазы.

Когда сплав находится при температуре t (фиг. 49), он состоит из смеси насыщенных жидкого и твердого растворов состава b и c ; то же можно сказать про все сплавы, состав которых лежит между b и c . Мы можем рассматривать точку x (или любую точку внутри двухфазного поля) как внешнюю по отношению к самой диаграмме, и расположение этой точки определяет объем каждой существующей фазы (по правилу рычага). Состав каждой фазы определяется точкой на границе поля.

В двойных сплавах встречаются следующие два основных типа фаз:

1. Неизменяющиеся фазы, которые при любой определенной температуре имеют постоянный химический состав. Эти фазы включают чистые металлы, соединения и насыщенные растворы (твердые и жидкие). При изменениях температуры состав их может изменяться, а может и не изменяться.

2. Ненасыщенные растворы (твердые или жидкие), которые характеризуются тем, что их состав может изменяться в определенных пределах.

Теперь суммируем некоторые выводы, касающиеся диаграмм состояния, которые вытекают из правила фаз:

1. Все однофазные поля должны заключать в себе ненасыщенные растворы.

2. Все двухфазные поля представляют собой равновесие двух неизменяющихся фаз, составы которых соответствуют точкам на границах поля. Такие поля можно рассматривать как особые

(«блокированные») участки диаграммы, поскольку, рассматривая эти участки как «поля», мы противоречили бы правилу фаз.

3. Любой ненасыщенный раствор определяется площадью, имеющей два измерения. Он имеет две степени свободы; если он находится в равновесной двойной системе, то в наличии должна быть только одна фаза. Если двойная система имеет две степени свободы, правило фаз допускает существование только одной фазы (уравнение 2).

4. Любая неизменяющаяся фаза определяется на диаграмме линией, и все линии, которые на наших диаграммах образуют границы поля, определяют какую-нибудь одну неизменяющуюся фазу, исключая горизонтальные линии. Вертикальная граница определяет положение неизменяющейся фазы, в которой при изменении температуры не происходит изменения состава (чистые металлы, соединения и некоторые насыщенные растворы). Кривая, указывающая границу, определяет существование фазы, состав которой изменяется в зависимости от температуры (насыщенные растворы). При какой-либо данной температуре неизменяющаяся фаза может иметь только один состав и последний определяется пересечением горизонтали, отвечающей данной температуре, с линией, определяющей границу фазы. Горизонтальная граница будет пересекать абсциссу, отвечающую определенной температуре, в неопределенном числе точек. Поэтому неправильно сказать, что подобная граница определяет границу фазы.

5. В любой системе, содержащей неизменяющуюся фазу, состав последней является функцией температуры, так как состав фазы определяется линией на фигуре, изображающей температуру-состав. Это значит, что всякой произвольно взятой температуре соответствует определенный состав фазы, т. е. система имеет одну степень свободы. При наличии одной степени свободы мы должны иметь две фазы, так что во всякой системе, имеющей неизменяющуюся фазу, мы всегда должны иметь две подобные фазы за исключением предельного случая, при котором состав той или иной системы в точности такой же, как и состав какой-либо одной фазы.

6. В двойной системе, в которой одна фаза переходит в другую точно такого же состава, правило фаз может быть применено, если в системе имеется только один компонент. Например, если мы имеем жидкий сплав в точности такого же состава, как и соединение, которое он образует при кристаллизации, то система затвердевает при определенной температуре, образуя единственную твердую фазу, в точности такую же, какую дал бы чистый металл (система с одним соединением). Это является естественным следствием того утверждения, которое мы сделали раньше, что жидкий сплав затвердевает при определенной температуре, если состав образующейся фазы (или фаз) в точности такой же, как и состав жидкости. Поэтому состав жидкости не изменяется при выделении твердой фазы (или фаз). Если обра-

зуются только одна фаза (например, соединение, упомянутое выше), мы имеем видимое нарушение правила фаз, если не рассматривать нашу систему как систему с одним компонентом. Если выделяются две фазы (эвтектика), то применяется правило фаз для систем с двумя соединениями, но общий состав двух твердых фаз остается тем же, что и состав жидкости.

7. Горизонтальные линии на диаграмме всегда указывают на наличие изотермической реакции между тремя фазами — или эвтектическое, или перитектическое превращение. Подобная линия всегда пересекает другие границы в трех (и только в трех) точках, и эти точки указывают состав взаимодействующих фаз. Единственное исключение из этого правила бывает тогда, когда две точки расположены настолько близко одна к другой, что они соприкасаются — переход между эвтектической и перитектической реакцией. В этом специальном случае мы опять должны принять, что наша система ведет себя как система с одним компонентом, благодаря чему указанный случай является подтверждением ограничений, вытекающих из правила фаз. Подобные соображения касательно диаграмм состояния в свете правила фаз можно бы было неограниченно продолжить, но и приведенного материала достаточно для подтверждения сказанного. Полагаем, что читатели изучат различные диаграммы, пока они не будут совершенно ясно поняты, постоянно имея в виду, что существующие фазы определяются при помощи однофазных полей и при помощи границ двухфазных полей. Диаграммы, подобные приведенным на фиг. 52—53, ниже ликвидуса следует рассматривать как «каркас», потому что никаких однофазных полей нет, а соответствующие фазы имеют составы, указываемые линиями.

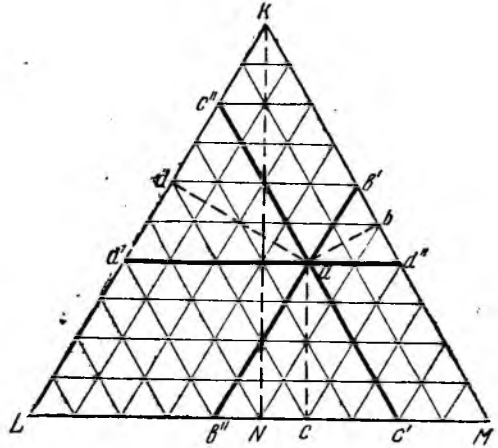
9. Тройные сплавы

Все рассмотренные выше сплавы принадлежат к сплавам двух металлов, или двойным сплавам. Многие важные сплавы содержат три и более металлов. Для того чтобы проиллюстрировать способ изображения диаграмм состояния подобных сплавов, здесь дан набросок составления диаграммы состояния для одного типового тройного сплава.

Положим, что мы имеем три металла: K , L и M , которые смешиваются во всех отношениях в жидком состоянии и полностью нерастворимы в твердом состоянии. Здесь мы имеем систему тройных сплавов, аналогичную свинцово-сурьмяным двойным сплавам, но в то время как состав двойного сплава может быть представлен одной переменной, состав тройного сплава должен быть представлен двумя переменными. Так как температура является третьей переменной, диаграмма состояния тройного сплава должна представлять собой тело с тремя измерениями. Остов диаграммы двойного сплава представлен прямоугольником — в диаграмме тройного сплава остовом ее является пра-

вильная трехгранная призма с равносторонним основанием. Точки на горизонтальной основе представляют состав, а отрезки по вертикали — температуру.

Фиг. 55 изображает треугольную систему координат, применяемую для изображения состава тройного сплава. Любая точка диаграммы соответствует отдельному тройному сплаву определенного состава. Вершины треугольника представляют чистые металлы: точка верхней вершины изображает чистый металл K , а две нижние вершины — металлы L и M . Процентное содержание данного металла определяется перпендикулярным расстоянием рассматриваемой точки до стороны, противоположной к рассматриваемому металлу. Это значит, что процентное содержание металла L в сплаве, состав которого дан, например, точкой a , представляет b ; этот сплав содержит также ad % металла M и ac % металла K . Прилагая это правило к точке K , будем иметь процентное содержание K в этом сплаве равным KN ; но так как эта точка представляет собой чистый металл K , линия KN , или высота треугольника, равна 100%. Сумма перпендикуляров ab , ac и ad , проведенных от любой внутренней точки равностороннего треугольника, должна быть равна высоте треугольника. Поэтому общий состав любого сплава может быть доведен до 100%. Если линия ab измерена в тех же единицах, что и длина KN , равная 100%, то числовая величина такой линии равна соответствующему процентному содержанию. Так как принятый на фиг. 55 способ измерения делит KN на десять равных частей (каждая единица равна 10%), то сплав, представленный точкой a , содержит 20% L , 40% K и 40% M . Любая точка на границе треугольника представляет двойной сплав; например, сплав, данный точкой d , содержит 40% L , 60% K и 0% M ¹.



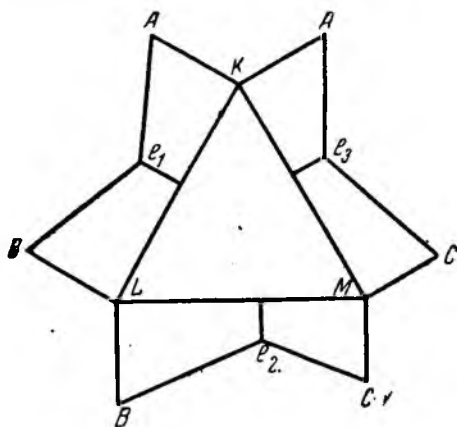
Фиг. 55. Основание тройной диаграммы состояния

¹ Способ изображения состава тройного сплава, описываемый автором, применяется редко. Чаще применяется более удобный способ, основанный на следующем свойстве равностороннего треугольника. Если через любую точку внутри равностороннего треугольника провести прямые, параллельные его сторонам, то сумма отсеченных на сторонах отрезков, равна стороне треугольника, т. е. $ab' + ad' + ac = KL + KM + LM$ (фиг. 55).

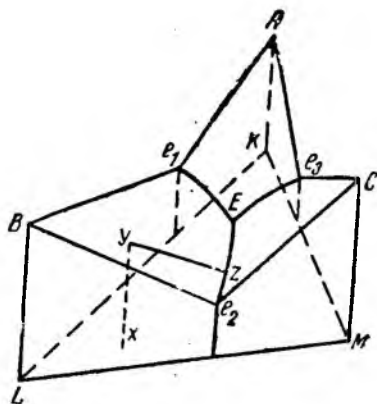
По этому способу откладывают проценты на сторонах треугольника (либо в направлении часовой стрелки, либо в обратном направлении). Чтобы опре-

Очевидно, что если горизонтальный треугольник представляет состав, а вертикальные координаты — температуру, то диаграмма равновесия примет вид тела, имеющего три измерения (треугольная призма), и ликвидус и солидус будут поверхностями. Следовательно, действительная диаграмма состояния тройного сплава не может быть показана в двух измерениях, а должна иметь вид модели, имеющей три измерения.

Вдоль сторон равностороннего треугольника построим двойные диаграммы, образованные тремя возможными комбинациями KL и M (фиг. 56). Теперь представим себе, что эти диаграммы отогнуты и поставлены вертикально так, что координаты температур перпендикулярны площади треугольника, а точки $A-A$, $B-B$ и $C-C$ совпали друг с другом. Это даст остов тройной диа-



Фиг. 56. Тройная диаграмма состояния; первая стадия построения



Фиг. 57. Законченная тройная диаграмма состояния

граммы, и линия $Ae_1Ve_2Ce_3A$ является пересечением поверхности ликвидуса с ограничивающими поверхностями диаграммы. Форма поверхности ликвидуса внутри должна быть установлена опытом (термический анализ), и полная диаграмма может быть построена после того, как будет найдено достаточное число точек. На фиг. 57 показан вид, который примет диаграмма или модель, имеющая три измерения.

Точки e_1 , e_2 и e_3 расположены на поверхности ликвидуса и представляют три возможные двойные эвтектики. Точка E является нижней точкой на поверхности ликвидуса и представляет тройную эвтектику. Такая эвтектика образована тесной механической смесью трех металлов и имеет постоянную точку

делить, например, состав сплава в точке a , проводят через эту точку линии, параллельные сторонам треугольника $b'b''$, $c'c''$, $d'd''$ — фиг. 55). Если отсчет ведется в направлении часовой стрелки, то сплав в точке a имеет следующий состав: $Ld'\%K$, $Kb'\%M$ и $Mс\%L$. Прим. ред.

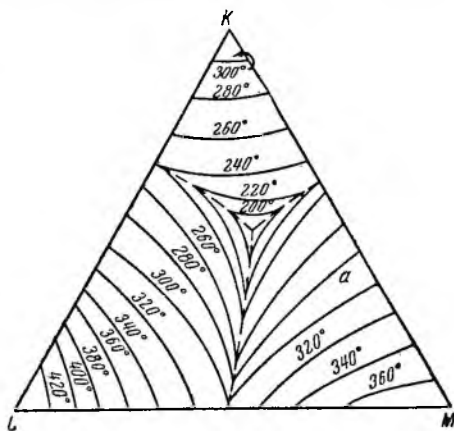
плавления, которая ниже точки плавления любой двойной эвтектики. Точка E лежит на горизонтальной поверхности KLM , представляющей собой поверхность солидуса; изогнутая поверхность, представляющая «верх» диаграммы, является поверхностью ликвидуса.

Затвердевание одного определенного сплава проиллюстрирует свойства этой диаграммы. Представим себе жидкий сплав, состав которого дан точкой x . При охлаждении этого сплава рассматриваемая точка дает на поверхности ликвидуса точку y в поле e_1E_2B , и это указывает на насыщение раствора металлом L . Дальнейшее охлаждение вызывает выпадение L , и состав жидкости движется вниз по поверхности ликвидуса вдоль линии yz . Так как выпадает только L , отношение K и M в жидкости должно оставаться постоянным. В соответствии с фиг. 55 следует, что если это так, то состав должен изменяться по прямой линии через L и x . Поэтому линия yz является пересечением поверхности ликвидуса с плоскостью, проведенной через BL и x . Когда точка z достигнута, жидкость оказывается насыщенной обоими металлами L и M , и начинает выпадать эвтектика e_2 , состав же жидкости движется вниз по углублению e_2E . Наконец, состав жидкости достигает E , сплав теперь насыщен всеми тремя металлами, а оставшаяся жидкость кристаллизуется как тройная эвтектика. После затвердевания этот сплав будет состоять из кристаллов металла L , двойной эвтектики e_2 и тройной эвтектики E .

Ни один сплав не может содержать больше одной из двойных эвтектик и больше одного чистого металла в избытке. Тройная эвтектика является единственным из сплавов с постоянной точкой плавления. В некоторых случаях возможно, что будут отсутствовать двойная эвтектика, или избыток металла, или то и другое.

Возможность распространения этого анализа на другие типы тройных сплавов очевидна, но он не отличается необходимой простотой, и непосредственный анализ четверных и высших сплавов этим же способом невозможен, так как наша геометрия ограничена тремя измерениями.

Применяя карты, представляющие рельеф местности в горизонталях, можно изображать на плоском листе бумаги горы и



Фиг. 58. Контуры поверхности ликвидуса тройной диаграммы состояния

долины, и таким же образом при помощи изотермических контуров можно изображать «топографию» поверхности ликвидуса. На фиг. 58 показана совокупность изотерм, соответствующая поверхности ликвидуса, изображенной на фиг. 57. Для большей наглядности здесь нанесены гипотетические «действительные» температуры (интервал изотерм равен 20°). Если и поверхность солидуса изогнута (при растворимости в твердом состоянии), она также может быть изображена при помощи контуров.

10. Краткие выводы

1. Сплавы являются кристаллическими веществами, имеющими характерный металлический вид; они образуются при затвердевании однородных жидких металлических растворов. В некоторые сплавы входят неметаллы: углерод, кремний и бор (а также фосфор и азот).

2. Физические качества сплавов зависят от формы, в которой кристаллизуются атомы. В следующей главе будет рассмотрено соотношение между структурой и физическими свойствами.

3. Тип присутствующих кристаллов в любом сплаве может быть изучен путем исследования соответствующих групп диаграмм состояния. Диаграмма состояния является изображением в виде чертежа температуры и состава и указывает состав фазы, которая может находиться в равновесии при какой-либо данной температуре.

4. Большинство сплавов не имеет определенной точки плавления или затвердевания; у этих сплавов затвердевание и плавление происходят в пределах определенного интервала температур.

5. В образцах двойных сплавов под микроскопом может быть установлено присутствие следующих веществ:

- 1) чистых металлов,
- 2) твердых растворов,
- 3) эвтектики,
- 4) эвтектоидов,
- 5) интерметаллических соединений.

Присутствие других структурных элементов в двойных сплавах, находящихся в равновесии, невозможно. Если сплав не находится в действительном равновесии, то можно обнаружить другие вещества, такие, как дендриты кристаллов твердого раствора или «перитектические кристаллы».

6. Местоположение превращений в любом сплаве может быть установлено при помощи термического анализа. Линии на диаграмме состояния указывают расположение всех возможных точек превращений во всей группе сплавов.

УПРАЖНЕНИЯ

1. В диаграмме состояния Pb-Bi (фиг. 40) насыщенный α -раствор содержит 37% Bi, а насыщенный β -раствор содержит 97% Bi при 125°. При 0° α -раствор содержит 20% Bi, а β -раствор — 99% Bi. Вычислить процентное содержание α - и β -растворов в сплаве эвтектического состава при 125° и при 0°, принимая, что превращение протекает достаточно медленно, чтобы обеспечить создание условий равновесия.

2. Можно принять, что алюминий (температура плавления 660°) и кремний (температура плавления 1420°) образуют сплавы, характеризующиеся полной нерастворимостью в твердом состоянии. Эвтектика плавится при 578° и содержит 13% Si. Предположим, что ликвидус образован двумя прямыми линиями.

Требуется:

1) сделать набросок диаграммы состояния Al-Si, обозначив все поля;

2) дать краткое описание процесса охлаждения, начертить кривые охлаждения, указывающие числовое значение температуры начала и конца кристаллизации, и начертить микроструктуры сплавов, содержащих: 10, 13 и 50% Si;

3) вычислить процентное содержание твердой и жидкой части, когда сплавы, содержащие 10 и 50% Si, охладились на половину своего интервала кристаллизации.

3. Медь (температура плавления 1083°) и серебро (температура плавления 960,5°) дают сплавы, кристаллизующиеся с образованием эвтектики. Эвтектика содержит 72% Ag и плавится при 778°. При 778° растворимость серебра в твердом состоянии в меди составляет 7% и растворимость меди в твердом состоянии в серебре 5%. При 0° растворимость в твердом состоянии в обоих случаях равна 1%.

Требуется:

1) начертить диаграмму состояния, указав все области;

2) начертить ту же диаграмму в атомных процентах, а не в весовых;

3) проследить процесс охлаждения и начертить кривые охлаждения и микроструктуру сплавов, содержащих: 2, 50 и 72% Ag.

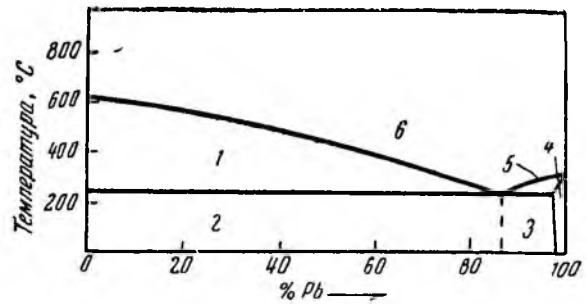
4. Магний (температура плавления 650°) и свинец (температура плавления 327°) образуют соединение Mg_2Pb , которое плавится при 550°. Одна эвтектика содержит 67% Pb и плавится при 455°, другая эвтектика содержит 97% Pb и плавится при 275°. Все сплавы показывают полную нерастворимость в твердом состоянии.

Требуется:

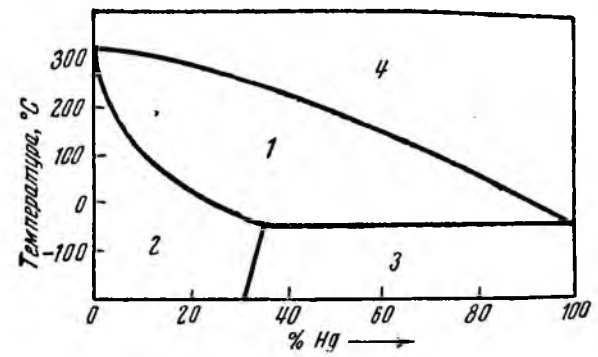
1) начертить диаграмму магния и свинца, указав все поля;

2) начертить ту же диаграмму в атомных процентах.

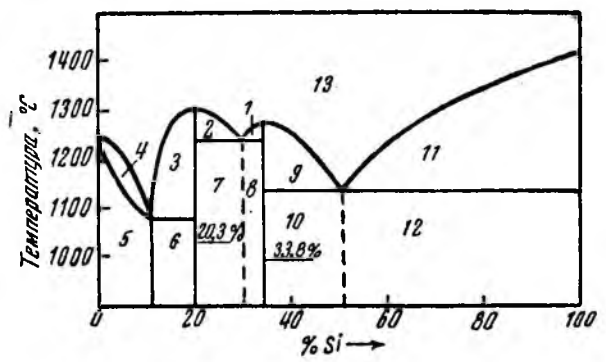
5. Рассмотрите диаграммы четырех сплавов на фиг. 59, 60, 61 и 62. Установите компоненты в различных областях и выделите



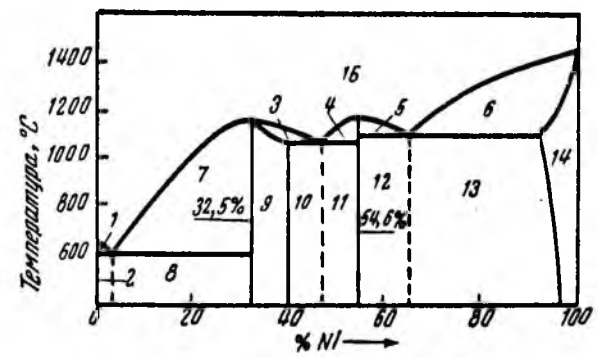
Фиг. 59. Диаграмма состояния системы свинец-сурьма



Фиг. 60. Диаграмма состояния системы свинец-ртуть



Фиг. 61. Диаграмма состояний системы марганец-кремний



Фиг. 62. Диаграмма состояния системы никель-сурьма

все сплавы, имеющие постоянную точку кристаллизации. Вычислите простейшую молекулярную формулу для каждого полученного соединения.

6. Предположим, что мы имеем сплав, представленный точкой a на фиг. 58. Какой чистый металл выделяется при кристаллизации этого сплава? Какова двойная эвтектика? Каков будет интервал температур, при котором происходит кристаллизация сплава?

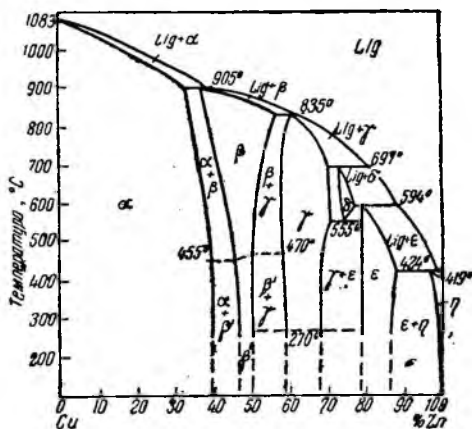
7. Двойные эвтектики, образуемые в тройных сплавах рассмотренного нами типа, называются «псевдоэвтектиками»; они отличаются от настоящих двойных эвтектик в одном существенном отношении — они не имеют определенной точки кристаллизации. Объясните — почему эвтектика, которая кристаллизуется при постоянной температуре в двойном сплаве, будет затвердевать выше температурного интервала, когда она выделяется в тройном сплаве?

8. На основании фиг. 40 начертите кривые охлаждения с указанием времени и температуры для следующих свинцово-висмутовых сплавов: 1) чистый Pb; 2) 10% Bi; 3) 25% Bi; 4) 37% Bi; 5) 45% Bi; 6) 58% Bi; 7) 80% Bi; 8) 99% Bi; 9) чистый Bi.

9. Можно сказать, что кривые охлаждения таких сплавов, как свинцово-сурьмяные или медно-никелевые имеют бесконечное число точек превращений. Объясните.

10. Докажите, что сумма трех перпендикуляров, восстановленных к сторонам равностороннего треугольника из любой внутренней точки, равна высоте треугольника.

11. Рассмотрите подробно диаграмму, показанную на фиг. 63. Объясните тот факт, что соединение аналогично насыщенному меди γ -раствору.



Фиг. 63. Диаграмма состояния системы медь-цинк

ЛИТЕРАТУРА

International Critical Tables, vol. II. New York, 1927.

Elbert S. Rowland a. Clair Upthegrove, Equilibrium Relations in the Copper Corner of the Ternary System Copper-tin-beryllium T. P., 613, 1935. American Institute of Mining and Metallurgical Engineers.

E. C. Truesdale, R. L. Wilcox a. J. L. Rodda, An Investigation of the Zinc-rich Portion of the System Iron-Zinc., T. P., 651, 1935, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers.

ЛИТЕРАТУРА НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

(дополнения редактора)

- Бочвар А. А., *Металловедение*, 3-е изд., М., 1940.
- Захаров М. В., Румянцев М. В. и Туркин В. Д., *Диаграммы состояния двойных и тройных металлических систем*. М., 1940.
- Курнаков Н. С., *Введение в физико-химический анализ*, 4 изд., М., 1940.
- Тамман Г., *Металловедение (перевод)*, М., 1935.
- Тамман Г., *Руководство по гетерогенным равновесиям (перевод)*, М., 1936.
- Уразов Г. Г., *Равновесные состояния систем, образованных тремя компонентами*, *Известия Института физико-химического анализа Академии наук*, т. II, вып. I, 1922.
- Юм-Розери, *Строение металлов и сплавов (перевод)*, М., 1938.
-

ГЛАВА IV

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

В двух предыдущих главах мы рассмотрели атомную структуру металлов и узнали, что металлы и сплавы обладают определенными характеристиками, которые отличают их от неметаллических элементов и от большинства химических соединений. Как физические, так и химические свойства металлов зависят от характера их атомной структуры. Нашей задачей является сопоставление этих свойств с теми, которые мы изучили в отношении атомных структур.

Такого рода анализ показывает зависимость всех металлургических процессов от изменений физических и химических свойств металлов. Различие физических свойств объясняет тот факт, что в металлообработке приходится иметь дело с большим разнообразием металлов и сплавов; одни легче других, другие являются лучшими проводниками электричества, третьи сравнительно крепче и т. д. Когда мы рассматриваем металлургические процессы получения металлов из руд, мы видим, что все процессы зависят от того, что различные металлы обладают различными химическими свойствами; поэтому каждый металл требует для извлечения его из руд особой обработки; также и металлы могут быть выделены из сплавов в силу различия их химических свойств.

В ранний период развития науки считалось, что металлы характеризуются такими свойствами, как большой удельный вес, металлический блеск, хорошая тепло- и электропроводность и ковкость. С развитием химии было признано, что указанных свойств не достаточно для определения этой группы элементов. Металлы натрия, калия, алюминия и магния имеют малый удельный вес; с другой стороны, иод, теллур и графит имеют металлический блеск, теллур является хорошим проводником тепла, а селен и графит проводят электричество. Когда впервые были открыты цинк и висмут, то их назвали полуметаллами, а ртуть не признавалась металлом до тех пор, пока не была получена в твердом состоянии.

Однако какие бы свойства ни избирались для определения металлов, будет установлено, что эти свойства изменяются в широких пределах; и хотя мышьяк и сурьма и называются металлами, они определенно менее «металлически», чем железо и

медь. С точки зрения химика натрий и калий более металличны, чем обычные металлы.

Очевидно, что термин «металл» выбран несколько произвольно. Многие элементы находятся на границе между настоящими металлами и теми, которые называются неметаллами. Углерод, кремний, бор по некоторым своим признакам напоминают металлы, например, они проводят тепло и электричество, имеют металлический блеск и образуют сплавы с некоторыми металлами. Хотя по химическим свойствам их относят к неметаллам, однако их часто называют металлоидами из-за их физического сходства с металлами и способности образовывать сплавы. Термин «металлоид» иногда применяется ко всем элементам (Mn, P, C, Si, S), которые, помимо самого железа, встречаются в железных сплавах — в чугунах, сталях, ковком железе и т. д.

Прежде чем приступить к изучению специфических физических свойств металлов и сплавов, суммируем некоторые моменты, относящиеся к их физическим свойствам.

1. Твердые металлы и сплавы кристалличны, обладают высокой способностью частиц к сцеплению в результате наличия в них прочных вторичных валентных связей, и их атомная структура соответствует кристаллической решетке. Следовательно, металлы и сплавы отличаются: а) прочностью, б) ковкостью, в) вязкостью, г) высокой температурой кипения.

2. Металлическая кристаллическая решетка характеризуется присутствием свободных электронов, а потому отличается: а) хорошей теплопроводностью, б) хорошей электропроводностью, в) термоэлектрическими свойствами.

3. Металлы имеют характерный «металлический» блеск.

4. Большинство металлов имеет большой удельный вес.

5. Многие металлы энергично поглощают газы.

6. Металлы обычно одноатомны в жидком и парообразном состоянии.

1. Общие свойства

Цвет. Медь и золото являются единственными двумя металлами, обладающими действительно отличительным цветом. Серебро обычно белого цвета; алюминий, платина, олово, никель, ртуть и кадмий — серебристого; сурьма, цинк и свинец — синеватого; висмут — красноватого; золото — желтого и медь — красного. Железо и мышьяк имеют сероватый цвет. Эти цвета можно видеть только тогда, когда металл находится в кусках достаточного размера и в твердом состоянии. Дисперсные металлы обычно имеют серый, коричневый или черный цвет; коллоидное золото может быть красным или пурпуровым, а коллоидная медь имеет зеленый цвет. Расплавленный металл имеет другой цвет,

чем твердый металл; например, расплавленная медь — бледно-зеленая. Золото в отраженном свете желтое, а в проходящем свете — зеленое (проходящим называется свет, проходящий через весьма тонкий лист золота).

Такие сплавы, как латунь или бронза, имеют определенный цвет только тогда, когда они содержат один из цветных металлов.

Блеск. Блеск, характерный для металлов и сплавов, является следствием своеобразного отражения света их поверхностью. Металлический блеск наблюдается на шлифованных поверхностях, на гранях кристаллов и на поверхности расплавленных металлов. Мелкораздробленный металл блеска не имеет. Это свойство существенного значения не имеет, но находится, повидимому, в непосредственной связи с металлическими свойствами, потому что неметаллические материалы не могут обладать действительно металлическим блеском.

Плотность. Плотностью металла является его вес на единицу объема. Удельный вес есть отношение веса металла к равному объему воды. В метрической системе плотность и удельный вес численно равны, так как единица объема (1 см^3) является единицей веса воды (1 г). Удельный вес зависит от двух факторов — массы отдельных атомов (атомный вес) и расстояния между атомами (атомный объем). Атомные веса неизменяемы, и какие-либо изменения удельного веса данного вещества должны быть результатом изменения пространственного расположения соответствующих атомов. Когда твердое или жидкое вещество нагревается, усиливается движение молекул или атомов, в результате чего увеличивается их расстояние друг от друга, так что удельный вес уменьшается с повышением температуры. Литые металлы обычно имеют меньшую плотность, чем кованные из-за присутствия в них пор или раковин.

Фазовые превращения вызывают изменение расположения атомов и обычно сопровождаются внезапным изменением плотности. Большинство металлов при кристаллизации сжимается. Атомы располагаются более близко друг к другу в кристаллической решетке, чем в жидкости при температуре плавления, и поэтому плотность твердого вещества больше плотности жидкого. Вода при замерзании расширяется, потому что молекулы более плотно расположены в жидком состоянии, чем в кристаллической решетке. Висмут является единственным металлом, который при кристаллизации расширяется, по этой причине он часто применяется в качестве типографского сплава, потому что расширение обеспечивает хорошее заполнение всех деталей формы при литье.

Прозрачность. Все металлы совершенно непрозрачны на свет, хотя серебро, например, совершенно прозрачно для ультрафиолетовых лучей. Большинство ковких металлов может расплющи-

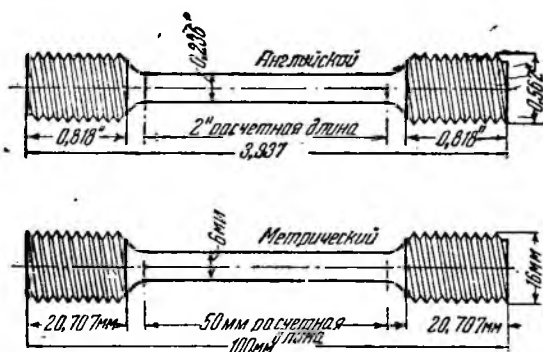
ваться в такие тонкие листы, что они делаются прозрачными на свет; золото становится прозрачным, когда толщина его доведена приблизительно до $\frac{1}{120\,000}$ см.

2. Механические свойства

В предыдущих главах мы рассматривали механизм, при помощи которого металлы деформируются, и мы установили, что имеется два основных типа деформации: упругая, или временная деформация и пластическая, или постоянная деформация. Механические свойства металлов и сплавов рассматриваются в

зависимости от деформации, производимой действием внешних сил.

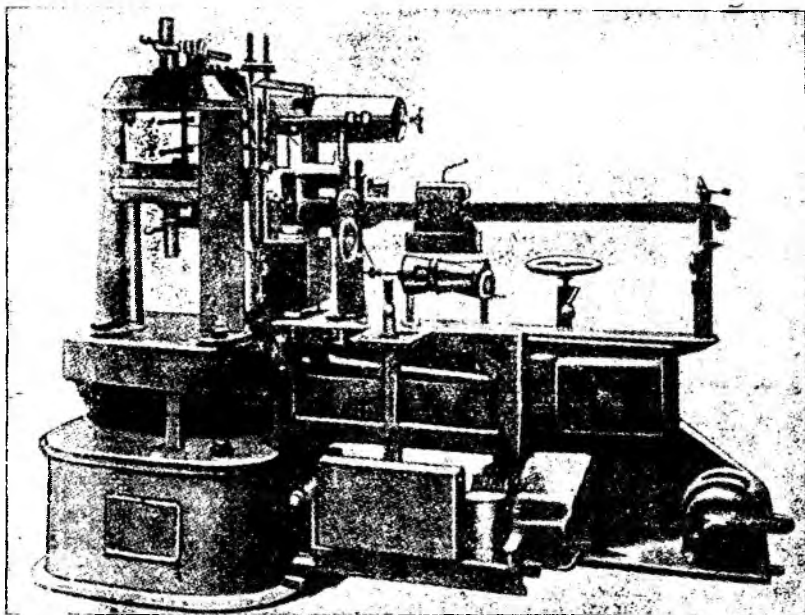
Сопротивление разрыву и связанные с этим свойства. Наиболее важным испытанием для определения механических свойств является испытание на разрыв или на растяжение, при помощи которого можно измерить различные важные физические свой-



Фиг. 64. Образцы для испытаний на разрыв

ства. Металлы и сплавы, подлежащие испытанию, отливаются или изготавливаются в форме стандартных образцов (фиг. 64), так что концы образцов могут быть захвачены зажимами испытательной машины. Образец должен иметь одинаковое поперечное сечение по всей длине; обычно на образец наносятся две отметки и расстояние между ними тщательно измеряется. Расстояние между отметками до начала приложения нагрузки является первоначальной длиной l_0 , а первоначальная площадь поперечного сечения образца— a_0 . Испытательная машина (фиг. 65) сделана таким образом, что разрывающая нагрузка может прилагаться постепенно, и действующее на образец разрывное усилие может быть установлено в любое время. Испытание производится путем приложения все большей и большей нагрузки, пока образец не разорвется; по мере увеличения нагрузки образец растягивается, а поперечное сечение суживается, так что необходимо измерять каждый раз при увеличении нагрузки расстояние между нанесенными отметками. На основании полученных данных может быть построена диаграмма растяжения. Ввиду ее важности необходимо остановиться на ней более подробно.

Пусть общая сила (в кг), действующая в некоторый момент, есть P , тогда напряжение, соответствующее силе P , есть $s = \frac{P}{a_0}$ (в кг/см²). По мере увеличения силы поперечное сечение образца уменьшается, но напряжение всегда рассчитывается в кг/см² первоначальной площади, а не вычисляется по действительному поперечному сечению образца во время действия силы P . По мере



Фиг. 65. Машина для испытаний на разрыв

растяжения образца расстояние между отметками увеличивается. Пусть l — расстояние между отметками во время действия силы P . Удлинение составляет

$$\Delta l = l - l_0,$$

а относительное удлинение в %:

$$E = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100.$$

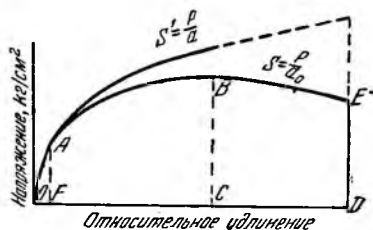
Простая диаграмма растяжения показана на фиг. 66. По мере того как напряжение s увеличивается от O , кривая представляет собой прямую линию, пока не достигнет точки A , это и есть область упругой деформации. Напряжение, действующее в A , является пределом упругости материала. Со-

гласно закону Гука, применяемому к упругой деформации, следует, что удлинение пропорционально напряжению, или что $s = k \frac{\Delta l}{l_0}$. Постоянная k является модулем Юнга при растяжении, и так как $\frac{\Delta l}{l_0}$ является отвлеченным числом, то размерность k такая же, как и s ; иными словами, модуль Юнга измеряется в кг/см^2 . Величина модуля Юнга в данном примере определяется наклоном линии OA , умноженным на 100.

По достижении предела упругости начинается пластическая деформация, и растяжение увеличивается быстрее, чем это соответствует закону Гука. Часть кривой ABE показывает зависи-



Фиг. 66. Диаграмма растяжения



Фиг. 67. Диаграмма растяжения

мость напряжения растяжений, которые получаются во время пластической деформации. Можно было бы ожидать, что по достижении предела упругости металл начнет течь и, наконец, разорвется без увеличения усилия. Диаграмма, однако, показывает, что напряжение продолжает увеличиваться и после того, как предел упругости уже пройден. Это является следствием упрочнения металла. Растягивание образца при комнатной температуре является примером холодной обработки, и чем больше образец деформирован, тем тверже и крепче он становится в результате увеличения сопротивления скольжению. Форма кривой ABE определяется влиянием двух факторов — постоянного увеличения внутренней крепости металла, обусловливаемой упрочнением, и уменьшением поперечного сечения (сужением) образца в результате растяжения. Крепость образца равномерно увеличивается, и равномерно утончается поперечное сечение, пока не будет достигнута точка B . Здесь растяжение становится настолько большим, что утончение начинает концентрироваться в одной какой-либо точке образца, так что кусок начинает вытягиваться, и уменьшение площади в этой точке происходит настолько быстро, что напряжение фактически падает, как показывает участок BE . Наконец происходит разрыв в месте наиболее резкого сокращения площади поперечного сечения или шейки. На

фиг. 66 кривая около точки B почти плоская в результате того, что напряжение s отнесено к первоначальной площади образца

$$(s = \frac{P}{a_0}).$$

Вычерченное напряжение не представляет фактического напряжения, действующего на образец. Кривая, изображенная на фиг. 67, получается путем измерения или вычисления площади a всякий раз, как увеличивается нагрузка. Это подтверждает тот факт, что внутренняя крепость металла регулярно повышается во время холодной обработки. Наклон верхней кривой является приблизительной мерой способности металла к упрочнению при обработке.

Кривая на фиг. 66 представляет идеально простой случай диаграммы растяжения; в действительности большинство диаграмм значительно отличается от изображенной здесь. Однако, прежде чем приступить к обсуждению усложнений, целесообразно рассмотреть простейший случай (фиг. 66).

1. Сопротивление разрыву, или временное сопротивление, определяется как наибольшее сопротивление разрыву, которое может выдержать металл без разрыва — на фиг. 66 сопротивление представлено BC максимальной ординатой на кривой. Для измерения сопротивления разрыву нет необходимости в вычерчивании полной диаграммы растяжения, так как все, что необходимо, — это максимальная общая нагрузка P и первоначальная площадь поперечного сечения об-

разца a_0 . Сопротивление разрыву $\sigma = \frac{P}{a_0}$ измеряется в $кг/см^2$.

2. Предел упругости при растяжении является напряжением, измеряемым в $кг/см^2$, или в эквивалентных единицах. Он может быть определен как наибольшее сопротивление разрыву, которое вещество может выдерживать без постоянной деформации. Линия AF представляет величину предела упругости.

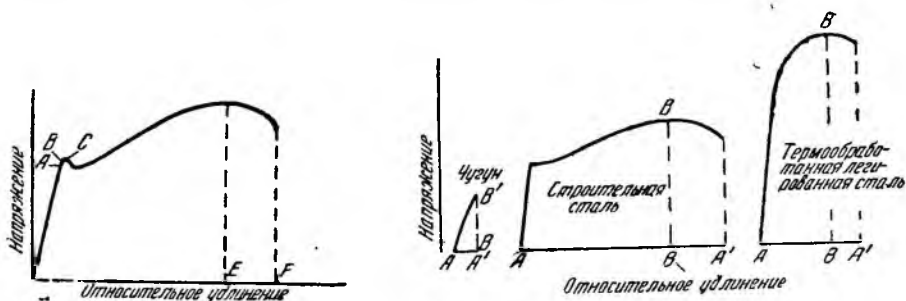
3. Относительное удлинение до разрыва ($E = \frac{\Delta l}{l_0}$) определяется линией OD на фиг. 66. Эта величина является мерой пластичности металла.

4. Уменьшение площади ψ (сужения) также является мерой пластичности металла:

$$\psi = \frac{a_0 - a}{a_0} \cdot 100.$$

5. Площадь OFA является мерой упругости металла, а площадь $OADE$ — мерой его пластичности. Эти свойства будут рассмотрены более детально с другой точки зрения.

Когда напряжение металла находится за пределом его упругости, пластическая деформация часто начинается так быстро, что нагрузка или напряжение не может поспевать за растяжением, и в результате этого измеряемое напряжение перед тем как начать опять увеличиваться может слегка понизиться (фиг. 68). Здесь, следовательно, происходит увеличение длины без увеличения нагрузки или даже с уменьшением нагрузки, так называемое течение материала. Точка, в которой произошло понижение, называется пределом текучести (C на фиг. 68). Точка B называется пределом пропорциональности и указывает точку, в которой кривая растяжения впервые отклоняется от прямой. Точка A является, согласно указанному выше, пределом упругости. Причина введения этих новых величин заклю-



Фиг. 68. Диаграмма растяжения

Фиг. 69. Диаграмма растяжения

чается в том, что определение их значительно легче, чем определение действительного предела упругости. И предел текучести, и предел пропорциональности находятся всегда немного выше предела упругости. Если предел текучести существует, он может быть установлен без вычерчивания диаграммы растяжения, но предел пропорциональности должен быть определен на основании диаграммы растяжения. Некоторые кривые не указывают предела текучести (фиг. 69 и 70). В таких случаях предел текучести может быть зафиксирован условно. Условным пределом текучести обычно называют напряжение, при котором удлинение образца достигает 0,2% его расчетной длины.

Для большей части случаев применения предел текучести, предел пропорциональности и предел упругости практически могут быть рассматриваемы как одни и те же величины; все они указывают напряжение, при котором начинается пластическая деформация. Точка A на фиг. 66 правильно должна бы называться пределом пропорциональности, так как одна диаграмма не указывает на то, что это предел упругости. В некоторых металлах и сплавах как чугун (фиг. 69), а также в мягких пластичных металлах, как отожженная медь (фиг. 70), пластическая дефор-

мация начинается при первом приложении нагрузки, и они не имеют предела упругости и предела текучести. Для подобных веществ кривая напряжение-растяжение является простой кривой без прямолинейной части.

Твердость при разрыве то же, что и сопротивление разрыву. Другие методы, применяемые для измерения твердости, дают значения, близко соответствующие значениям твердости при разрыве.

Пластичность. Пластичность металла является свойством металла выдерживать постоянную деформацию без разрыва; она также называется способностью формообразования, так как она определяет количество механической работы, которой может противостоять образец. Общее удлинение является мерой пластичности (OD на фиг. 66; AA' на фиг. 69 и 70).

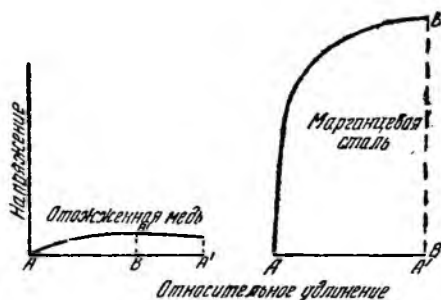
Ковкость является свойством, которое допускает значительное расширение во всех направлениях без разрыва; она является одним из видов пластичности. В отношении ковкости обычные металлы располагаются¹ в такой последовательности: Au, Ag, Cu, Al, Sn, Pt, Pb; Zn; Fe, Ni (Au — самый ковкий металл).

Металл, который в холодном состоянии нековок, называется хладноломким; металл, который нековок в горячем состоянии, называется «красноломким».

Тягучесть является свойством, которое позволяет металлу и сплаву вытягиваться в проволоку. В широком смысле этот термин часто применяется как равнозначущий пластичности. Тягучесть и ковкость не совпадают, что видно на основании распределения металлов в отношении их тягучести: Au, Ag, Pt, Fe, Ni, Cu, Al, Zn, Sn, Pb, Sb (Au — самый тягучий металл).

Упругость. Упругость вещества измеряется пределом упругости (AF на фиг. 66). Некоторые твердые стали отличаются высокой упругостью. Самым упругим веществом из всех известных является слоновая кость.

Эластичность определяется как работа, произведенная телом при возвращении его к первоначальной форме. В диаграмме растяжения вертикальная координата является силой, а удлинение представляет собой расстояние, на котором эта сила действует. Произведение силы на расстояние является затраченной работой или энергией, и, следовательно, эластичность металла или



Фиг. 70. Диаграмма растяжения

¹ Hofmann, General Metallurgy, N. Y., 1913.

другого вещества измеряется площадью упругой части диаграммы растяжения (*OFA* на фиг. 66). Сталь значительно более упруга, чем мягкая резина, потому что сила, требуемая для упругой деформации, намного больше. Однако резина может быть эластичнее стали благодаря значительно большей «эластичности растяжения» резинового образца. Упругость измеряется силой; эластичность является произведением действующей средней силы на длину упругой деформации.

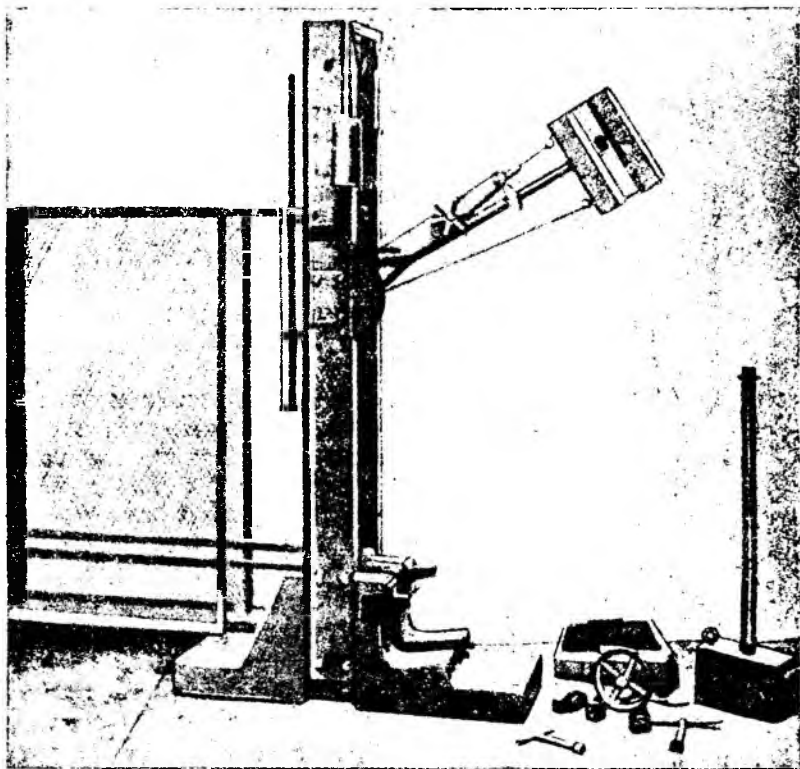
Вязкость. Вязкость определяется как сопротивление металла пластической деформации и зависит от двух факторов: величины действующей силы и величины пластической деформации. Вязкость измеряется в единицах затраченной энергии, и на основании диаграммы растяжения вязкость определяется всей площадью диаграммы, расположенной под кривой. Численное значение этой площади в кгм/см^3 (или эквивалентных единицах) часто называют коэффициентом работы.

Вязкость металла или энергия, требуемая для излома металла, измеряется при помощи испытания надрезанного образца на машине, например на ударной машине Шарпи-Изод (фиг. 71). При этом испытании надрезанный образец ломается одним ударом маятника. Высота отклонения маятника после удара является мерой той части первоначальной энергии, которая не была поглощена изломом образца, и разность между этой величиной и первоначальной энергией маятника представляет энергию, поглощенную изломом. Данные, полученные на основании ударных испытаний, не всегда согласуются с коэффициентом работы, установленным испытанием на растяжение. Расхождение этих величин объясняется следующими причинами: 1) испытуемый образец надрезан для испытания ударом, и это вносит осложнения, которые не допускают непосредственного сравнения с испытаниями, производимыми над образцами одинакового поперечного сечения; 2) при испытании ударом измеряется влияние внезапного удара, в то время как при испытании на растяжение измеряется влияние постепенно прилагаемой силы.

Хрупкость. Тело, которое ломается после внезапного удара, или которое ломается от небольшой механической деформации, называется хрупким. Точного определения хрупкости нет, если не считать того определения, что хрупкость является признаком отсутствия тягучести и вязкости.

Объяснение диаграмм растяжения. Прежде чем приступить к рассмотрению других механических свойств металлов, поучительно рассмотреть значение диаграмм растяжения, изображенных на фиг. 69 и 70. Из фиг. 69 следует, что строительная сталь более тягуча, чем чугун, а легированная сталь является наиболее вязкой из всех трех материалов. Чугун наиболее слабый, а легированная сталь наиболее прочная; чугун наиболее хрупкий. Фиг. 70 изображает диаграммы отожженной меди и марганцови-

стой стали. Медь мягка (низкая прочность при растяжении), но в результате своей пластичности она имеет высокую вязкость. Марганцовистая сталь наиболее вязкая из всех металлов, что объясняется ее высокой пластичностью в соединении с большой прочностью. Можно отметить, что в кривой марганцовистой ста-



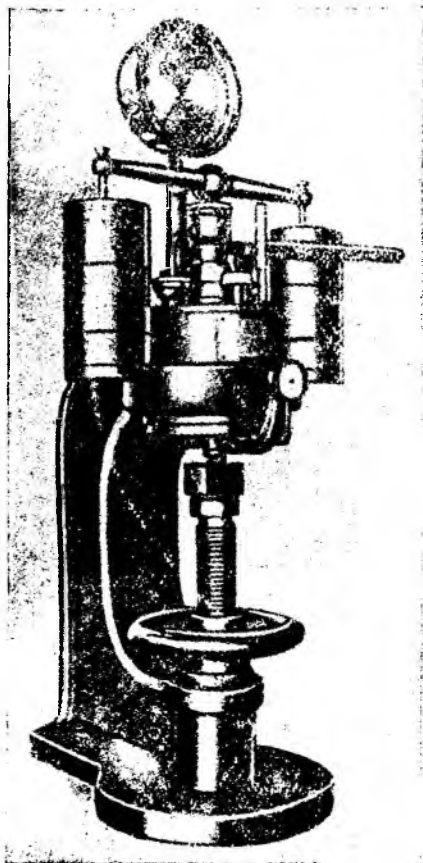
Фиг. 71. Комбинированная машина Шарпи-Изод для испытаний на удар. Для испытаний употребляется молот Шарпи. Молот Изода показан вынутым из машины

ли нет понижения перед изломом; вообще образцы марганцовистой стали обнаруживают равномерное уменьшение площади и не дают трещин в месте излома. Упругость и эластичность мягкой меди и чугуна практически равны нулю.

Твердость. Твердость тела может быть определена как сопротивление его атомов или молекул проникновению постороннего тела. Твердость при разрыве, о которой мы упоминали выше, является сопротивлением отделению атомов при растяжении. Твердость может быть измерена различными путями. Хотя меж-

ду различными методами есть нечто общее, полностью идентичными они не являются.

Склерометрическая твердость. Склерометрическая твердость является сопротивлением царапанию другим телом. Этот метод применяется для определения твердости минералов, и твердость указывается в виде чисел по шкале Мооса. Склерометрическая твердость металла определяется при помощи твердой иглы или алмаза. Если игла находится под действием постоянного давления, то твердость пропорциональна глубине и ширине царапины. При постоянной глубине царапины твердость пропорциональна прилагаемой нагрузке, действующей на иглу. Склерометрическая твердость обычно применяется для сравнения твердости двух или более металлов, и одним из наиболее плодотворных применений этого метода является определение относительной твердости различных структурных составляющих сплавов.



Фиг. 72. Ручная машина Бринеля

Твердость, определяемая при вдавливании. Число твердости по Бринелю, которое часто применяется как стандартная мера твердости, измеряет сопротивление металла постоянному вдавливанию постороннего тела. Машина Бринеля представляет прибор, в котором закаленный стальной шарик (обычно 10 мм в диаметре) вдавливается в плоскую поверхность металла под определенным давлением. Размер произведенной выемки является мерой твердости металла. На фиг. 72 показан общий вид машины Бринеля. При испытании железа и стали к шарикуну прилагается давление в течение 15 сек., а при испытании более мягких металлов — в течение 30 сек. Прилагаемая нагрузка может изменяться, но обычно применяется нагрузка в 500 кг для мягких металлов и в 5000 кг для железа и стали. Твердость характеризуется числом Бринеля, и чем больше это число,

тем больше твердость образца. Число Бринеля N определяется по формуле:

$$N = \frac{\text{нагрузка в кг}}{\text{сферическая поверхность углубления в мм}^2}$$

Наиболее распространенные металлы и сплавы имеют следующие твердости по Бринелю: Pb — 5, Sn — 14, Al — 40, Zn — 46, Sb — 55, Ag — 59, Cu — 89, серый чугун — 460.

Испытание твердости по Роквеллу сходно с испытанием по Бринелю в том отношении, что и при этом испытании получается постоянное вдавливание, но в ряде деталей эти испытания отличаются друг от друга. В испытании «С» Роквелла проникающим острием является алмазный конус с углом при вершине в 120° . Измеритель глубины вдавливания устанавливается на нуль при начальной нагрузке на вершину в 10 кг. Затем нагрузка увеличивается до 150 кг и твердость отсчитывается непосредственно по шкале С измерителя глубины, который градуируется в произвольных единицах твердости. Испытание «В» производится подобным же образом, за исключением того, что вместо алмазной вершины применяется стальной шарик (диаметром 0,25 см) и прилагаемая нагрузка равна 100 кг. Числа В твердости отсчитываются по шкале В на измерителе глубины. Испытание «В» Роквелла применяется для мягких металлов.

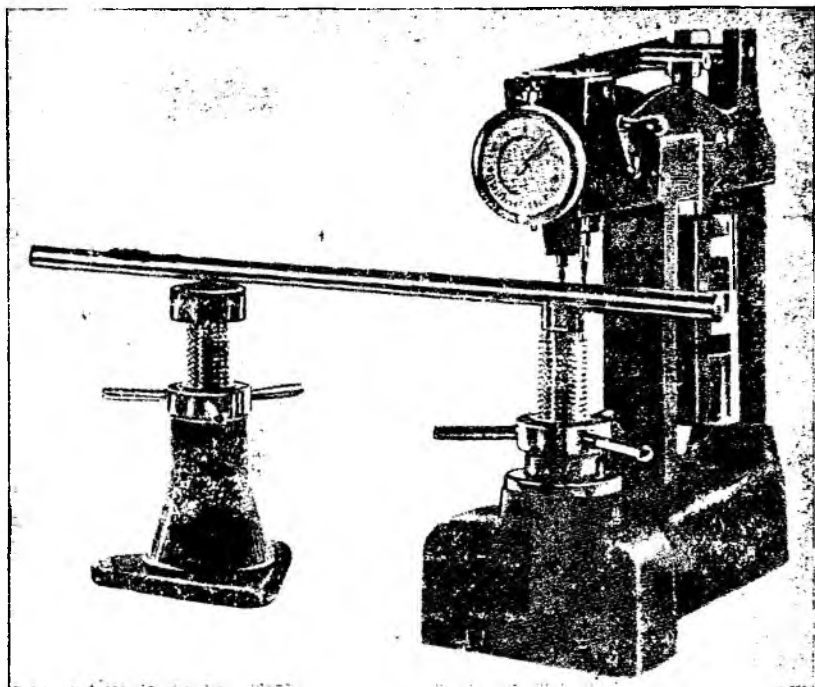
Прибор для испытания поверхностной твердости по Роквеллу подобен стандартному прибору Роквелла (фиг. 73), за тем исключением, что здесь применяется меньшая нагрузка и получается более мелкое углубление. Он применяется для определения твердости тонких металлических листов и поверхностной твердости таких материалов, как цементированная сталь.

Твердость, определяемая при отскакивании. На склероскопе Шора определяют твердость измерением высоты отскакивания груза с алмазным острием от плоской поверхности испытуемого металла. Чем выше отскакивание, тем тверже металл; число склероскопической твердости определяется высотой отскакивания, измеряемого произвольной шкалой.

Твердость при резании. Для определения твердости металла при резании высверливают отверстие стандартной глубины, применяя стандартное сверло, работающее с определенной скоростью под определенным давлением. Число необходимых оборотов является мерой твердости при резании, которая в свою очередь указывает способность материала подвергаться механической обработке.

Твердость при истирании (абразивная). Испытание для определения сопротивления материала истиранию может быть произведено при помощи шлифовки соответствующим материалом, установленным для этого способом. Потеря веса образца является показателем абразивной твердости поверхности металла.

Сопротивление сжатию. Сопротивление сжатию определяется как наибольшее напряжение сжатия, которое выдерживает металл без образования трещин. Ковкие металлы не обладают «сопротивлением сжатию», они просто уменьшают свой осевой размер и увеличивают свое поперечное сечение. В действительности, за исключением таких хрупких сплавов, как чугун, испытания на сжатие производятся редко. Соответственно временному сопротивлению и сопротивлению сжатию существует



Фиг. 73. Прибор для определения твердости по Роквеллу

еще сопротивление сдвигу, сопротивление изгибу и сопротивление скручиванию. Эти виды сопротивления важны в некоторых специальных случаях, когда бывает необходимо установить пригодность металла или сплава для некоторых специальных целей.

Другие механические испытания. Для измерения некоторых специальных свойств металлов и сплавов разработано много других испытаний. Примером одного из таких испытаний является испытание на изгиб, при котором образец сгибается в холодном состоянии в зажимах до появления трещины на стороне, подвергающейся растяжению. Угол изгиба является измеряемой ве-

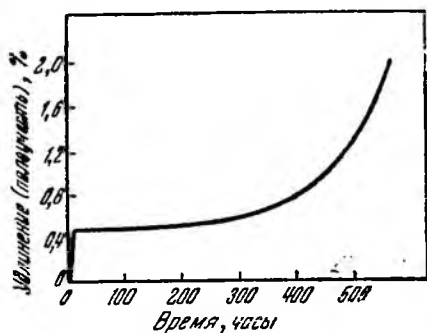
личиной. Другое испытание определяет пригодность листа для глубокой вытяжки. Образец металла штампуется вталкиванием его в штамп при помощи плунжера, причем глубина понижения, при котором появляется первая трещина, является мерой указанного свойства, определяющую соответствующую пригодность листа.

Ползучесть. До сих пор рассматривалось два типа деформации: пластическая деформация, или скольжение, и временная деформация, или упругая деформация. Ползучесть в металлах и сплавах не может быть отнесена ни к одному из названных типов деформаций, так как она вызывает постоянную деформацию, и все же, повидимому, не является результатом скольжения, как мы его понимаем. Все физические испытания, описанные нами, представляют собой быстро выполняемые испытания. Важность фактора времени при действии деформирующей силы нами никогда не упоминалась.

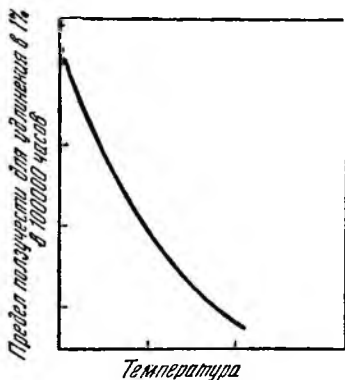
Свойство твердых тел сопротивляться всякому изменению формы называется жесткостью. Все кристаллические вещества обладают известной степенью жесткости в силу способности атомов и молекул сохранять свое положение в кристаллической решетке. Однако элементы кристаллической решетки постоянно находятся в состоянии колебаний и средняя величина этого отклонения увеличивается с повышением температуры. По мере того, как атомы или молекулы поглощают все большее и большее количество энергии, вероятность сохранения ими определенного положения уменьшается с повышением температуры, и в результате этого имеет место потеря жесткости кристалла. Все металлы и сплавы становятся совершенно мягкими при температурах немного ниже температуры плавления, в связи с ослабляющим влиянием температуры на атомные связи в кристаллической решетке. Сопротивление разрыву и предел упругости уменьшаются с повышением температуры, что является главной причиной того, почему механическая обработка металлов обычно производится при высокой температуре.

Ползучесть является постоянной деформацией, вызываемой сравнительно небольшой устойчивой силой, действующей в течение долгого периода времени, причем напряжение настолько мало, что оно не вызвало бы заметной пластической деформации, если бы действовало в течение короткого времени. Большинство металлов при комнатной температуре не обнаруживает ползучести. Наибольшего внимания в этом отношении требуют металлы, находящиеся под постоянной нагрузкой при высокой температуре. Общий размер пластической деформации, вызываемой ползучестью, зависит от трех факторов: величины напряжения, времени, в течение которого сила действует, и температуры данного предмета (свинец, олово и цинк обнаруживают заметную ползучесть при комнатной температуре).

Определение размера ползучести производится способом, сходным с испытанием на разрыв. Образец подвергается в течение долгого времени непрерывному растягиванию, и удлинение образца измеряется через определенные интервалы (фиг. 74). Предел ползучести, или максимальное напряжение, при котором ползучесть не представляет еще опасности, является, конечно, произвольной величиной и зависит от цели, для которой металл предназначен. Для железа и стали предел ползучести обычно определяется как постоянное напряжение, которое вызывает ползучесть (удлинение) в 1% за 100 000 часов. Быстрое



Фиг. 74. Одна из ряда кривых, применяемых при определении предела ползучести



Фиг. 75. Изменение предела текучести в зависимости от температуры

уменьшение предела ползучести с повышением температуры (фиг. 75) — факт значительной важности. Вероятно, наибольшим препятствием к дальнейшему развитию тепловых двигателей является то, что наиболее производительные двигатели работают при более высоких температурах, а среди известных металлов и сплавов нет ни одного, который обладал бы достаточной прочностью при высоких температурах, чтобы сделать возможным их конструирование.

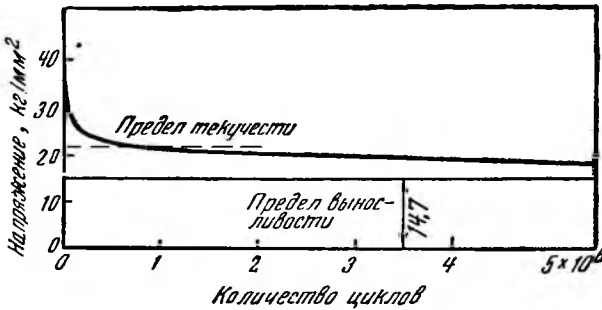
Остается упомянуть о важном и основном различии между скольжением и ползучестью. Скольжение является непрерывным процессом, который до известной степени прекращается сам. Металл может быть деформирован скольжением под действием данного напряжения и обычно упрочняется за счет наклепа до такой степени, что дальнейшая деформация не имеет места, если не происходит увеличения деформирующей силы. С другой стороны, ползучесть отличается от скольжения тем, что она не оказывает влияния на повышение твердости. Если наступает ползучесть металла, то она продолжается (обычно скорость ползучести увеличивается со временем, см. фиг. 74), пока продол-

жается действие силы, и именно это продолжительное влияние делает ползучесть такой опасной.

«Усталость» или прогрессирующий излом. Машинные и конструктивные части обычно конструируются таким образом, что максимальная нагрузка в любом сечении никогда не достигает предела упругости материала, поэтому деталь никогда не подвергается пластической деформации и теоретически никогда не должна портиться при работе. Однако в течение долгого времени было известно, что металлические части, такие как валы, оси, пружины и штоки поршней, подвергающиеся повторным напряжениям, нередко терпят аварии, хотя максимальное напряжение части никогда не достигает предела упругости металла. Подобная авария характеризуется отсутствием пластической деформации, и даже излом пластичного материала напоминает излом хрупкого вещества. Раньше предполагали, что вибрация и повторные напряжения вызывают перемещение металлических атомов. Говорили, что металл «кристаллизовался», становился «усталым» и не мог больше выдерживать нагрузки. Термин «авария вследствие усталости» продолжает применяться, хотя в настоящее время известно, что это явление не есть следствие кристаллизации или какой-либо усталости или слабости массы металла. Авария в результате усталости вызвана образованием небольшой местной трещинки, которая распространяется под влиянием повторных напряжений до тех пор, пока не станет достаточно большой, чтобы вызвать аварию данной детали. Почему именно действие повторных напряжений вызывает увеличение размера небольшой трещины, остается неизвестным, но точно установлен факт, что авария в результате усталости всегда вызывается прогрессирующим изломом.

Обычные вычисления указывают общее напряжение данной детали, при этом допускают, что напряжение распределяется равномерно и напряжение в любой точке детали такое же, как в других точках. Если бы такое предположение было во всех случаях справедливо, не происходили бы аварии в результате усталости. Известно, что определенные структурные неоднородности в металлах вызывают концентрацию напряжения, так что напряжение в какой-либо точке может быть в несколько раз больше напряжения сечения. Шлаковые включения, следы от обработки инструментом, острые углы на шпоночных пазах или утолщения, заклепочные отверстия и пр. являются типичными «возбудителями напряжения», и начало излома можно проследить на подобных пороках на куске металла или в нем. Участок, в котором концентрируются напряжения, настолько мал, что увеличенное напряжение при постоянной нагрузке оказывает очень мало влияния; однако повторные напряжения могут дать начало излому в одной или нескольких точках и распространиться на все сечение.

Для того чтобы определить предел выносливости образца, его помещают в испытательную машину, где он подвергается повторным напряжениям до разрушения. Полный период приложения и снятия нагрузки называется циклом, и часто до аварии образец подвергается нескольким миллионам циклов. Машина может быть сконструирована для вызывания напряжений разрыва, сжатия, среза, кручения. Если определять несколько различных напряжений и полученные результаты представить в зависимости от числа перемен направлений движения, необходимого для образования излома (фиг. 76), то можно установить,



Фиг. 76. Диаграмма испытания для определения предела выносливости

что кривая приближается асимптотически к определенному минимальному напряжению, ниже которого металл не подвергается аварии после любого числа изменений направлений движения. Это минимальное напряжение является пределом выносливости. Часто предел выносливости

определяется как максимум напряжения, которое допускает сто миллионов (10^8) перемен направления движения без аварии.

Повидимому, предел выносливости более близко соответствует сопротивлению разрыва металла, чем какому-либо другому его свойству. Отношение предела выносливости к сопротивлению разрыву называется отношением выносливости. Для большинства сталей отношение выносливости равно приблизительно 50 %, для чугуна 33 %, а для цветных металлов оно может понизиться до 25 %. Необходимо помнить, что предел выносливости понижается в результате присутствия острых углов, резких изменений поперечного сечения и т. п., так что предел выносливости, определенный на образцах равномерного поперечного сечения, может быть неприменим к готовым машинным частям того же материала. Предел выносливости большинства металлов и сплавов значительно понижается, если металл соприкасается с жидкостью, вызывающей коррозию, так как разъедания, вызываемые коррозией, служат начальными точками трещин усталости.

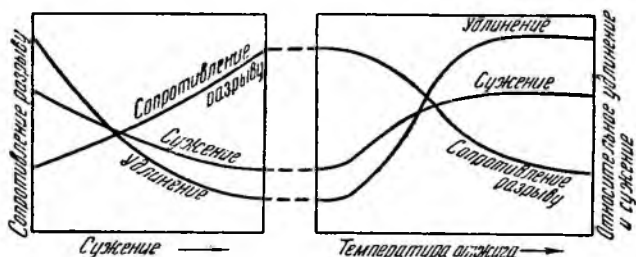
На фиг. 77 приведена фотография трещины усталости на листе котельного железа.

Влияние холодной обработки и отжига на механические свойства. Общее влияние холодной обработки хорошо иллю-



Фиг. 77. Трещина усталости на листе котельного железа (не травлено). Начало трещины у отверстия А. $\times 35$

стрируется при помощи повторного сгибания мягкого металла, например, куска медной или железной проволоки. По мере того как сгибание продолжается, проволока становится твердой в месте сгиба и наконец ломается. Холодная обработка увеличивает сопротивление разрыву проволоки и в то же время делает ее менее тягучей (более хрупкой). На фиг. 78 показано общее влияние холодной обработки и отжига. Следует заметить, что сопротивление разрыву увеличивается, а тягучесть, измеряемая сужением (уменьшением поперечного сечения) и удлинением, уменьшается. Применение термина «сужение» в двух местах фиг. 78



Фиг. 78. Влияние холодной обработки и отжига на прочность и текучесть металла

может повести к недоразумению, поэтому следует иметь в виду, что «сужение» на горизонтальной координате левой части диаграммы относится к уменьшению толщины листа и является мерой деформации, произведенной холодной обработкой; «сужение», нанесенное вертикально, относится к уменьшению площади поперечного сечения при испытании на разрыв и является мерой тягучести испытываемого образца.

Отжиг (нагревание с последующим медленным охлаждением) устраняет влияние холодной обработки; правая часть диаграммы иллюстрирует это. Холодная обработка и отжиг влияют на предел упругости и твердость по Бринелю точно так же, как они влияют на сопротивление разрыву. Медь холодного проката, например, обнаруживает упругие свойства, в то время как отожженная почти совсем не упруга. Сталь, применяемая для изготовления часовых пружин — холоднотянутая, потому что холодная прокатка повышает предел упругости и тем увеличивает упругость.

3. Термические свойства

Термические свойства металлов характеризуют их способность сохранять и проводить тепло, влияющие на фазовые превращения и на другие физические свойства. Теплота является энергией теплового движения и измеряется в калориях.

Теплопроводность. Теплопроводность металла или сплава является определенной величиной, характерной для данного металла. Она измеряет скорость, с которой тепло проходит через металл. Предположим, что мы имеем слой материала с плоскими параллельными поверхностями (фиг. 79), причем одна поверхность находится при температуре T_1 , а другая — при T_2 . Если площадь пластинки равна A см², а ее толщина равна l см, то число калорий тепла q , протекающее через пластинку в t сек., составляет:

$$q = K_1 A t \frac{(T_1 - T_2)}{l},$$

где константа пропорциональности K_1 является теплопроводностью материала и выражает¹ количество теплоты (в кал.), которое проходит в единицу времени (в сек.) через кубическую единицу (в см³) материала, противоположные стороны которого разнятся по температуре на единицу.

Тепловое сопротивление является величиной, обратной теплопроводности, и если тепловое сопротивление обозначить через r , уравнение принимает вид:

$$q = \left(\frac{1}{r}\right) A t \frac{(T_1 - T_2)}{l}. \quad (1)$$

Выражение $\frac{(T_1 - T_2)}{l}$ является температурным градиентом,

или числом градусов ($^{\circ}\text{C}$) падения температуры на 1 см толщины и может быть обозначено через g . Переписывая уравнение (1), имеем:

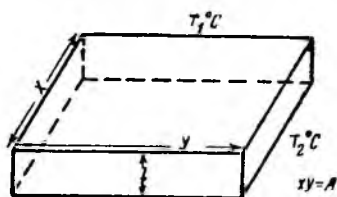
$$\frac{q}{t} = \frac{A g}{r}, \quad (2)$$

где q/t является скоростью перехода энергии или мощностью. Если $q/t = w$, где w является мощностью, измеряемой в ваттах, то

$$w = \frac{A g}{r}, \quad (3)$$

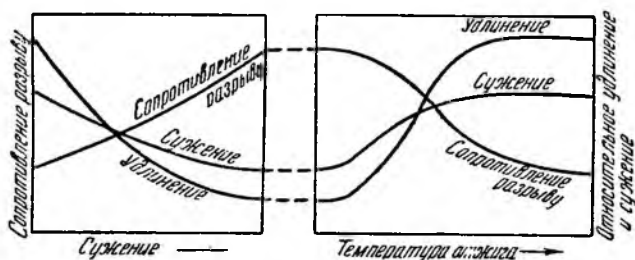
и тепловое сопротивление является тем сопротивлением, которое позволяет одному ватту проходить через единицу площади при тепловом градиенте, равном единице. Эта единица для r является

¹ В английской системе мер часто дается другая величина для теплопроводности, которую мы обозначим как k_2 ; k_2 измеряется в британских тепловых единицах на 1 кв. фут в час на 1 дюйм толщины в градусах Фаренгейта.



Фиг. 79.

стрируется при помощи повторного сгибания мягкого металла, например, куска медной или железной проволоки. По мере того как сгибание продолжается, проволока становится твердой в месте сгиба и наконец ломается. Холодная обработка увеличивает сопротивление разрыву проволоки и в то же время делает ее менее тягучей (более хрупкой). На фиг. 78 показано общее влияние холодной обработки и отжига. Следует заметить, что сопротивление разрыву увеличивается, а тягучесть, измеряемая сужением (уменьшением поперечного сечения) и удлинением, уменьшается. Применение термина «сужение» в двух местах фиг. 78



Фиг. 78. Влияние холодной обработки и отжига на прочность и текучесть металла

может повести к недоразумению, поэтому следует иметь в виду, что «сужение» на горизонтальной координате левой части диаграммы относится к уменьшению толщины листа и является мерой деформации, произведенной холодной обработкой; «сужение», нанесенное вертикально, относится к уменьшению площади поперечного сечения при испытании на разрыв и является мерой тягучести испытываемого образца.

Отжиг (нагревание с последующим медленным охлаждением) устраняет влияние холодной обработки; правая часть диаграммы иллюстрирует это. Холодная обработка и отжиг влияют на предел упругости и твердость по Бринелю точно так же, как они влияют на сопротивление разрыву. Медь холодного проката, например, обнаруживает упругие свойства, в то время как отожженная почти совсем не упруга. Сталь, применяемая для изготовления часовых пружин — холоднотянутая, потому что холодная прокатка повышает предел упругости и тем увеличивает упругость.

3. Термические свойства

Термические свойства металлов характеризуют их способность сохранять и проводить тепло, влияющие на фазовые превращения и на другие физические свойства. Теплота является энергией теплового движения и измеряется в калориях.

Теплопроводность. Теплопроводность металла или сплава является определенной величиной, характерной для данного металла. Она измеряет скорость, с которой тепло проходит через металл. Предположим, что мы имеем слой материала с плоскими параллельными поверхностями (фиг. 79), причем одна поверхность находится при температуре T_1 , а другая — при T_2 . Если площадь пластинки равна A см², а ее толщина равна l см, то число калорий тепла q , протекающее через пластинку в t сек., составляет:

$$q = K_1 A t \frac{(T_1 - T_2)}{l},$$

где константа пропорциональности K_1 является теплопроводностью материала и выражает¹ количество теплоты (в кал.), которое проходит в единицу времени (в сек.) через кубическую единицу (в см³) материала, противоположные стороны которого разнятся по температуре на единицу.

Тепловое сопротивление является величиной, обратной теплопроводности, и если тепловое сопротивление обозначить через r , уравнение принимает вид:

$$q = \left(\frac{1}{r} \right) A t \frac{(T_1 - T_2)}{l}. \quad (1)$$

Выражение $\frac{(T_1 - T_2)}{l}$ является тепловым градиентом,

или числом градусов (°C) падения температуры на 1 см толщины и может быть обозначено через g . Переписывая уравнение (1), имеем:

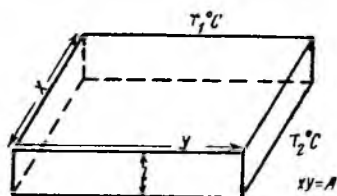
$$\frac{q}{t} = \frac{A g}{r}, \quad (2)$$

где q/t является скоростью перехода энергии или мощностью. Если $q/t = w$, где w является мощностью, измеряемой в ваттах, то

$$w = \frac{A g}{r}, \quad (3)$$

и тепловое сопротивление является тем сопротивлением, которое позволяет одному ватту проходить через единицу площади при тепловом градиенте, равном единице. Эта единица для r является

¹ В английской системе мер часто дается другая величина для теплопроводности, которую мы обозначим как k_2 ; k_2 измеряется в британских тепловых единицах на 1 кв. фут в час на 1 дюйм толщины в градусах Фаренгейта.



Фиг. 79.

ся тепловым омом. Термин «тепловой ом» введен по аналогии с единицей электрического сопротивления, и его применение становится все более общим, так как он удобнее, чем единицы теплопроводности K_1 и K_2 . Если A и l измеряются в см g является тепловым омом на $см^3$. Тепловой ом на $1 см^3$ в 2,54 раза больше теплового ома на 1 куб. дюйм. Если величина w в ваттах получена из уравнения (3), то она может быть превращена в обычные тепловые единицы при помощи соотношения: $1 \text{ ватт} = 0,239 \text{ кал/сек}$.

Большинство металлов и сплавов имеют высокую теплопроводность (низкое сопротивление) и при соприкосновении производят ощущение холода, так как они вследствие теплопроводности быстро поглощают тепло человеческого тела. Недавние исследования указывают, повидимому, на то, что значительную роль в передаче тепла играют свободные электроны металла. Это объясняет тот факт, что: 1) металлы являются лучшими проводниками тепла, чем те вещества, которые не имеют свободных электронов (теплоизоляторы), и 2) те металлы, которые являются лучшими проводниками электричества, обычно обнаруживают наивысшую теплопроводность.

Теплопроводность металлов и сплавов иногда изменяется в зависимости от температуры, но нет определенного правила, управляющего этими изменениями. Для большинства металлов и сплавов теплопроводность при высокой температуре понижается, а для большинства твердых неметаллов — повышается. В табл. 3 приведены величины K_1 при обычных температурах для некоторых распространенных металлов. Следует заметить, что теплопроводность алюминия в 5 раз больше теплопроводности чугуна. Это является одной из главных причин для применения алюминиевых сплавов вместо чугуна при изготовлении головок цилиндров и поршней двигателей внутреннего сгорания.

Таблица 3

Теплопроводность некоторых материалов

Наименование	кал/см. сек. °C	Наименование	кал/см. сек. °C
Серебро	1,006	Сталь	0,113
Углерод	1,000	Чугун	0,109
Алюминий	0,504	Свинец	0,083
Никель	0,142		

Тепловое расширение. Сообщение тепла ведет к увеличению среднего атомного объема атомов жидкости или твердого вещества. В кристалле расстояние между атомами в решетке увеличивается по мере того, как увеличивается амплитуда теплового колебания. Внешнее влияние сообщения тепла телу выражается

в расширении (или сжатии при охлаждении). Если тело при 0° имеет длину l_0 , его длина при любой температуре будет:

$$l = l_0 (1 + \alpha t), \quad (4)$$

где α — коэффициент линейного расширения материала. Если коэффициент не постоянный, α в уравнении (4) должно представлять среднее значение коэффициента между 0° и t° . Для больших интервалов температуры должна применяться более точная формула, а именно:

$$l = l_0 (1 + at + bt^2 + ct^3). \quad (5)$$

Для большинства вопросов следует принимать во внимание только первую константу, и для первого приближения a идентично α .

Объемное расширение тела выражается следующим образом:

$$V = V_0 (1 + \beta), \quad (6)$$

где $\beta = 3\alpha$.

Иными словами, в первом приближении коэффициент объемного расширения данного вещества в три раза больше коэффициента линейного расширения.

В табл. 4 дано несколько величин α для некоторых металлов и сплавов. Первые четыре константы для меди в интервале $100-400^\circ$ составляют:

$$\begin{array}{ll} a = 16,2 \times 10^{-6} & c = -20 \times 10^{-10} \\ b = 4,5 \times 10^{-9} & d = 23 \times 10^{-15} \end{array}$$

Таблица 4

Коэффициенты линейного расширения

Металл	α	Металл	α
Инвар	$0,25 \times 10^{-6}$	Алюминий . . .	25×10^{-6}
Никель	$10,00 \times 10^{-6}$	Магний	26×10^{-6}
Сталь	$13,00 \times 10^{-6}$	Свинец	27×10^{-6}
Серебро	$17,00 \times 10^{-6}$	Ртуть	41×10^{-6}

Инвар, содержащий 36,1% Ni и 63,9% Fe, широко применяется для измерительных лент, маятников и т. п. из-за его небольшого коэффициента теплового расширения.

Плавкость и летучесть. Теплота плавления вещества — это число калорий тепла, требуемых для превращения 1 г вещества из твердого состояния при температуре плавления в жидкое состояние при той же температуре. Для обычных металлов теплота плавления может быть вычислена на основании следующей приближенной формулы:

$$Т.П. = 2,4 \frac{T}{W}, \quad (7)$$

где $T.П.$ — теплота плавления;

T — абсолютная температура плавления;

W — атомный вес.

Температурой кипения называется температура, при которой давление пара жидкости равно общему давлению газа над ней. Нормальной температурой кипения является температура кипения при 760 мм внешнего давления.

Теплота парообразования — это число калорий, необходимых для превращения 1 г жидкого вещества при температуре кипения в пар той же температуры. Теплота парообразования металла может быть приблизительно вычислена на основании правила Траутона:

$$\frac{WL_v}{T} = 17 + 0,011T, \quad (8)$$

где W — атомный вес;

L_v — теплота парообразования;

T — абсолютная температура кипения.

Теплота превращения есть число калорий, поглощаемых или выделяемых, когда 1 г вещества подвергается аллотропическому превращению.

Удельная теплота (теплоемкость). Удельной теплотой или теплоемкостью металла называется число калорий, необходимых для нагревания 1 г металла на 1° без фазового превращения.

Теплоемкость C обычно изменяется с температурой и выражается следующей формулой:

$$C = a + bt \quad (9)$$

или более точно:

$$C = a + bt + ct^2. \quad (10)$$

Постоянные a , b , c и т. д. зависят от природы материала. Обычно a представляет удельную теплоту при 0°; t — температура в градусах (Цельсия). Удельная теплота при температурах, близких к комнатной, почти постоянна, и, если нет точных указаний, удельная теплота металлов может быть приблизительно вычислена на основании формулы Дюлонга и Пти:

$$C = \frac{6,4}{W}, \quad (11)$$

где W — атомный вес.

Общее количество тепла в теле при t° (при условии, что между 0° и t° не происходило изменения фаз) получается умно-

жением массы в граммах на температуру и на среднюю теплоемкость между 0° и t° . При пользовании табличными данными необходимо обращать особое внимание, представляют ли приведенные величины действительные теплоемкости, или среднюю теплоемкость. Средняя теплоемкость между 0° и t° находится на основании обычного правила для вычисления средней величины в отношении t . Если $a + bt$ представляет действительную теплоемкость при t° , то средняя теплоемкость между 0° и t° выражается следующим образом:

$$C_m = \frac{a + (a + bt)}{2} = a + \frac{1}{2} bt. \quad (12)$$

Если выражение действительной теплоемкости содержит больше двух членов, мы должны пользоваться более общей формулой, а именно:

$$C_{m(0-t)} = \frac{\int_0^t (a + bt + ct_2 + \dots) dt}{\int_0^t dt} = \frac{at + \frac{bt^2}{2} + \frac{ct^3}{3} + \dots}{t}$$

$$C_{m(0-t)} = a + \frac{bt}{2} + \frac{ct^2}{3} + \frac{dt^3}{4} + \dots \quad (13)$$

Конечно, если теплоемкость постоянна, то постоянны и действительная и средняя теплоемкость.

Теплосодержание тела при температуре t° определяется как общее количество тепла, необходимого для нагревания тела до некоторой температуры t° от комнатной температуры. «Комнатная температура» обыкновенно бывает от 18 до 20° , но для обычных вычислений может быть принята температура 0° , так как ошибка от этого не велика, а работа упрощается. Значение термина «теплосодержание» легче всего разъяснить на следующем примере:

Пример. Вычислим теплосодержание 4 кг Си при 2000° .

Решение:

$$C_{m(0-t)} = 0,092 + 0,0000125t.$$

Теплоемкость жидкости $0,112$.

Теплота плавления $41,8$ кал/г.

Температура плавления 1083° .

$$\begin{aligned} \text{Теплота } (0^\circ - 1083^\circ) &= 4000 (0,092 + 0,0000125 \cdot 1083) \cdot 1083 = \\ &= 4000 (0,1055) \cdot 1083 = 457\,000 \text{ кал.} \end{aligned}$$

$$\text{Теплота плавления } 4 \text{ кг Си} = 4000 \cdot 41,3 = 167\,200 \text{ кал.}$$

$$\text{Теплота } (1083^\circ - 2000^\circ) = 4000 \cdot 0,112 \cdot 918 = 410\,800.$$

Всего калорий $1\,035\,000$.

Отсюда теплосодержание 4 кг Си при 2000° равно $1\,035\,000$ г-кал (кал), или 1035 кг-кал (кал).

4. Разные свойства

Электропроводность и электросопротивление. Единицей удельного электросопротивления является ом (Ω), который равен сопротивлению единицы объема при прохождении тока в 1 ампер (А) и при напряжении в 1 вольт (V). Цифровое значение электропроводности равно обратному значению удельного электросопротивления, и единица электропроводности является обратным омом (обозначается Ω^{-1}).

Электрический ток является потоком свободных электронов, движущихся под действием напряжения. Движение, или средний свободный путь любого электрона определяется числом препятствий на его пути, и в кристалле такими препятствиями являются атомы, вибрирующие в углах решетки. По мере усиления термической вибрации увеличивается воздействие со стороны атомов, и, как результат этого, электросопротивление любого твердого металла быстро увеличивается с повышением температуры. С другой стороны, при исключительно низких температурах некоторые металлы обнаруживают «сверхпроводимость», т. е. их электросопротивление практически становится равным нулю. В некоторых неметаллических проводниках первого рода (магнетит, бор, углерод и кремний) электросопротивление понижается с повышением температуры, в этих случаях термическое движение как бы освобождает больше свободных электронов для переноса электрического тока. Такое увеличение числа электронов сводит на нет сопротивление, вызываемое усилением движения атомов. Сопротивление всех проводников второго рода, или электролитов, также уменьшается с повышением температуры, но по совершенно другим причинам.

Изменение электросопротивления с температурой почти прямолинейно при обыкновенных температурах. Теплопроводность и электропроводность связаны одна с другой, как мы указывали выше. Лучшие проводники электричества оказываются наилучшими проводниками тепла. Соотношение между электро- и теплопроводностью определяется законом Видемана-Франца:

$$\frac{k}{\lambda} = aT, \quad (14)$$

где k — теплопроводность;

λ — электропроводность;

T — абсолютная температура;

a — коэффициент пропорциональности.

Закон этот полностью охватывает большинство металлов в условиях ограниченных температурных пределов. Следует заме-

тить, что если теплопроводность в данном пределе температуры приблизительно постоянна, мы можем написать, что:

$$\rho = AT \left(A = \frac{a}{k} \right),$$

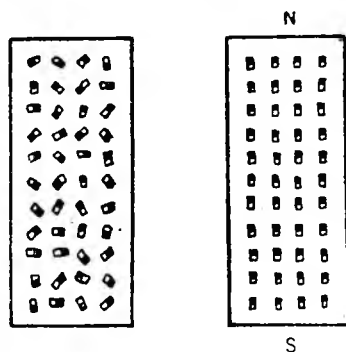
где ρ — удельное электросопротивление, равное $\frac{1}{\lambda}$; следовательно, удельное сопротивление изменяется линейно вместе с температурой.

Любая обработка, связанная с нарушением внутренней структуры металла, увеличивает его электросопротивление. Холодная обработка увеличивает сопротивление, а отжиг и отпуск возвращают первоначальную проводимость.

Магнетизм. Железо, кобальт и никель являются тремя металлами, обнаруживающими резко выраженные магнитные свойства. Они называются ферромагнитными. Все вещества, магнитная чувствительность которых выше, чем у воздуха, называются парамагнитными. Остальные вещества являются диамагнитными. Железо, кобальт и никель парамагнитны, но их магнитные свойства более резко выражены, чем в других парамагнитных веществах, и они выделяются при классификации. Сплавы, содержащие эти металлы, могут быть магнитными и могут ими не быть (высоконикелевые «аустенитовые» стали не магнитны). Сплавы Хейслера являются примерами магнитных сплавов, которые не содержат ни одного из трех ферромагнитных компонентов.

Все эти три металла теряют свой ферромагнетизм при высоких температурах (железо при 769° , кобальт при 1100° и никель при 350°) вследствие аллотропических превращений. Большинство химических соединений, содержащих эти металлы, не магнитны. Важными исключениями являются соединения железа: FeO , Fe_3O_4 , Fe_3P , FeS и Fe_3C .

Объясняя поведение магнитов, принимают, что каждый атом железа (для изготовления постоянных и временных магнитов применяются исключительно железо и сталь) является как бы миниатюрным магнитом. Обычно они ориентированы в стержне в беспорядке, так что стержень в целом не обладает магнитными свойствами, но под влиянием магнитного поля эти маленькие магниты располагаются в одном направлении. В результате стержень делается магнитом (фиг. 80). В железе и в мягкой стали эти



Фиг. 80. Намагничивание железного стержня

атомы теряют свою ориентацию, как только намагничивающее поле удаляется. Для изготовления постоянного магнита должна применяться закаленная легированная сталь, и здесь проявляется определенная сила, которая удерживает атомы α -железа в занятом ими под влиянием магнитного поля положении. В постоянных магнитах должен присутствовать также другой компонент, помимо α -железа (обычно твердый раствор γ -железа или один из продуктов его распада). Если сталь состоит полностью из γ -раствора (аустенита), она не будет обладать ферромагнетизмом.

Диффузия. При рассмотрении атомной структуры металлов было упомянуто, что диффузия твердых веществ, жидкостей и газов является результатом тепловой энергии атомов и молекул. Высокая температура всегда стимулирует диффузию. Диффузия играет важную роль в следующих технических процессах.

Горячее цинкование, лужение и тому подобные операции зависят от диффузии жидкого металла в твердый. Обратная операция, или диффузия твердого вещества в жидкость, имеет важное значение при легировании, когда твердый металл должен быть растворен в жидком металле или сплаве. Внутренняя диффузия между двумя твердыми металлами является основой большинства операций сварки давлением. Диффузия газа в твердый металл важна в техническом отношении в таких процессах, как азотирование стали — аммиак диффундирует в твердый металл, реагируя с образованием исключительно твердых нитридов железа; скорость диффузии определяет глубину слоя.

Поглощение газов. Многие металлы обладают свойством поглощать или конденсировать на своих поверхностях значительные количества газа. Тонкоизмельченная платина адсорбирует большие объемы кислорода или аммиака. Для металлургов большой интерес, однако, представляет тот факт, что расплавленные металлы и сплавы растворяют газы (особенно кислород и азот), так же, как вода. Растворимость газов — больше в холодной воде, чем в горячей, а в жидких металлах наблюдается обратное явление. При охлаждении металлических жидкостей и кристаллизации их растворимость газов понижается, и в толще металла образуется большое количество газовых пузырьков, которые являются причиной слабой и пористой структуры. Растворенный кислород может соединиться с железом в сталях, и образующиеся окислы оказывают вредное влияние на прочность сплава.

Газы удаляются из расплавленных металлов оставлением жидкости в изложницах (формах) до тех пор, пока большая часть газов не поднимется на поверхность. Для дегазации часто применяется металлический алюминий. Он соединяется с кислородом и азотом, и образующиеся в результате этого окислы и нитриды поднимаются на поверхность расплавленного металла.

5. Свойства, зависящие от структуры

Большинство «металлов», применяемых в технике и искусстве, является сплавами, но не чистыми металлами. Химически чистые металлы редки и встречаются только в лабораториях. Причина всеобщего применения сплавов та, что сплавы обладают свойствами, отличающимися от свойств составляющих их металлов, при изготовлении сплавов можно добиться усиления некоторых желаемых свойств, или «создать» сплав согласно спецификации. Сотни различных сплавов применяются из-за характерных качеств, которыми не обладают чистые металлы. Часто свойства сплавов вызывают удивление, например, никель, будучи сплавлен с более мягким металлом (с медью), дает сплав, который тверже и прочнее никеля.

В этом разделе сопоставляются свойства простых двойных сплавов со свойствами составляющих их металлов. Но прежде чем перейти к обсуждению вопросов о свойствах сплавов, кратко суммируем важные факты об их компонентах, так как существуют свойства отдельных зерен, которые определяют свойства всего сплава.

Мы видели, что двойные сплавы распадаются на определенные типы, и для наших целей достаточно дать следующую ориентировочную классификацию.

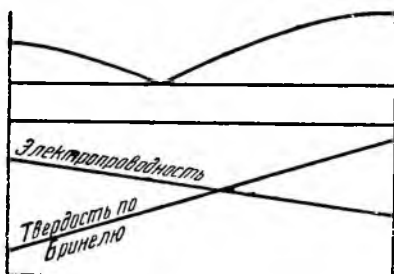
Группа I. Эвтектические сплавы. Металлы полностью не растворимы в твердом состоянии, и любой сплав этой группы состоит из механической смеси двух чистых металлов. Любой сплав того или иного металла находится в своей собственной пространственной решетке, т. е. здесь нет растворимости в твердом состоянии.

Группа II. Непрерывный ряд твердых растворов. Два металла образуют ряд твердых растворов. В любом нормальном сплаве (где нет дендритов) присутствует только один тип зерен, и их кристаллическая форма идентична с кристаллической формой любого составляющего металла, но параметры решетки твердых растворов лежат между параметрами решеток компонентов сплава. В нормальной кристаллической решетке этих сплавов нет однородных атомов, так как всегда присутствуют посторонние атомы. Как результат этого, параметр кристаллической решетки твердых растворов всегда подвергается известному изменению, так как он должен содействовать расположению атомов, которые слишком велики или слишком малы для нормальной решетки чистого металла. Максимальное изменение происходит в сплаве, содержащем 50 атомных процентов каждого из составляющих.

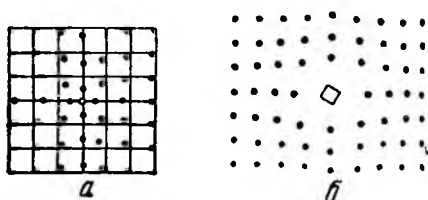
Группа III. Сплавы с ограниченной возможной растворимостью компонентов. Два металла частично растворимы в твердом состоянии. Сплавы этого ряда могут со-

стоять полностью из твердого раствора одного или другого или из механической смеси обоих насыщенных растворов. Один твердый металл не растворяет неограниченное количество другого и предел растворимости в твердом состоянии соответствует максимально возможному искажению пространственной решетки растворителя.

Группа IV. Сплавы, содержащие соединения. Интерметаллические соединения лучше всего рассматривать как самостоятельные компоненты, которые сплавлены с другими металлами (или другими соединениями), как мы видели в главе III. Интерметаллические соединения получают вследствие образования сложной кристаллической структуры. Они тверды и хруп-



Фиг. 81. Изменение твердости и электропроводности эвтектических сплавов в зависимости от состава



Фиг. 82. Деформация пространственной кристаллической решетки металла:

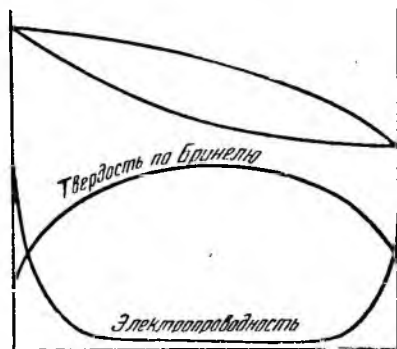
а — в результате присутствия постороннего атома; б — в результате присутствия невидимой в микроскоп частицы

ки и обладают низкой электропроводностью. Эти свойства являются естественным результатом сложной кристаллической структуры. Интерметаллические соединения могут сплаиваться с прилегающими металлами или с соединениями, образуя сплавы групп I, II или III.

Твердость. Твердость по Бринеллю является мерой сопротивления металла или сплава пластической деформации, и все, что далее говорится о зависимости твердости от структуры, относится и к сопротивлению разрыву. Влияние холодной обработки и отжига таково, что если твердость и увеличивается, то за счет пластичности. То же самое справедливо для легирования — увеличение твердости обычно сопровождается уменьшением пластичности сплава.

Группа I. Так как эти сплавы состоят из механической смеси, следует ожидать, что твердость любого сплава является средней величиной твердости двух составляющих металлов. При построении зависимости твердости от состава (фиг. 81) установлено прямолинейное соотношение. Иногда сопротивление разрыву бывает максимальным в точке эвтектики вследствие мелкозернистости структуры эвтектического сплава.

Группа II. Твердость и сопротивление разрыву зависят от сопротивления скольжению, оказываемого составляющими зернами металла или сплава. В твердом растворе кристаллическая решетка в известной степени деформирована. «Плоскости скольжения» представляют собой изогнутые, а не плоские поверхности, и в результате этого скольжение происходит в твердом растворе с меньшей легкостью, чем в нормальных кристаллах растворяющего металла. Не существует двух металлов, обладающих кристаллической структурой, в точности одинаковой по форме и размерам. Каждый вид атома имеет «нормальный атомный объем», который он «занимает» в нормальной решетке; когда же атом попадает в инородную решетку, он всегда оказывается слишком велик или слишком мал для предоставленного ему места. Влияние этого сказывается в деформации решетки, как это показано схематически на фиг. 82. В действительности, конечно, причина заключается не в том, что атом слишком велик или слишком мал, а в том, что силовое поле постороннего атома оказывается не таким, как силовое поле соседних атомов, в результате чего он притягивает или отталкивает их с большей силой, чем однородный атом.



Фиг. 83. Изменение твердости и электропроводности сплавов II группы (твердых растворов) в зависимости от состава

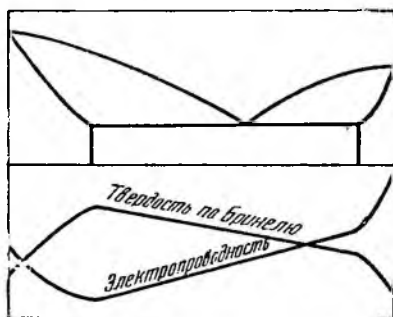
Во всяком случае, как бы мы ни объясняли действительный механизм, остается в силе тот факт, что кристаллическая решетка твердого раствора обнаруживает значительную деформацию, а в результате этого скольжение затруднено и прочность повышается. Когда никелю сообщают твердость прибавлением меди, то происходящее увеличение твердости не является результатом какой-либо внутренней твердости атомов никеля или меди, а является следствием того, что атомы растворенной меди деформируют плоскости скольжения кристаллической решетки никеля и увеличивают сопротивление скольжению.

На фиг. 83 показано соотношение между твердостью и составом сплавов группы II. Следует заметить, что максимальная твердость соответствует составу в 50 атомных процентов каждого металла. Этого и следует ожидать на основании данного объяснения, так как кристаллическая решетка данного сплава обнаруживает максимальную деформацию.

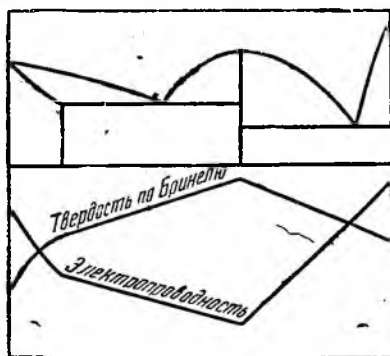
Группа III. Отношение твердости к составу сплавов группы III показано на фиг. 84. В областях растворимости в твердом

состоянии твердость быстро увеличивается до предела растворимости. Между двумя точками максимальной растворимости твердость изменяется по прямой линии, как этого можно было ожидать, так как сплавы в этой области представляют собой механические смеси двух насыщенных растворов. В некоторых случаях сопротивление разрыву увеличивается до максимума в эвтектической точке, как в сплавах группы I.

Предел растворимости в твердом состоянии одного металла в другом зависит от величины искажения, претерпеваемого решеткой растворителя. Это объясняет те глубокие изменения



Фиг. 84. Изменение твердости и электропроводности сплавов III группы (с ограниченной растворимостью в твердом состоянии) в зависимости от состава



Фиг. 85. Изменение твердости и электропроводности сплавов IV группы (сплавов, содержащих соединения) в зависимости от состава

физических свойств, которые происходят из-за присутствия небольших количеств некоторых примесей в металлах (например, фосфора в меди), так как наибольшее количество мало растворимого металла может иметь такое же искажающее действие, как и гораздо большее количество хорошо растворяющегося металла.

Группа IV. Мы уже указывали, что интерметаллические соединения сравнительно твердые и хрупкие. Причиной этого обычно является сложная структура кристаллической решетки интерметаллических соединений, вследствие чего они оказывают значительное сопротивление при скольжении, и разорванная решетка не легко восстанавливается после смещения вследствие скольжения. Фиг. 85, иллюстрирующая зависимость твердости от состава у сплавов, содержащих химическое соединение, не требует пояснения. Наиболее существенными интерметаллическими соединениями, находящимися в сплавах, являются:

1. Fe_3C — карбид железа, или цементит. Весь углерод в обычных сталях и в белом чугунах находится в виде этого твердого, но хрупкого соединения. Прочность стали обусловлена

тем, что этот твердый материал тесно связан с вязким, пластичным железом (феррит).

2. Cu_3Sn — твердое соединение, встречающееся в некоторых бронзах. В бронзовых подшипниках Cu_3Sn служит компонентом, оказывающим сопротивление износу.

3. Cu_2O — это твердое и хрупкое соединение является обычным компонентом технической «чистой» меди. Снижение количества Cu_2O имеет большое значение в очистке меди огнем рафинированием.

4. SnSb — в баббитах и подшипниках белого металла является компонентом, оказывающим сопротивление износу.

5. CuAl_2 , Mg_3Al_2 и Mg_2Si — эти соединения придают прочность и твердость сплавам из легких металлов (на алюминиевой и магниевой основе), и их функцию можно сравнить с функцией Fe_3C в сталях.

Электропроводность. Электропроводность всякого металлического зерна зависит от легкости, с которой поток свободных электронов может пройти через вещество кристалла. Все, что изменяет (деформирует) кристаллическую решетку, понижает электропроводность, и не удивительно, что твердые растворы и соединения должны иметь низкую электропроводность, так как изменение кристаллической решетки задерживает движение свободных электронов. В сплавах группы I каждое металлическое зерно имеет свою нормальную электропроводность и электропроводность сплава является средней по отношению к электропроводностям его компонентов (см. фиг. 81). Небольшое количество металла, растворенного в пространственной решетке другого металла, значительно понижает его электропроводность, как показано на фиг. 83. Чем больше растворим инородный металл, тем сильнее его действие.

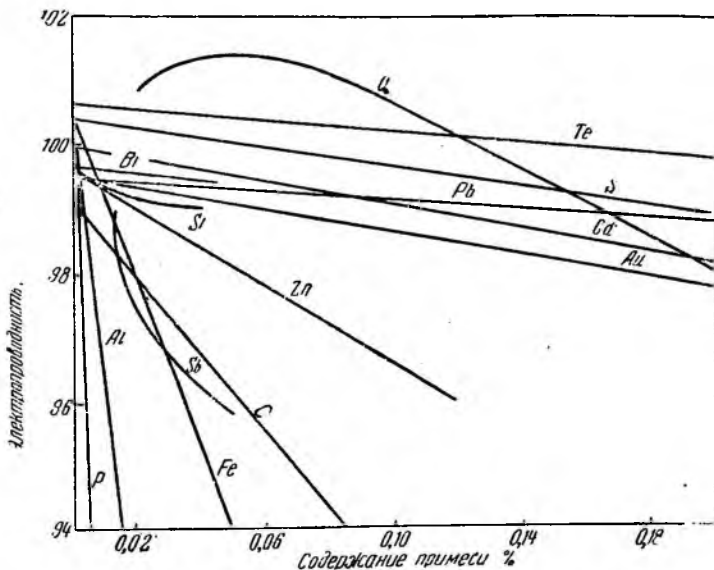
На фиг. 86 показано влияние различных примесей на электропроводность меди; как видно, вещества, даже незначительно растворимые в меди, оказывают большое влияние на величину электропроводности. Из диаграммы ясно видно, почему медь, применяемая в электротехнике, может содержать только следы этих вредных элементов.

Ни один из известных сплавов этого типа не обладает более высокой электропроводностью, чем его компоненты, так как электропроводность чистого металла всегда является наивысшей. Однако, когда желательно получить высокое сопротивление для электронагрева, используют сплавы, представляющие твердые растворы. Нихром, алюмель и другие сплавы, применяемые для нагревательных обмоток, относятся к твердым растворам. Эти сплавы имеют высокую температуру плавления и весьма мало окисляются.

На фиг. 81, 83, 84 и 85 показана электропроводность сплавов всех четырех групп.

Между твердостью и электропроводностью существует определенная зависимость. Этого и следовало ожидать, так как изменения в обоих свойствах обусловлены одной и той же причиной, а именно, изменением параметров кристаллической решетки.

В основном теплопроводность сплавов подчиняется общим законам электропроводности (закон Видемана-Франца).



Фиг. 86. Влияние примесей на электропроводность меди

Удельный объем сплавов. В метрической системе удельный вес есть вес в граммах 1 см^3 вещества. Удельный объем есть объем в кубических сантиметрах, занимаемый 1 г вещества и в численном отношении равный обратному значению удельного веса. Если металл имеет удельный вес 10, то 1 см^3 металла весит 10 г , а удельный объем составляет $0,10$; это означает, что 1 г металла занимает $0,1 \text{ см}^3$.

Удельный объем всякой механической смеси есть средневзвешенное удельных объемов компонентов, что можно проиллюстрировать следующим примером:

Пример. Дан эвтектический сплав (механическая смесь) двух металлов *A* и *B*, содержащий 30% *A* и 70% *B*. Найти удельный вес сплава при условии, что удельный вес *A* равен 10, а *B* = 4.

Решение. Допустим, что результат найден следующим образом:

$$10 \times 0,3 = 3,00$$

$$4 \times 0,7 = 2,80$$

$$\underline{5,80} \text{ — уд. вес сплава.}$$

Более точный анализ показывает, что это не верно. Допустим, что имеется 1 г сплава; он будет содержать 0,3 г *A* и 0,7 г *B*. Удельный объем *A* 0,1, отсюда 0,3 г *A* будут занимать $0,1 \times 0,3 = 0,03 \text{ см}^3$, а 0,7 г *B* будут занимать $0,25 \times 0,7 = 0,175 \text{ см}^3$. Общий объем 1 г сплава или его удельный объем: $0,030 + 0,175 = 0,205 \text{ см}^3$. А удельный вес сплава: $1 : 0,205 = 4,87$.

Рассмотрим механическую смесь *A* и *B*, содержащую $100 \cdot x\% B$ (*x* — дробная доля сплава, которым является *B*), и обозначим через *y* удельный объем каждого сплава данного ряда. Следуя вышеуказанному рассуждению, имеем:

$$\begin{aligned} y &= 0,1 (1 - x) + 0,25 x \\ y &= 0,1 - 0,1 x + 0,25 x \\ y &= 0,1 + 0,15 x. \end{aligned} \tag{15}$$

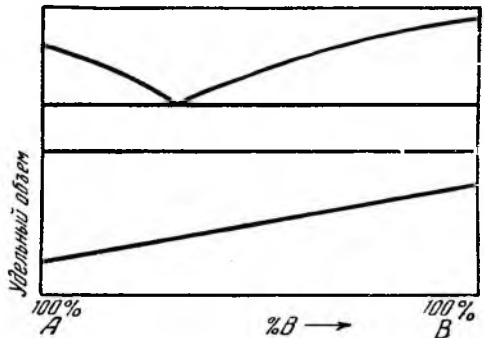
Мы видим, что удельный объем является линейной функцией состава. Поэтому, если удельный объем нанести в зависимости от состава для ряда сплавов, состоящих целиком из механических смесей чистых металлов (как свинцово-сурьмяные сплавы), то мы получим прямую линию (фиг. 87).

Заметьте, что нанесение удельного веса при функции состава не даст прямой линии, так как если *z* равен удельному весу, то:

$$\begin{aligned} \frac{1}{z} &= 0,1 + 0,15 x, \text{ или} \\ 0,15 x z + 0,1 z &= 1, \end{aligned} \tag{16}$$

и кривая между *x* и *z* является ветвью гиперболы (удельный вес всякой механической смеси рассчитывается таким же образом).

Согласно правилу, выведенному выше, мы можем вычислить удельный объем (и удельный вес) всех сплавов группы I, так как здесь все атомы находятся в своих нормальных решетках и каждый металл имеет свой нормальный удельный объем. Правило это может также относиться к сплавам групп II и III, так как искажение пространственных решеток не оказывает значительного влияния на атомные объемы. Интерметаллические соединения, однако, сильно влияют на атомный объем, и вычисленный по указанному правилу удельный объем на несколько процентов расходится с настоящей величиной; следовательно, правило не применимо к сплавам IV группы.



Фиг. 87. Изменение удельного объема сплавов I группы (эвтектических сплавов) в зависимости от состава

Описанные расчеты основаны на предположении, что металлы и сплавы не имеют пороков и свободны от раковин. Наличие нескольких раковин в твердом сплаве настолько изменит его удельный вес, что все расчеты будут недействительны.

Ковкость. На основе исследований Леона Гийе¹ можно принять следующие общие правила:

Группа I. 1. Если оба компонента ковкие, весь ряд сплавов будет ковкий. Пример: $Pb = Cd$.

2. Если оба металла не ковкие, то ни один сплав ряда не будет ковким.

3. Если один металл ковкий, а другой нет, ковкость сплавов в значительной мере зависит от эвтектики. Если эвтектика содержит ковкий металл в количестве свыше 50%, эвтектика, вероятно, будет ковкая. Если содержание ковкого металла меньше 50%, эвтектика будет нековкой. Сплавы, состоящие из ковкой эвтектики и ковкого избыточного компонента, будут ковкими. Когда присутствует избыточное количество нековкого металла, то и сплав будет нековким.

Группа II. Если оба металла ковкие, весь ряд сплавов будет ковким; если металлы нековкие, весь ряд будет нековким. Сплавы ковкого металла с нековким будут ковкими в том случае, если в них преобладает ковкий компонент.

Группа III. Положения, указанные для сплавов II группы, применимы также к сплавам III группы.

Группа IV. Всякий сплав, содержащий значительное количество интерметаллического соединения, не является ковким; ковкость сплавов, содержащих небольшое количество соединения, зависит от ковкости маточного раствора.

На ковкость сплавов сильно влияет присутствие примесей, стремящихся образовать сетку по границам зерен. Например, фосфор сообщает хладноломкость стали, так как Fe_3P образует очень хрупкую эвтектику с низкой температурой плавления, содержащую фосфор. Вследствие своей низкой температуры плавления эвтектика застывает последней и появляется в виде сетки между кристаллическими зернами стали. Серый чугун не ковок, потому что он содержит слабые и хрупкие включения графита. Масса серого чугуна может состоять из ковких составляющих (перлита и феррита), но небольшое количество свободного углерода сообщает сплаву хрупкость, потому что излом проходит по включениям графита.

Теплоемкость сплавов. Средняя теплоемкость интерметаллического соединения есть средняя теплоемкостей его компонентов. Это правило относится и к сплавам, представляющим механические смеси (группа I). Поэтому при отсутствии определенных

¹ Fulton, Chas H., Principles of Metallurgy, 1910, N. Y.

данных среднюю теплоемкость сплава можно вычислить на основании теплоемкостей компонентов.

Тепловое расширение сплавов. Для сплавов группы I коэффициент расширения сплава, содержащего n % A и $(100 - n)$ % B , можно вычислить по формуле:

$$100 \alpha_{A+B} = n \alpha_A + (100 - n) \alpha_B, \quad (17)$$

т. е. коэффициент расширения сплава является средним из коэффициентов расширения его компонентов.

Для твердых растворов и соединений нет общего правила для определения коэффициента расширения сплавов.

6. Коррозия металлов и сплавов

Коррозия сплавов давно известна, и проблеме предупреждения ее было посвящено много исследований. Коррозия скорее относится к химическим свойствам металлов, чем к физическим, но рассматривается она в этой главе потому, что связана с другими, уже затронутыми вопросами.

Электрохимический ряд напряжений. Так как коррозия в основном представляет химический процесс, при котором металл взаимодействует с жидкостью, образуя окислы или соли, то следует, что металлы, которые наиболее активны химически, легче других подвергаются действию коррозии. Приблизительным мерилем способности металла к коррозии является его положение в электрохимическом ряду напряжений (табл. 5). Металл вытесняет всякий другой металл, стоящий ниже его в ряду, из раствора его соли, например:



Таблица 5

Электрохимический ряд напряжений ¹

Металл	Электродный потенциал	Металл	Электродный потенциал
Щелочные (Cs, Rb, K, Na, Li)	—	Олово	+0,136
Щелкоземельные (Ba, Sr, Ca)	—	Свинец	+0,122
Магний	—	Водород	0,000
Алюминий	+1,70	Медь	-0,344
Марганец	+1,10	Мышьяк	—
Цинк	+0,76	Висмут	—
Хром	+0,557	Сурьма	—
Железо	+0,441	Серебро	-0,798
Кобальт	+0,278	Ртуть	-0,799
Кадмий	+0,401	Платина	-0,863
		Паладий	-0,820
		Золото	-1,360

¹ Charles D. Hodgman. Handbook of Chemistry and Physics, Ed. 19, 1934, Cleveland, Ohio.

Металлы, стоящие высоко в ряду, наиболее активны химически и обычно легче корродируют. Металлы, расположенные внизу (благородные металлы) обладают наиболее высокой коррозионной стойкостью. Однако, помимо положения в электрохимическом ряду напряжений, имеются еще другие факторы, управляющие склонностью металлов к коррозии; в некоторых случаях, например, продукты коррозии образуют непроницаемый слой на поверхности металла и тем препятствуют дальнейшему разрушению.

Механизм коррозии. Все исследования, проводившиеся в этой области, указывают на тот факт, что коррозия представляет собой в основном электролитическое взаимодействие, и для возникновения коррозии в соприкосновении с металлом должен находиться электролит, а между частями металлических предметов должна существовать разность потенциалов. Два разнородных металла в соприкосновении с электролитом образуют гальванический элемент. Если два металла соединены металлическим проводником, ток течет через цепь, и менее благородный металл быстро корродирует.

Электродвижущая сила элемента зависит от относительного положения двух металлов в ряду напряжения, и чем больше они удалены друг от друга, тем больше будет вольтаж элемента. Коррозия металлов и сплавов, повидимому, обуславливается тем же характером взаимодействия, так как корродирующая среда образует электролит, а точки на поверхности, обладающие различными потенциалами, соответствуют электродам обычного элемента. Эти точки коротко замыкаются через тело металла, и металл, подвергающийся коррозии, следует рассматривать как совокупность множества микрогальванических элементов. На местное влияние электролитического взаимодействия указывают язвы и неровности, которые всегда появляются на поверхности подвергшегося коррозии металла или сплава.

Любые два металла, находящиеся в соприкосновении с одним и тем же электролитом, имеют различные потенциалы, так что, когда металлы соприкасаются, то возникает ток. Это справедливо не только для чистых металлов, но и для различных компонентов сплавов. Разность потенциалов существует между соединениями или твердыми растворами и металлическими компонентами, между двумя растворами различной концентрации, между отожженными и наклепанными зернами одного и того же металла или твердого раствора. Всякие два зерна, которые химически не идентичны и которые не подвергались одной и той же механической и термической обработке, обнаруживают различные потенциалы. С точки зрения сопротивления коррозии даже технически «чистые» металлы представляют собой сплавы, так как они всегда содержат некоторые примеси, увеличивающие их склон-

ность к коррозии. Технический цинк, например, корродирует примерно в 10 000 раз скорее, чем чистый цинк.

Скорость коррозии любого металлического вещества зависит от трех факторов: 1) химической активности металла или металлов, участвующих в процессе коррозии, 2) характера корродирующей (агрессивной) жидкости, 3) однородности структуры металла или отсутствия ее. Некоторые благородные металлы (золото, серебро и т. д.) обладают высоким, им только свойственным сопротивлением коррозии, и это сопротивление можно передать сплавам, содержащим эти металлы. С другой стороны, магний легко разрушается разбавленными кислотами, то же происходит и со всеми сплавами на магниевой основе.

Наиболее обычным и главным типом коррозии является атмосферная коррозия. В этом случае корродирующей средой является пленка воды (часто совсем невидимая конденсированная пленка), содержащая растворенный кислород, азот и углекислый газ. Металлы не корродируют в свободной от воздуха дистиллированной воде; они также не корродируют в сухой атмосфере.

Во многих промышленных операциях металлы и сплавы подвергаются более сильному корродирующему воздействию по сравнению с воздействием воздуха и воды. Из таких факторов можно указать морскую воду, атмосферу промышленных районов, содержащую такие агрессивные газы, как двуокись или трехокись серы, печные газы, кислоты, щелочи, соляные растворы.

Защита металлов от коррозии. Проблема предупреждения коррозии имеет большое значение для всех потребителей металла, вследствие громадных потерь металла, которые происходят каждый год в результате коррозии. В связи с этим здесь будут упомянуты некоторые факторы, которые играют роль в борьбе с потерями в результате коррозии.

Хотя алюминий и магний химически очень активны, они хорошо противостоят атмосферной коррозии, потому что продукты их коррозии образуют непроницаемый слой на поверхности металла и препятствуют дальнейшему проникновению корродирующей среды. Поверхность алюминия покрывается окисью, а поверхность магния гидроокисью. Оба эти покрытия хорошо предохраняют от дальнейшего разрушения и под действием воздуха сразу образуются на свежей металлической поверхности. Железо, напротив, ржавеет и становится пористой, рыхлой массой. Она не только позволяет коррозии проникать вглубь металла, но находящийся в его порах электролит обычно увеличивает скорость коррозии. Старые медные и бронзовые предметы часто приобретают зеленый цвет вследствие образования поверхностной пленки (в данном случае — основная сернокислая медь), предупреждающей от дальнейшей коррозии. Естественные пленки образуются только после долгого пребывания на воздухе,

искусственные же пленки можно получить очень быстро при нагревании, а также травлением соответствующим реактивом. Черная отделочная окисная пленка на меди и синяя отделочная окисная пленка на стальных ружейных стволах являются примером искусственных пленок. Защиту от коррозии можно также обеспечить, покрыв металлическую поверхность краской, лаком, эмалью, свободным от кислот жиром (смазочная смесь) и т. п.

В некоторых случаях и невозможно и нежелательно поддерживать защитную поверхность на металле, и металл или сплав должен обладать внутренним сопротивлением коррозии. Для этого следует, по возможности, использовать чистые металлы и однородные сплавы твердых растворов. Сплавы — механические смеси (те, которые содержат два или более кристаллитов) неизменно корродируют скорее, чем сплавы, содержащие только один вид зерна. Сплавы, сопротивляющиеся коррозии: монель-металл, нержавеющая сталь и многие другие, являются однородными сплавами твердых растворов.

Если на металле пробиты отверстия под заклепки, он может быстро корродировать около отверстий из-за разности потенциала между наклепанным металлом и смежным металлом, не подвергавшимся наклепу. Заклепки должны иметь тот же состав, что и металл, на котором они используются, иначе соприкасающиеся поверхности начнут быстро корродировать. Сварные швы подвергаются ускоренной коррозии, если сваренные металлы имеют неодинаковый состав. Если металл подвергается действию блуждающих электрических токов, он будет корродировать быстрее, чем в обычных условиях. При производстве детали, которая должна сопротивляться коррозии, все эти факторы следует принимать во внимание.

Общими мероприятиями, предохраняющими от коррозии, являются:

1. Если возможно, то все незащищенные части покрываются защитной пленкой.

2. Сплавы твердых растворов или чистые металлы предпочитают сплавам — механическим смесям.

3. Необходимо избегать электрического контакта двух различных металлов или сплавов.

4. Металл, подвергавшийся местной холодной обработке, должен быть отожжен, прежде чем быть подвергнутым воздействию какой-либо корродирующей среды.

5. Необходимо избегать такого расположения поверхностей, при котором они не могут быть быстро осмотрены, но могут подвергнуться коррозии.

Покрытие металлом. Многие металлы предохраняются от коррозии покрытием их поверхности тонким слоем более стойкого металла. Примером являются цинковое, оловянное, нике-

левое или хромовое покрытие. Поверхностный слой наносится одним из следующих способов.

1. Гальваностегия. Одним из наиболее обычных способов нанесения защитного слоя на металлическую поверхность является гальваностегия. Предмет, подлежащий покрытию, превращается в катод электролитического элемента, а электролит содержит соль металла, который должен быть осажден. Анод может представлять металл, подлежащий осаждению, или он может быть нерастворим. В первом случае анод растворяется для поддержки концентрации металла в растворе. Золото, никель, серебро, хром, медь и цинк обычно осаждаются этим способом.

2. Горячее покрытие. Металлический объект может быть покрыт путем погружения его в расплавленный металл. Жидкий металл сплавляется с твердым металлом и образует покрытие на его поверхности. Наиболее часто этот процесс применяется для лужения и цинкования железа и мягкой стали. Большая часть добываемого в Англии олова идет на производство луженого листового железа, которое превосходит по своему качеству оцинкованное железо, но более дорого по сравнению с ним. Более дешевое покрытие достигается погружением железа в расплавленный сплав с $\frac{4}{5}$ свинца и $\frac{1}{5}$ олова. Интересным изменением процесса горячего покрытия является метод, применяемый для покрытия чистым алюминием твердых алюминиевых сплавов. Твердые алюминиевые сплавы обладают неоднородной структурой и корродируют значительно легче, чем чистый алюминий, так что желаемой комбинацией является металл с основой из твердого сплава, с покрытием из чистого алюминия. Жидкие сплавы льются в пространство между листами чистого алюминия и получающийся в результате «сэндвич» прокатывается до желаемого размера. Отношение толщины сплава к толщине покрытия останется таким же при любой степени прокатки.

В процессе Шоопа (шоопирование) расплавленный металл (цинк, алюминий, медь и даже бронза) распыляется на холодную поверхность, но в действительности не проникает внутрь и не сплавляется с металлической основой. Этот процесс имеет то преимущество, что покровный металл может быть распылен на такие материалы, как дерево или бумага, и на такие большие предметы, как вагоны и фермы.

3. Процессы покрытия возгонкой. Многие металлы могут быть осаждены в виде поверхностного слоя при соприкосновении их паров с металлической поверхностью, с которой они сплавляются. Таким путем могут быть наложены цинк и алюминий. Отложение алюминия называется к а л о р и з а ц и е й, а отложение цинка — ш е р а р д и з а ц и е й, или с у х о й г а л ь в а н и з а ц и е й.

Большинство металлических покрытий имеет ценность только

тогда, когда они не повреждены, так как если на поверхности появляются поры или развивается трещина, соединение двух разнородных металлов подвергается действию корродирующего электролита и это ведет к ускорению коррозии. Царапина на поверхности луженого листового железа поведет к быстрой коррозии железа, так как олово более благородно, чем железо, а менее благородный металл быстрее корродирует, когда два металла находятся в соприкосновении. С другой стороны, цинк менее благороден, чем железо (в ряду напряжений цинк находится выше железа) и, если соединение обнажено, то цинк корродирует и защищает железо. Другими словами, покрытие оловом представляет собой только механическую защиту железного листа, покрытие же цинком обеспечивает как механическую, так и электрохимическую защиту.

УПРАЖНЕНИЯ

1. При испытании круглого образца диаметром 1,8 см на растяжение в испытательной машине были получены следующие результаты:

Нагрузка, кг	Удлинение на 20 см	Нагрузка, кг	Удлинение на 20 см
420	0,0012	3140	0,0096
840	0,0025	3320	0,0110
1680	0,0050	3700	0,0200
2520	0,0075	5220	Максимум
2920	0,0088		

Определить предел упругости в кг/см^2 .

2. Две плоские металлические ленты разнородных металлов склепаны вместе и нагреты. Доказать, что радиус изгиба полученной в результате этого дуги не зависит от длины полос. Подсчитать размеры такой биметаллической ленты, чтобы при укреплении одного конца и нагревании до 20° боковое движение другого конца составляло приблизительно 1 мм. Каков окончательный радиус изгиба?

3. Вычислить теплоемкость свинца, железа, меди и алюминия на основании правила Дюлонга и Пти и сравнить полученные результаты с величинами, взятыми из таблиц. Каков процент ошибки в каждом случае?

4. На основании микроскопического исследования свинцово-сурьмяного сплава было установлено содержание в эвтектике по объему 50% Sb и 50% Pb-Sb (на основании сравнения площадей). Принимая, что свинец и сурьма полностью нерастворимы в твердом состоянии, вычислить процентный состав сплава по весу. Эвтектика содержит 12% Sb по весу. Уд. вес Pb — 11,35; Sb — 6,69.

5. Вычислить для нескольких металлов теплоту испарения на основании правила Траутона и теплоту плавления на основании уравнения (8). Сравнить с результатами из таблиц.

6. Вычислить теплосодержание 900 кг расплавленного свинца при 600°.

ЛИТЕРАТУРА

- Cork James M., Heat, 1933, New York.
Freeman John R. a. Kirby Philip H., Rapid Development of Patina on Copper, Metals and Alloys, Vol. 5, April, 1934.
Fulton Charles H., Principles of Metallurgy, 1910. New York.
Gillet H. W. a. Cross H. C., Obtaining Reliable Values for Creep of Metals at High Temperatures, Metals and Alloys, Vol. 4, July, 1933.
Gough H. J., The Fatigue of Metals, 1926, London.
Graham H. W., Is There a Test for Machinability? Metals and Alloys, Vol. 5, May, 1934.
Hensel F. R. a. Williams C. S., Corrosion Tests on Weld Deposits, Metals and Alloys, Vol. 5, January, 1934.
Hodgman Charles D., Handbook of Chemistry and Physics, Edition 19, 1934, Cleveland.
Hofman H. O., General Metallurgy, 1913. New York.
Liddell, Donald M., Metallurgists and Chemists' Handbook, 1930, New York (русский перевод 1933 г., под ред. проф. Н. Н. Мурача).
Mellor, Comprehensive Treatise on Theoretical and Physical Chemistry, 1922, New York (главы о физических свойствах металлов имеются в различных томах).
Montgomery H. a. Bottom J. W., Furnaces for Elevated Temperature Tests, Metals and Alloys, Vol. 5, June 1934.
Moore H. F., Corrosion Fatigue of Metals, Metals and Alloys, Vol. 4, March, 1933.
Moore H. F., Materials of Engineering, 1930, New York.
Nadai A., Plasticity, 1931, New York.
Norton F. H., Creep of Steel at High Temperatures, 1929. New York.
Smith Philip H., Fight Corrosion, Scientific American, Vol. 153, № 1, July, 1935.
Speller Frank N., Corrosion, Causes and Prevention, 1926, New York.
Styri Naakon, Fatigue Testing, Metals and Alloys, Vol. 4, September 1933.
Metals Handbook, published by American Society for Metals.

ЛИТЕРАТУРА НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

(дополнения редактора)

- Губкин С. И., Пластическая деформация металлов, М. 1935.
Закс Г., Практическое металловедение (перевод с немецкого под ред. канд. техн. наук Д. А. Петрова), т. II, М. 1938.
Лайнер В. И. и Кудрявцев Н. Т., Основы гальваностегии, ч. I, 1940 (2 изд.) и ч. II, 1938.
Меськин В. С., Промышленные магнитные сплавы, М. 1937.
Смителлс К., Газы и металлы (перевод с английского). М. 1940.
Шапошников, Методика механических испытаний металлов, ч. I, 1933.
Эванс Ю. Р., Коррозия, пассивность и защита металлов (перевод с английского под ред. проф. докт. Г. В. Акимова), М. 1941.
Энциклопедия металлофизики, под редакцией Г. Мазинга, т. I. Делингер и Борелиус, Металлическое состояние материи, М., 1937.

ГЛАВА V

ПРОФИЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

1. Общие сведения

Большинство промышленно-важных металлов и сплавов начинают свое существование в жидком состоянии, и, так как все они (исключая ртуть, которая представляет собой жидкий металл при нормальной температуре) используются в твердом состоянии, то первая стадия при профилировании металла — это его затвердевание.

При выборе операций, необходимых для придания металлу или сплаву определенного профиля, надо учитывать два следующих важнейших фактора: придание металлу определенной формы и, кроме того, изменение физических свойств металла. Например, стальную полосу можно получить или при помощи литья, или при помощи холодной прокатки. Обе полосы могут иметь одинаковые размеры и форму и химический анализ стали может дать одинаковые результаты, однако прочность и предел упругости полосы, полученной холодной прокаткой, будет несравненно выше.

Прежде чем перейти к рассмотрению различных методов профилирования необходимо кратко ознакомиться с принципами производства сплавов.

В большинстве случаев желаемый состав сплава получается путем смешивания перед литьем тех металлов, из которых должен образоваться сплав. Обычно металл, который должен преобладать в сплаве («основание» сплава), плавится, тогда как прочие компоненты присаживаются в твердом состоянии и расплавляются в жидком металле. При производстве легированных сталей компоненты сплава обычно добавляются или в течение процесса рафинирования или немедленно после него.

Ввиду того что все промышленные сплавы состоят из металлов, которые хорошо смешиваются друг с другом в жидком состоянии, процесс образования сплавов обычно не представляет большой трудности. Главнейшая задача — это не допустить потери металла вследствие улетучивания и окисления, с тем, чтобы состав сплава не мог измениться. Ввиду этого при производстве латуни медь, как наименее летучий металл, плавится первой, а более летучий цинк добавляется в твердом состоянии и плавится

как можно быстрее. Сплавы быстро окисляющихся металлов должны плавиться в инертной атмосфере, или их следует покрыть защитным слоем флюса.

2. Литье

Имеется два основных метода профилирования металлов и сплавов, а именно: при помощи литья или при помощи механической обработки. Механическая обработка производится на твердом металле и, следовательно, ей должно предшествовать литье. Нам следует здесь рассмотреть два вида литья: 1) литье в результате которого твердый металл получает конечную форму, и 2) литье отливок и заготовок (болванок, вайербарсов и т. п.) для последующей механической обработки.

Отливка профилей. Искусство получения законченного металлического профиля заливкой жидкого металла в соответствующую форму называется литьем, а заводы, производящие такие отливки, называются литейными заводами. Литейные заводы могут работать при плавильных заводах, получая жидкий металл для немедленной отливки.

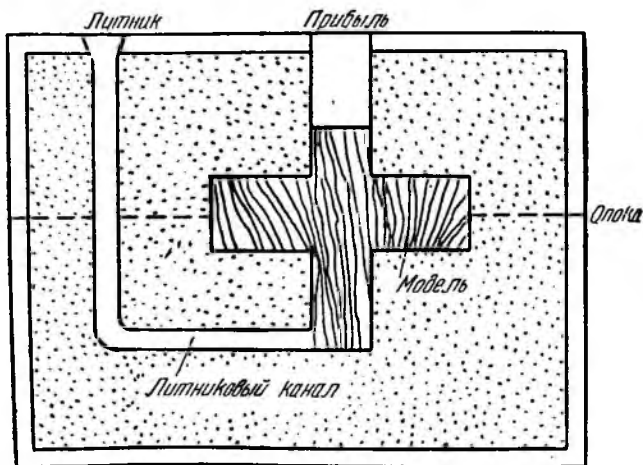
Однако чаще всего литейные заводы отстоят на некотором расстоянии от источника сырья и получают исходный металл в твердом виде. Ввиду этого первым этапом литейного дела является плавка металла, и для этой цели литейные заводы должны быть оборудованы плавильными печами. Чугунолитейные заводы пользуются обычно вагранками, в которых плавится чугун, а литейные заводы для цветных металлов применяют печи с нефтяным отоплением или электropечи, причем последние получают все большее распространение на литейных заводах. Плавильные печи могут также служить на заводе и для получения сплавов, нужных для литья.

Процесс литья. После того как металл расплавится и достигнет соответствующей температуры, его разливают в формы, где он затвердевает. Приготовление формы и заливка металла требуют высокой квалификации литейщика. Отливки можно получать в постоянных изложницах или в земляных формах. Постоянные изложницы бывают металлические (обычно чугунные) и применяются для литья металлов и сплавов с относительно низкой температурой плавления. Постоянные изложницы и разливочные машины употребляются только в случаях массового производства отливок одинакового размера и формы.

Формовка. Стандартный метод получения металлических отливок — это отливка в земляных формах. Для приготовления их берут обычно деревянную модель, имеющую такую же форму и такие же размеры, как и деталь, которую нужно отлить (однако модель должна быть немного больше, учитывая усадку, происходящую при затвердевании металла). Вокруг модели набивается песок, и когда ее затем вынимают, остается углубление, в которое

заливается металл. Для того чтобы песок можно было плотно утрамбовать, модель вставляется в опоку, являющуюся как бы оправой самой формы. Опока должна состоять по меньшей мере из двух частей с тем, чтобы можно было легко вынуть модель. Для сложных деталей опока может состоять из нескольких секций.

Металл заливается в форму через литник (фиг. 88), устроенный обычно таким образом, что металл подводится снизу по горизонтальным литниковым каналам.



Фиг. 88. Схема выполнения земляной формы для литья

Прибыль служит резервуаром для жидкого металла во избежание образования усадочных раковин. При формовке и подводке металла следует учитывать следующие факторы:

- 1) металл не следует заливать слишком быстро, чтобы струя не разрушала форму;
- 2) конструируя модель, следует учитывать усадку металла;
- 3) прибыли, выпоры и литники могут быть использованы только в виде лома, а потому их не следует делать большего размера, чем нужно;
- 4) если отливается пустотелая деталь, надо предусмотреть соответствующее место для шишки, которую вставляют до заливки металла;
- 5) следует избегать охлаждения металла во время процесса заливки.

Применение литья. Ниже приводим главнейшие обоснования для придания формы металлу или сплаву путем его отливки.

1. Некоторые металлы не могут обрабатываться механическим способом и пригодны только для литья.

Примером этого могут служить чугуны и марганцовистая сталь.

2. Механическая обработка требует дорогостоящего оборудования: прокатных станов, пуансонов, матриц и т. п., и если деталь не производится в очень большом количестве, ее выгоднее получать в виде отливки.

3. Некоторые детали настолько сложны, что их можно получить только при помощи литья. Путем механической обработки можно получить довольно ограниченный контингент стандартных профилей.

4. Очень крупные детали, например фундаментные плиты для тяжелого машиностроения, должны отливаться ввиду их большого размера.

Производство слитков. Плавильные и рафинировочные заводы производят сырой металл, который должен быть отлит в форму, требуемую заводом-изготовителем. Например, медеплавильные заводы могут отливать аноды для электролитического рафинирования, а рафинировочные заводы, в свою очередь, могут отливать катодную рафинированную медь в форме вайербарсов, слитков или болванок, в соответствии с тем, для какой цели эта медь предназначается. Чугун для выделки стали, а также для литейных работ, отливается в чушки (если он не рафинируется на сталь, пока он еще жидкий). Сталь для прокатных заводов отливается в большие болванки. Свинец отливается в виде маленьких чушек, удобных для расплавления. Цинк обычно отливается в небольшие плоские заготовки.

За исключением небольшого количества доменных печей, где чугун отливается в песчаные изложницы, все отливки на плавильных и рафинировочных заводах производятся в постоянные изложницы (обычно чугунные, охлаждаемые водой), и поэтому продукт получается пригодным для продажи или для механической обработки. Ввиду отсутствия лучшего термина для этого основного типа отливок, представляющего собой сырой материал для механической обработки и изготовления деталей, данный раздел назван «производство слитков», хотя в действительности термин «слиток» (болванка) обычно применяется в этом значении только на сталелитейных заводах. Медные и латунные листы прокатываются из брусев, медные стержни и проволока прокатываются и волочатся из вайербарсов, а отливки, называемые на медных рафинировочных заводах болванками, предназначаются для производства сплавов и не используются непосредственно для машинной обработки.

Дефекты в слитках. Большие слитки (обычно стальные болванки) имеют различные внутренние потоки, могущие значительно ухудшить качество продуктов прокатки иликовки.

1. **Усадочные раковины.** На фиг. 89 показана схема затвердевания слитка. Наружный слой металла затвердевает пер-

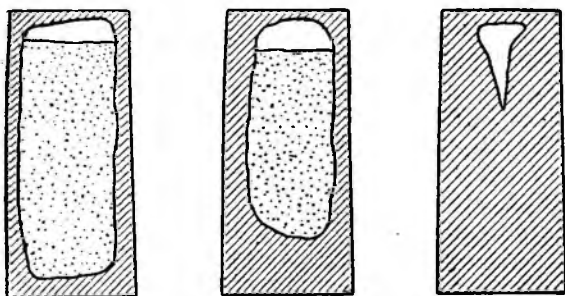
вым, так что после того, как застывание началось, слиток состоит из твердой оболочки и расплавленной внутренней массы. Кристаллизация продолжается по направлению к центру; но так как почти все металлы и сплавы при затвердевании сокращаются в объеме, объем твердого металла становится меньше, чем первоначальный объем жидкого. Затвердевшая поверхность оболочки не позволяет слитку сжаться (сморщиться), вследствие чего твердый слиток будет содержать усадочные раковины в верхней центральной части. На сталелитейных заводах верхнюю треть слитка часто срезают и направляют в скрап, если не были приняты меры, предотвращающие образование раковин.

Усадочные раковины относительно не опасны в маленьких плоских заготовках, например в медных анодах и латунных слабах, главным образом вследствие их малого вертикального размера и скорости, с которой они кристаллизуются. В литейных отливках очень важно избежать образования усадочных раковин, и поэтому прибыль делается в виде резервуара, который питает отливку расплавленным металлом и заполняет пространство усадки.

Чугун обычно затвердевает без образования раковин сжатия.

Раковины в большинстве случаев содержат газы, которые были растворены в расплавленном металле и выделились из него при кристаллизации. Если эти газы не улетучились или не сконцентрировались в раковинах, они образуют пузырьки в массе слитка или отливки.

2. Л и к в а ц и я. Многие примеси в металлах и сплавах раст-



Фиг. 89. Схема, иллюстрирующая образование усадочных раковин в слитке

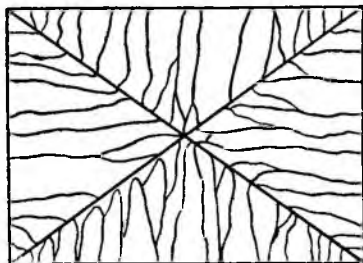
воримы в жидком и не растворимы в твердом металле. Когда слиток кристаллизуется так, как это показано на фиг. 89, примеси выделяются из каждого слоя по мере его затвердевания и окончательно концентрируются в центре слитка. Это приводит к тому, что центральная часть слитка становится по своим химическим и

физическим свойствам хуже, чем его внешняя часть.

3. Инготизм. Большие слитки охлаждаются медленно и это вызывает рост больших кристаллов. Так как рост кристаллов происходит в направлении к центру, они часто представляют собой большие дендриты, перпендикулярные к стенкам изложницы слитка; и если изложница имеет острые углы, пересечение

этих дендритов образует плоскость ослабления (фиг. 90). Кристаллизация такого рода дает слитки, легко трескающиеся при прокатке или ковке.

Размер усадочных раковин в слитке может быть уменьшен различными путями: 1) отливкой слитка, больший конец которого направлен вверх, что уменьшает длину раковины; 2) путем образования большого числа маленьких (и относительно безвредных) пузырей; 3) медленной заливкой жидкого металла, затвердевающего вследствие этого слоями; 4) применением изложниц с горячей насадкой и 5) посредством давления в период кристаллизации.



Фиг. 90. Схема, иллюстрирующая образование плоскости ослабления в слитке (инготизм)

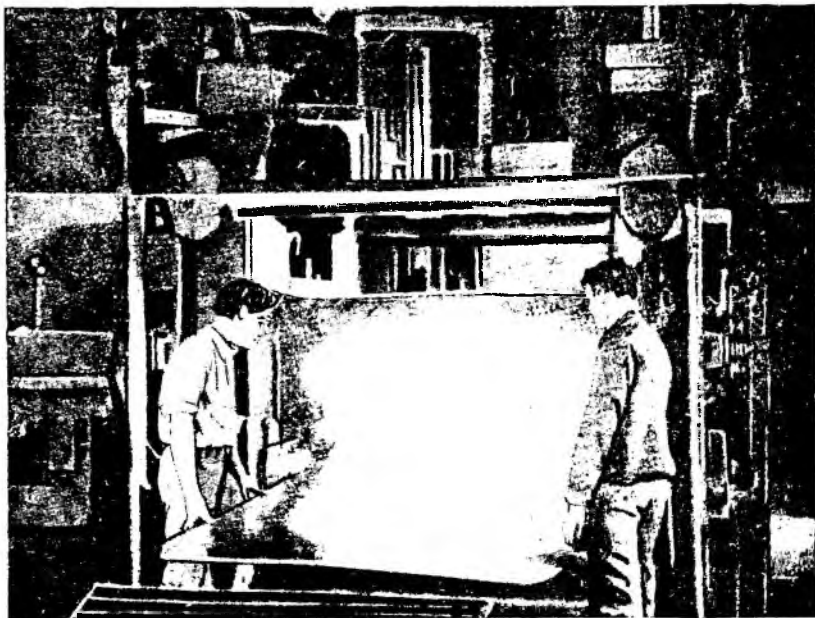
Образование пузырей лучше всего предупреждается тщательной дегазацией жидкого металла перед тем, как он начнет застывать. Устранение острых углов в изложницах уменьшает вредное влияние крупной кристаллизации. Точно так же уменьшают ликвацию температуры, которые предпринимаются для предотвращения образования больших раковин.

3. Механическая обработка

Предварительная обработка. В предыдущей главе мы рассмотрели процессы горячей и холодной обработки и влияние, производимое каждой из них на металлический предмет. Горячая обработка очищает зерна, устраняет пузыри и повышает допустимые напряжения и предел упругости металла; она не уменьшает ковкость, а иногда может и повысить ее. Холодная обработка увеличивает сопротивление на разрыв и предел упругости значительно больше, чем горячая обработка, но наряду с этим уменьшает ковкость и оставляет механические напряжения в готовой продукции. Так как напряжение металла уменьшается с повышением температуры, горячая обработка требует меньше мощности, чем холодная, для равного сокращения площади поперечного сечения.

Каждый металл и сплав имеет определенную наилучшую температуру для прокатки иликовки и наилучшую конечную температуру. Перед началом механической обработки слитков или сутунка должны быть равномерно нагреты до этой наилучшей температуры. Стальные слитки, например, нельзя катать сразу после отливки, так как поверхность их может быть охлаждена уже до температуры прокатки, в то время как масса внутри будет

еще расплавленной. Для обеспечения нагрева всего слитка до нужной температуры его помещают в нагревательную печь и держат там до тех пор, пока вся масса слитка не станет твердой и равномерно нагретой. Если металл во время какой-либо операции механической обработки остывает слишком скоро, он должен быть вновь нагрет через определенный интервал.



Фиг. 91. Прокатка листов

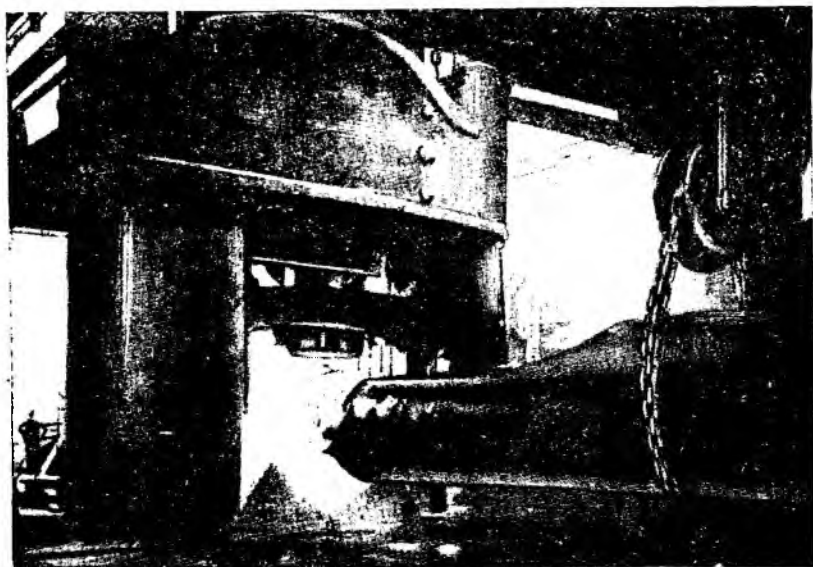
Прокатка. Прокатка применяется при производстве больших тоннажей таких профилей, как плиты, листы, металлическая фольга, рельсы, полосы, балки и фермы. При прокатке металл захватывается двумя валками, вращающимися в противоположных направлениях, и обжимается между ними (фиг. 91). Этим уменьшается толщина куска; процент сокращения толщины (или площади поперечного сечения) называется *о б ж а т и е м*. Прокатка может быть горячей или холодной. Холодная прокатка применяется преимущественно для таких ковких металлов и сплавов, как медь, латунь и сплавы алюминия. Большинство стальных профилей получается горячей прокаткой, а если холодная прокатка и применяется, то только лишь как конечная операция.

Горячая прокатка требует меньше мощности и дает большее обжатие. Холодная прокатка дает лучшую поверхность конечного продукта, кроме того, продукт холодной прокатки может

быть более точно выдержан по размеру, чем продукт горячей прокатки.

Прокатка производится в несколько стадий — или путем прохождения металла через несколько прокатных станов, или путем нескольких прохождений через один регулируемый реверсивный стан. Станы для обжимки слитков называются блумингами или слабингами, а их продукция — блумы или слабы — поступает на промежуточные и конечные прокатные станы. Прокатные станы предназначаются для прокатки листов и плит, или для прокатки таких профилей, как рельсы или двутавровые балки. Сварные трубы производятся прокаткой полосовых заготовок на вогнутых валках через сердечник, причем профилирование и сварка под давлением производятся в одну операцию.

Ковка. Ковка представляет собой обработку металла путемковки или штамповки. Ковка молотом является старейшим из



Фиг. 92. 9000-тонный гидравлический пресс дляковки

известных методов механической обработки металла и применяется в настоящее время для производства таких изделий, как вагонные колеса и брусья легированной стали; в большинстве случаев ковка производится при помощи паровых молотов. Для больших поковок молот должен был бы быть очень большим и тяжелым — таким большим, какого практически нельзя создать, — и поэтому для таких крупных поковок, как орудия и броня, применяется гидравлический пресс (фиг. 92). При ковке молотом

обрабатывают только поверхностные слои материала, тогда какковка прессом производит воздействие на всю его массу. Ковка тяжелых кусков неизменно производится в горячем состоянии. Холодная прессовка (штамповка) применяется исключительно для обработки тонких листов.

Волочение проволоки. Проволока изготавливается путем волочения стержней через ряд волочильных досок до тех пор, пока проволока не будет уменьшена до нужного диаметра. Волочение часто производится холодным способом, и если уменьшение диаметра происходит быстро, проволока делается настолько твердой, что ее нужно отжигать несколько раз в течение операции.

Ковка на прессах. Ковка на прессах представляет собой метод, при котором вместо помещения между молотом и наковальной объект куетя между двумя штампами. Для сложных профилей ковка производится стадиями, что требует ряда штампов. Ковка на прессе объединяет преимущества литья и механической обработки, так как этим методом можно изготовить сложные профили, причем металл получает преимущества от механической обработки. Штампы и другое оборудование, потребное для ковки на прессах, очень дорого; процесс может применяться только в том случае, когда требуется получить большое количество одинаковых профилей.

4. Другие методы профилирования

Литье под давлением. При этом методе металл отливается под давлением в точно профилированные изложницы или штампы. Литье под давлением применяется при массовом производстве мелких предметов, таких, как автомобильные части, клапаны и другие машинные части. Обычно эти отливки делаются из сплавов на цинковой, свинцовой или алюминиевой основе.

Центробежное литье может производиться для отливок, близких по форме к цилиндрам, например трубок. При этом металл сливают во вращающуюся цилиндрическую изложницу, и центробежная сила отбрасывает металл к стенкам изложницы, где он кристаллизуется. Так как поверхностное натяжение большинства жидких металлов и сплавов очень высоко, металл не попадает в мелкие трещины и углы изложниц, как это случается при обычных методах литья.

Литье под давлением заставляет металл заполнять изложницу полностью, и поэтому дает лучшие детали в окончательных отливках (фиг. 93).

Выдавливание. Многие металлы и сплавы около точки плавления проходят через стадию вязкого состояния, и в ряде случаев получающаяся тестообразная масса может быть вытеснена (выдавлена) и пропущена через штамп для получения твердого металла определенной формы. Из латунных, алюминиевых и магниевых сплавов часто этим путем делают трубы, небольшие балки

и другие подобные профили. Этим методом обычно изготавливаются свинцовые трубы, а оцинкованные кабели производятся путем пропускания кристаллизующегося металла через штамп, окружающий внешнюю сторону кабеля.

Выводы. Рассмотренные выше методы включают в себя все обычные методы профилирования металлов и сплавов. Перед рассмотрением резки, сварки и машинной обработки полезно суммировать некоторые причины широкого применения методов обработки (прокатки,ковки и др.).

1. Механические свойства обработанного металла более высоки по сравнению с механическими свойствами литого металла.

Например, оружейные стволы должны быть прокованы, даже если литье их и будет дешевле, так как литая сталь не будет обладать необходимой для этой цели прочностью.

2. Некоторые очень широко применяемые металлы (медь, сталь) не могут быть удовлетворительно отлиты без специальных предосторожностей, однако эти металлы могут быть всегда хорошо обработаны при помощи механических процессов.

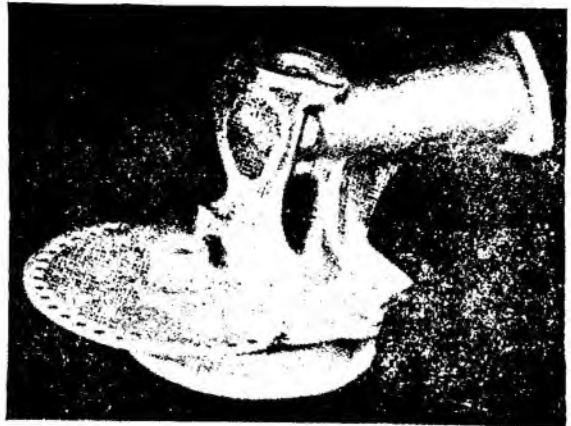
3. Для производства больших количеств стандартных профилей (рельсов, балок и листов) механические процессы гораздо дешевле литья и дают лучшую продукцию.

4. Холодная обработка является очень удобным методом для повышения твердости некоторых цветных металлов и сплавов, таких, как латунь, медь, алюминиевые и магниевые сплавы.

5. Резание и сварка

Конечные операции по профилированию отливок или металлических брусьев, полос и стержней не рассматриваются как металлургические операции. Это не значит, однако, что пригодность металлов и сплавов для машинной обработки не представляет интереса для металлурга.

Резание. Кроме механических цехов, большое количество металла подвергается резанию на сталелитейных заводах, при



Фиг. 93. Деталь нефтяной форсунки, отлитой под давлением (в детали 43 отверстия в четырех направлениях)

строительстве зданий и кораблей и при обрезке блумсов на прокатных заводах. Для этой цели часто применяются пилы специальных конструкций и ножницы, а за последние годы большое значение приобрело горячее резание металла.

При дуговом процессе резания применяются угольные электроды с подводом тока силой 350—800 а, причем вольтова дуга расплавляет металл по пути своего следования. Другим методом, очень распространенным для резания стали, является кислородный метод. Струя кислорода ударяется о нагретый участок стали, и сталь загорается, образуя плавкие окислы, вытекающие из места резания. Тепло, получаемое от горящего металла, достаточно для поддержания этой операции. Кислород также применяется для сжигания металла, застывшего в шпурях при доменной плавке.

Некоторые металлы, как например медь, нельзя резать ни одним из описанных методов, так как тепло, получаемое при этом, недостаточно для кислородного метода, а теплопроводность так велика, что тепло не может ограничиться маленькой площадью.

Сварка. Когда металлы соединяются таким путем, что удерживают друг друга атомными связями, говорят, что они сварены. Сварку можно производить спрессовыванием двух твердых кусков вместе, или приведением в соприкосновение твердого и жидкого металла. Во всех видах сварки очень важно, чтобы металлическая поверхность, подлежащая сварке, была бы свободна от покрова окислов.

Сварка под давлением. Старейшим методом сварки является сварка под давлением. Первоначально этот метод состоял в том, что брали два нагретых куска металла, складывали поверхностями и били по ним молотом до тех пор, пока они не сваривались. Для ошлакования поверхностных окислов применялись такие флюсы, как бура. Ударами молота шлак удалялся, и таким образом создавалась связь между чистыми металлическими поверхностями.

Открытаяковка преследовала двоякую цель — удалить шлак и сварить металл. Целью нагревания являлось увеличение тепловой энергии атомов металла и улучшение диффузии, которая является весьма существенной для достижения атомных связей по поверхности сварки. Этот метод сварки до сих пор еще применяется в кузницах для сварки стали и кованого железа. Некоторые мягкие металлы, как например золото и свинец, могут быть сварены холодными с применением соответствующего давления.

В настоящее время принципы сварки под давлением применяются в многочисленных и разнообразных методах, которые значительно более эффективны и быстры, чем сварка проковкой, и которые могут применяться к большому числу металлов и

сплавов. Существенными факторами современной практики сварки являются следующие:

1) металлы, подлежащие сварке, поддерживаются в тесном контакте не ударами молота, а равномерным давлением;

2) нагрев производится путем прохождения сильного потока электричества через линию соприкосновения двух кусков.

Сварка под давлением очень широко применяется для листового металла и плит.

Сварка плавлением. Сварка плавлением и паяние заключаются в плавлении частей, подлежащих сварке, или в плавлении промежуточного тела, так называемого припоя. В автогенной сварке жидкий металл получается из свариваемых частей; если применяется припой или наплавочный пруток, свариваемые части скрепляются друг с другом твердым металлом, который может иметь тот же состав, что и свариваемые части, а может быть и другого состава. Применение расплавленного металла для сварки облегчает получение хорошего контакта в месте сварки и ускоряет взаимную диффузию вводимого металла.

Сварка плавлением не требует давления или проковки (за исключением конечной обработки сварочных работ) и может применяться для сварки больших участков, которые нельзя сварить при помощи сварки под давлением. Различные методы сварки плавлением классифицируются соответственно тому, каким путем подается теплота для плавки.

Наиболее важными методами сварки плавлением являются:

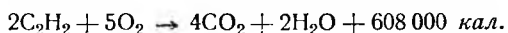
1. Паяние. Для расплавления припоя применяется паяльник или паяльная лампа. Части, подлежащие пайке, не расплавляются.

2. Паяние тугоплавким припоем. Припой плавится на газовой горелке в то время, как она приведена в контакт со свариваемыми частями.

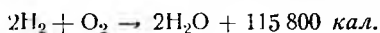
3. Сварка. В нижеследующих процессах тепло расплавляет или самый металл, который должен быть сварен, или наплавочный пруток (обычно того же состава, что и свариваемый металл), или оба вместе. В термитном процессе в качестве сваривающей среды употребляется горячий жидкий металл, получаемый посредством химической реакции.

а) Дуговая сварка. Тепло для плавки получается при помощи электрической дуги.

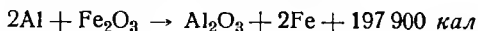
б) Ацетиленовая сварка. Тепло получается от кислородно-ацетиленового пламени:



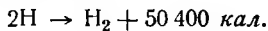
в) Кислородно-водородная сварка. Тепло получается от кислородно-водородного пламени:



г) Термитная сварка. Металл (обычно железо) восстанавливается из окисла металлическим алюминием; при реакции выделяется большое количество тепла:



д) Атомно-водородная сварка. Молекулярный водород диссоциирует под действием электрической дуги на атомарный водород, атомы которого, перегруппируясь, снова создают молекулярный водород:



Водород не сгорает в воде, как кислородно-водородное пламя (по крайней мере вблизи от места сварки).

Атомарно-водородное пламя дает наивысшую температуру по сравнению со всеми другими видами топлива и создает при сварке восстановительную атмосферу. Это дает возможность сваривать многие легко окисляющиеся металлы, не поддающиеся сварке другими методами.

Металлургия сварки. Металл, сваренный под давлением, представляет собой по существу металл, прошедший горячую обработку, а металл, сваренный плавлением, — литой металл. Эти факты в соединении с тепловым эффектом, возникающим от локализованного нагрева, применяемого при сварке, заставляют учитывать многие металлургические факторы для того, чтобы сваренный участок имел бы наилучшие возможные физические свойства.

Применение сварки. Раньше, когда сварка являлась по существу последним средством при попытках спасти разбитую машину, она не пользовалась большим вниманием со стороны металлургов, но теперь условия изменились. Сварка стала одним из наиболее широко применяемых и эффективных методов соединения металлических тел, и теперь это скорее изготовительный процесс, чем ремонтный. Одним из очень важных применений современной техники резания и сварки является производство тяжелых машинных частей из резаного и сваренного материала. Обычно эта продукция лучше отливок по своим механическим свойствам и дешевле их.

ЛИТЕРАТУРА

- Aston James a. Story Edward B., Wrought Iron, 1936.
 Boylston H. M., Metallurgy of Iron and Steel, 1936, second Edition, New York.
 Freeman John R., Die Gasting of Brass A. I. M. E. Techn. Publication 615. April 1935.
 Masing George, A Few problems in Non-Ferrous Gastings, Metals and Alloys, Vol. 4, July a. August, 1933.
 Moldenke Richard, The Principles of Iron Founding, 1917, New York.
 Smith Philip H., Cutting Gasting Costs (Die Gasting), «Scientific American», Vol. 152, № 5, May, 1935.

Strom B. H. Vertical Gasting of Copper, «Engineering and Mining Journal», Vol. 136, № 2, February, 1935.

Tour Sam. Die Gasting — What the Industry has learned and given to others, «Mining and Metallurgy», Vol. 16, № 338, February, 1935.

Viall Ethan, Electric Welding, 1921, New York.

Viall Ethan, Gas Torch and Thermit Welding, 1921, New York.

ЛИТЕРАТУРА НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

(дополнения редактора)

Закс Г., Практическое металловедение, ч. I—III, М., 1936—1937.

Передельский, Специальные виды литья, М., 1940.

Спасский, Орлов и Миронов, Литье сплавов цветных металлов, М., 1957.

Сборник научных трудов Московского института цветных металлов и золота им. М. И. Калинина, № 8 (1940) и № 9 (1941).

ГЛАВА VI

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

1. О равновесном и неравновесном состояниях

Термической обработкой называют операции нагревания и охлаждения твердых металлов и сплавов с целью определенных изменений их свойств. Термическая обработка обычно применяется для готовой продукции, и после термической обработки металл вполне готов для употребления, за исключением небольшой машинной обработки, шлифовки и полировки.

В предыдущих главах мы рассмотрели различные изменения, происходящие в твердых металлах и сплавах, — изменение поверхности в твердом состоянии, перекристаллизацию и рост кристаллов. Во всех этих рассуждениях устанавливалось или предполагалось, что мы говорили о сплавах, находящихся в равновесных условиях, — другими словами, предполагалось, что в каждом случае было дано время, достаточное для полного окончания процесса. Чтобы подчеркнуть эту особенность, мы назвали наши диаграммы, показывающие фазовые изменения различных сплавов, диаграммами состояния, или «диаграммами равновесия».

В главе III мы рассматривали диаграмму состояния железо-углерод (фиг. 45). Вероятно, это лучшая диаграмма, которую можно использовать для иллюстрации понятия равновесности и неравновесности. Рассмотрим какую-нибудь точку диаграммы в поле *AESG*. Сплав на этом участке состоит из аустенита или из твердого раствора углерода в γ -железе. Если мы будем охлаждать такой сплав, то в конце концов достигнем точки на линии *GSE*. Здесь наш однородный сплав начнет насыщаться — железом (ферритом), если наша точка находится влево от *S*, углеродом (скорее цементитом Fe_3C) — для точек вправо от *S* и железом и углеродом — в точке *S*. В любой точке поля *GPS* мы имеем феррит + насыщенный аустенит, а в поле *SRE* — цементит + насыщенный аустенит.

В любой точке сейчас же над линией *PSR* мы имеем насыщенный аустенит эвтектического состава (0,85%) плюс или избыток феррита, или избыток цементита, а когда мы охлаждаем ниже линии *PSR*, этот аустенит разлагается на $Fe + Fe_3C$, образуя эвтектический перлит. Это превращение имеет место при постоянной температуре. Точка *G* на диаграмме есть критическая

точка для чистого железа и при охлаждении ниже этой точки железо претерпевает аллотропическое превращение из γ -железа в α -железо.

Мы можем рассматривать линию GS тем же путем, как мы разбирали линию GE на диаграмме свинец-сурьма (фиг. 31). Присутствие сурьмы понижает начальную точку кристаллизации свинца, а присутствие углерода понижает точку превращения железа.

Какая-нибудь сталь может первоначально представлять собой однородный твердый раствор углерода в γ -железе. Когда сталь охлаждается ниже линии PSR , весь аустенит исчезает и вместо него мы имеем механическую смесь Fe и Fe_3C .

Для того чтобы такое превращение имело место, необходима некоторая диффузия атомов углерода и железа в первоначальном твердом растворе. Первоначально углерод равномерно распределен в аустените и, когда происходит превращение, атомы углерода могут мигрировать в одни участки, где они соединяются с железом, образуя Fe_3C (цементит), и оставлять другие участки фактически свободными от углерода (феррит или чистое железо). При нормальной температуре этого превращения подвижность (тепловая энергия) атомов железа и углерода значительна, так что необходимая диффузия происходит с достаточной скоростью. Если, однако, сталь, находящаяся в аустенитовой фазе, охлаждается быстро или закаляется, то для полного завершения диффузии времени недостаточно и превращение задерживается на неполной или неравновесной стадии.

Если сталь охлаждается до комнатной температуры при помощи закалки, тепловая энергия атомов становится такой низкой, что диффузия фактически невозможна и сталь остается неограниченно долго в неравновесных условиях.

Хотя мы имеем «застывание» нормального превращения в промежуточных стадиях, тенденция к достижению равновесных условий все еще имеет место и задерживается только недостатком подвижности атомов. Если тепловая энергия увеличится путем нагрева стали после закалки, сплав может приблизиться к своим условиям равновесия так близко, как это желательно.

Предшествовавшие рассуждения касались фазовых превращений, от которых зависят все методы термической обработки стали. Сталь может находиться при комнатной температуре в ее нормальном или равновесном состоянии или в неравновесном состоянии, в результате закалки, проведенной выше точки ее превращения. Следует заметить, что диаграммы состояния не определяют ни одного неравновесного состояния, так как при их помощи определяют только постоянные соотношения (равновесное состояние). Причиной применения термической обработки является то, что сталь в неравновесном состоянии имеет свойства, резко отличающиеся от свойств нормальной стали.

2. Виды термической обработки

Отжиг. Всякая операция нагрева, за которой следует медленное охлаждение, называется отжигом, т. е. нагретый предмет охлаждается гораздо более медленно, чем он остывал бы на открытом воздухе. Этого можно достигнуть покрытием горячего металла изолирующим материалом, например известью или золой, или оставив его охлаждаться в печи.

Отжиг применяется для восстановления (частичного или полного) нормальных условий в металле или сплаве, полностью находящемся в неравновесном состоянии, и его эффективность отвечает повышенной подвижности атомов, которая позволяет им перегруппироваться в более стабильное положение.

Короткий период нагревания с последующим, относительно быстрым охлаждением дает частично светлый отжиг.

Отжиг намертво является процессом продолжительного нагревания с последующим медленным охлаждением, полностью приводящим металл в равновесное состояние.

В основном отжиг применяется для размягчения отвердевших при обработке металлов или сплавов, причем он вызывает равноосность искривленных зерен. Металлы после холодной обработки находятся в метастабильном состоянии, отжиг позволяет атомам в деформированных кристаллах перегруппировываться в равноосные зерна. Отжиг также уменьшает всякие механические напряжения, возникающие в металлическом предмете после операции холодной обработки. Отжиг может быть применен как к сплавам, так и к чистым металлам.

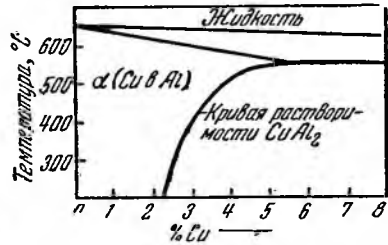
Улучшение структуры. Улучшение структуры для большинства цветных металлов и сплавов состоит в нагревании металла после холодной обработки до точки несколько выше температуры перекристаллизации и в последующем охлаждении. При такой температуре образуется новый вид зерен, причем эти зерна имеют минимальный размер. Скорость охлаждения не существенна, так как она не оказывает влияния на размер зерен. Если охлаждение производится медленно, операция, приводящая к перекристаллизации, представляет собой то же самое, что и отжиг.

Закалка. Когда тело нагрето и затем погружено в холодную воду или какую-либо другую жидкость, охлаждающую его быстрее, чем охлаждал бы воздух, говорят, что тело закалено. Жидкость употребляется в качестве закалочной среды; наиболее обычной для этих целей жидкостью является вода. Другими закалочными средами, служащими специальным целям, являются масла, растворы солей, расплавленные соли, воздушные потоки, жидкий воздух и охлаждающие смеси.

Целью закалки является сохранение некоторых структурных форм, устойчивых при высоких температурах, но обычно изменяющихся при медленном охлаждении.

Закалка применяется только для сплавов, но не для чистых металлов.

В качестве примера, иллюстрирующего эти положения, вернемся к рассмотрению диаграммы железо-углерод (см. фиг. 45). В точке G чистое железо при охлаждении переходит из γ - в β -форму, и никакая закалочная операция не может быть произведена достаточно быстро, чтобы предупредить это изменение и сохранить железо в γ -форме при комнатной температуре. При закалке сталей, однако, превращение включает не только переход γ - в β -железо (β -форма позднее переходит в α -железо), но также и диффузию углерода из аустенита в цементит; для этой диффузии требуется достаточное время, этим можно воспользоваться для прекращения процесса. У чистого железа указанное превращение включает только перегруппировку атомов в решетке (без необходимости диффузии) и, следовательно, такое превращение труднее приостановить. Установлено, что закалка не только не оказывает влияния на чистое железо, но и очень мало влияет на низкоуглеродистые мягкие стали, так что, как правило, закалкой обрабатываются только высокоуглеродистые стали.

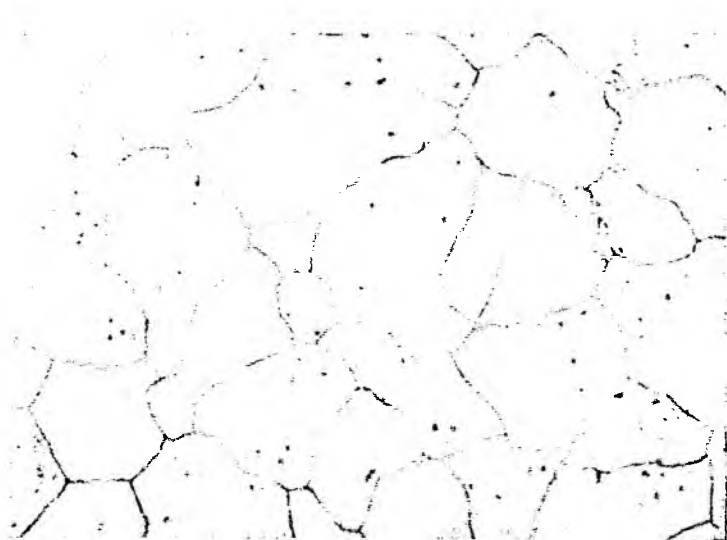


Фиг. 94. Часть диаграммы состояния системы алюминий-медь

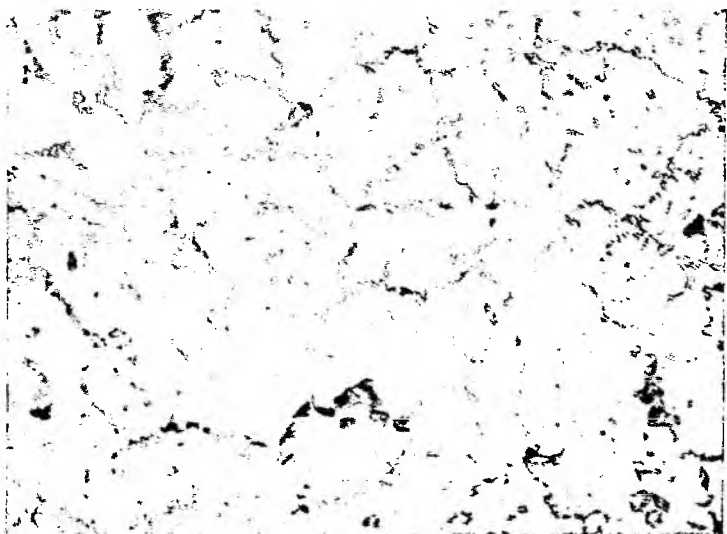
Чистый металл можно получить в неравновесном (неустойчивом) состоянии при комнатной температуре только в том случае, когда температура превращения близка к комнатной температуре. Олово, например, испытывает аллотропическое превращение при температуре немного ниже комнатной, образуя «серое» олово, поэтому возможно получить олово при обычной температуре или в равновесной «белой» (бета) форме или в неравновесной форме «серого» (альфа) олова.

Образование хрупкого, порошковатого серого олова дает начало процесса, известного под названием «оловянной болезни» или «оловянной чумы».

Дисперсное твердение. На фиг. 94 представлена часть диаграммы состояния алюминий-медь. Из этой диаграммы видно, что растворимость меди в твердом алюминии невелика и что растворимость уменьшается с падением температуры (сравните с рассуждениями по фиг. 40). Сплав, содержащий 4% Cu, станет гомогенным твердым раствором немедленно после застывания, но к тому времени, когда он будет охлажден до 200°, раствор будет содержать только 25% Cu, а остаток меди выделится в форме CuAl_2 . Проверка медленно охлажденного сплава, состоящего из 4% Cu и 96% Al, покажет присутствие кристаллов твердого α -раствора и видимых кристаллов CuAl_2 . Если же сплав



Фиг. 95. Литой сплав после нагревания и закалки. Сплав теперь готов для выделения мельчайших зерен твердых соединений путем нагрева (дисперсное твердение) или для старения; $\times 100$



Фиг. 96. Литой сплав (тот же, что и на фиг. 95) после дисперсного твердения. Заметны видимые мелкие зерна выделившегося соединения

закалить от 500° , разложение приостановится и сплав будет состоять из однородного α -раствора. Выделение избытка интерметаллического соединения в закаленном сплаве еще возможно, но в значительной степени предупреждается недостаточной подвижностью атомов. Если сплав будет затем несколько нагрет (например до 200 или 300°), происходит замедленный распад твердого раствора и среди зерен α -раствора образуется много чрезвычайно мелких частиц CuAl_2 . Они невидимы под микроскопом, но на их присутствие указывает увеличение твердости сплава после обработки. Так как соединение CuAl_2 очень твердо, присутствие большого числа этих тонких частиц среди α -кристаллических зерен закрепляет большинство плоскостей скольжения и, поскольку скольжение затрудняется, сплав становится более твердым. Решающим условием является размер частиц CuAl_2 , если они слишком велики (как в нормальном сплаве), закрепляющее действие их не обнаруживается.

Приведенный выше пример иллюстрирует механизм дисперсного твердения (упрочнения). Наиболее часто этим методом обрабатываются сплавы на алюминиевой и магниевой основе. В некоторых случаях выделение твердой среды происходит при комнатной температуре и тогда этот процесс носит название старения (фиг. 95 и 96).

3. Термическая обработка сталей

Для термической обработки сталей применяются различные методы, не употребляемые для цветных металлов и сплавов.

Упрочнение. Сталь упрочняется путем закалки сейчас же за линией GSE (фиг. 45). Закалка приостанавливает разложение аустенита и сохраняет одно или более неравновесных переходных веществ, находящихся между аустенитом и нормальной (перлитной) структурой. Как общее правило, только сталь, содержащая более $0,75\%$ С, становится достаточно твердой, но даже и при очень сильной закалке в ней не остается первоначального аустенита. Высокоуглеродистая сталь ($1,5$ — $1,6\%$ С) будет содержать аустенит, если ее быстро охладить после высокой температуры, но, как правило, после закалки в стали не останется аустенита.

Обычной составной частью сильно закаленной стали является мартенсит, представляющий собой первый продукт, образующийся после разложения аустенита. Мартенсит имеет под микроскопом характерную игольчатую структуру, очень тверд и хрупок. Мартенсит уступает в твердости только одной составной части сталей — цементиту. По сравнению с мартенситом аустенит относительно мягок и ковок. Процесс упрочнения, однако, сопровождается некоторыми нежелательными особенностями, так как сталь, имеющая максимальную твердость, будет также и очень хрупкой, а если кусок большой, то закалка вызовет в нем зна-

чительные механические напряжения. Для того чтобы получить сталь, которая соединяла бы в себе лучшие качества мягкой ковкой перлитной стали и твердой хрупкой мартенситной стали, прибегают к процессу отпуска.

Отпуск. Ранее закаленная или упрочненная сталь отпускается путем нагревания до какой-либо точки ниже линии *PSK* (см. фиг. 45) и охлаждается. Охлаждение может быть быстрым или медленным.

Добавочная тепловая энергия, получаемая атомами при нагревании, дает возможность мартенситу продолжить его изменение в направлении стабильной перлитной формы. При разложении мартенсита образуются по порядку троостит, сорбит и, наконец, перлит, каждый из которых мягче, но более вязок и более ковок, чем предшествующее вещество. Степень изменения, или степень отпуска в каждом случае зависит от температуры, до которой нагревается сталь. Чем выше температура, тем более мягок и ковок будет конечный продукт. Правильный отпуск позволяет получить продукцию, имеющую любые свойства между двумя пределами. Отпуск также удаляет механические напряжения, возникающие в предмете при закалке.

Относительно медленная закалка дает приблизительно тот же эффект, что и быстрая закалка с последующим отпуском. Закалка в масле, расплавленном свинце или расплавленных солях представляет собой комбинацию операций упрочнения и отпуска.

На фиг. 97 а, б, в, г и д приведены иллюстрации постепенно-го разложения твердого раствора Fe-C (аустенита).

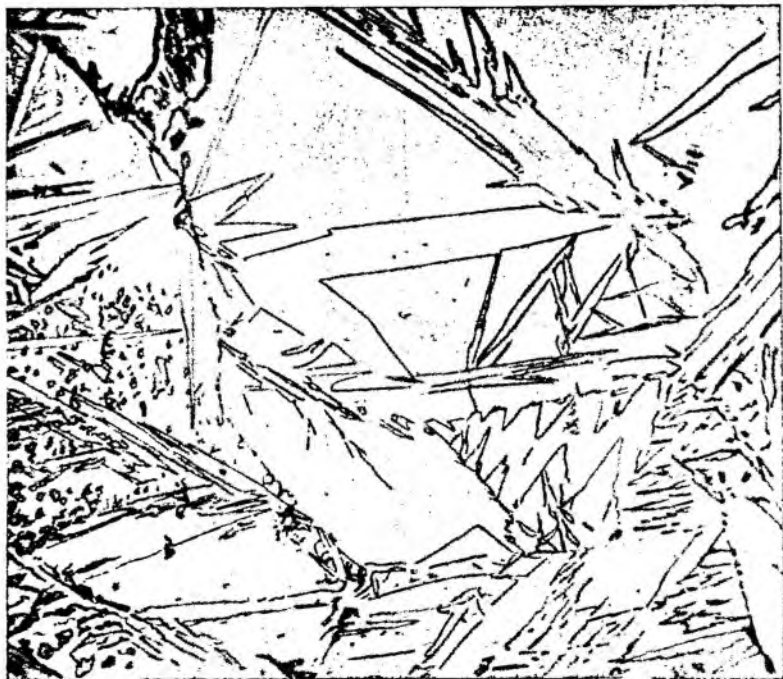
Нормализация. Этот процесс соответствует процессу улучшения структуры, применяемому для цветных металлов и сплавов.

Размер зерен феррита в доэвтектоидных сталях зависит от размера первоначальных зерен аустенита — если первоначальные зерна аустенита были большими, зерна феррита будут также большими. Когда такая крупнозернистая сталь нагрета до температуры выше линии *GS* (см. фиг. 45), образуется новый ряд зерен аустенита, причем эти зерна будут иметь минимальный размер. Если теперь охладить сталь на воздухе (ее можно не закалывать, если не желательно сделать ее тверже), сталь будет иметь зерна, тончайшие из возможных.

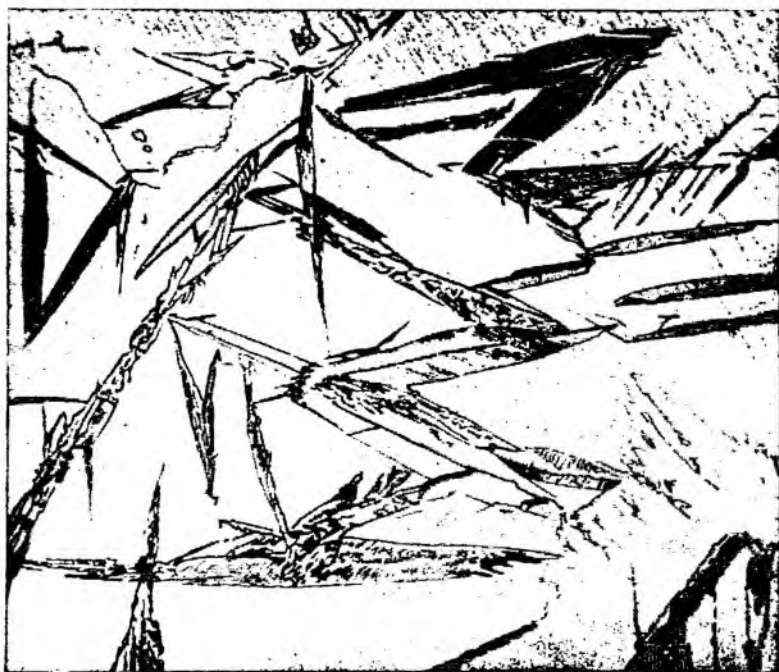
Говорят, что такая сталь нормализована.

Подобная же обработка, применяемая для уменьшения размера и изменения формы игл цементита в заэвтектоидной стали, известна как сфероидизация. При сфероидизации сталь нагревается до точки выше *SK* (см. фиг. 45), и часто необходимо несколько раз повторять этот процесс.

Цементация. Операция цементации отличается от всех других операций термической обработки, рассмотренных нами, тем, что она включает в себя химическое изменение стали. Для цементации обычно применяется низкоуглеродистая сталь, так как



a



b

Фиг. 97. Иллюстрация постепенного разложения твердого раствора Fe-C (аустенита при отпуске); $\times 1000$:
а — сталь закалена, но не отожжена; б — после отпуска при 200°



б



г

Фиг. 97. Иллюстрация постепенного разложения твердого раствора Fe-C (аустенита при отпуске); $\times 1000$: в — после отпуски при 300° ; г — после отпуски при 500° .



Фиг. 97. Иллюстрация постепенного разложения твердого раствора Fe-C (аустенита при отпуске); $\times 1000$:
д — после отпуска при 700°

целью является получение металла, имеющего вязкую, ковкую сердцевину и твердую поверхность или оболочку.

Цементация заключается в нагревании куска низкоуглеродистой стали в течение длительного периода времени (от 8 до 24 час.) в контакте с науглероживающим материалом, таким как древесный уголь, графит, железисто-синеродистый калий, цианистый калий и др. При температуре цементации (около 900°) углерод переходит в сталь, образуя на поверхности куска высокоуглеродистую оболочку. Последующая закалка увеличивает твердость оболочки, но очень незначительно влияет на низкоуглеродистую сердцевину.

Очевидно большая часть углерода диффундирует в сталь в виде газа CO.

Нитрирование. При нитрировании сталь нагревается в атмосфере аммиака при относительно низкой температуре (около 500°) до тех пор, пока не образуется тонкий поверхностный слой нитрата железа вследствие взаимодействия железа с азотом аммиака. Получающаяся нитридная оболочка тверже, чем карбидная.

Термическая обработка легированных сталей. Легированные стали (стали, содержащие необходимые количества других эле-

ментов, помимо железа и углерода) подвергаются в большинстве случаев той же самой термической обработке, что и углеродистые стали. Вследствие их высокой стоимости практически все легированные стали подвергаются термической обработке с целью получить наилучшие возможные качества. Однако присутствие в стали посторонних элементов часто изменяет положение критической точки, и это, конечно, оказывает большое влияние на технологию термической обработки. В случае марганцовистой стали (содержащей 14% Mn) и нержавеющей стали (содержащей 18% Cr и 8% Ni), точка превращения γ - в β -форму понижается настолько, что аустенитная форма становится устойчивой при комнатной температуре.

Эта аустенитная сталь гомогенна под микроскопом, немагнитна и упрочняется очень быстро, когда подвергается какому-нибудь виду холодной обработки.

ЛИТЕРАТУРА

- Merica P. D., Age Hardening of Metals, Trans. A. I. M. E., Vol. 99, 1932.
Sauveur A., Metallography and Heat-Treatment of Iron and Steel, 1926.
Schumacher, The Nature of Metals in Relation to Their Properties, «Scientific Monthly», January 1932.
Talbot A. M. a. Norton J. T. Age-hardening of Magnesium-Aluminium Alloys, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, T. P. 622, 1936.

ЛИТЕРАТУРА НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

(дополнение редактора)

- Бочвар А. А., Основы термической обработки сплавов, 5 изд., М. 1940.
Гевелинг Н. В., Поверхностная электротермообработка, М. 1936.
Минкевич Н. А., Курс термической обработки стали и чугуна, М. 1935.
Нессельштраус Г. З., Основы тепловой обработки стали, Л. 1926.
Портевен А., Введение в изучение термической обработки металлургических продуктов (перевод с французского) М. 1939.

ГЛАВА VII

ПРОМЫШЛЕННЫЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

1. Относительное значение металлов

Располагать металлы по степени их относительного значения невозможно и бессмысленно, так как каждый металл имеет свои индивидуальные свойства, делающие его пригодным для того или иного процесса, и часто нельзя подыскать равноценное вещество, способное заменить данный металл при специальном употреблении его.

Вследствие своего малого электросопротивления (большой электропроводности) медь совершенно неопределима для целей электротехники, железо имеет уникальные магнитные свойства; алюминиевые и магниевые сплавы широко применяются в авиации, где желательна легкость в сочетании с прочностью, а вольфрам представляет собой металл, наиболее подходящий для изготовления нитей электрических ламп.

С точки зрения количества ежегодного производства и потребления железо является важнейшим из всех металлов, за ним по порядку следует медь, свинец и цинк. За последние годы быстро возрастает применение алюминия и магния.

В табл. 6 приведен перечень элементов, применяемых в промышленных металлах и сплавах.

Таблица 6

Элементы в промышленных металлах и сплавах

Применяются как металлы или в сплавах		Применяются только в сплавах	
Технически металлы: Железо (сталь) Медь Свинец Цинк Алюминий Олово Никель Вольфрам Магний	Прочие: Натрий Золото Серебро Платина Хром Кадмий Ртуть Палладий Иридий Селен	Металлы Марганец Молибден Ванадий Кобальт Висмут Сурьма Родий Мышьяк Цирконий Кальций Барий Уран Церий	Металлоиды Углерод Кремний Бор Неметаллы: Азот Фосфор Сера Кислород

2. Железо и сталь

Свойства. Чистое железо — серебристо-белый металл, очень ковкий и сильно магнитный. Его атомный вес 55,84; атомное число 26; температура плавления 1535°; температура кипения 3000°; удельный вес 7,85—7,88; валентность 2 или 3¹. Железо имеет четыре аллотропических модификации: 1) α —стабильная при обычной температуре; 2) β —стабильная² при 770—906°; 3) γ —стабильная при 906—1425° и 4) δ —стабильная выше 1425°. γ -железо имеет кубическую решетку с центрированными гранями, все остальные формы — кубическую центрированную решетку.

Железо в форме промышленно-ценных руд является наиболее распространенным из металлов, находящихся в земной коре. По общему количеству оно уступает только алюминию. Широкое применение железа вызывается прежде всего двумя важнейшими фактами.

1. Железо образует значительное количество полезных сплавов с углеродом.

2. Широкое распространение высокопроцентных железных руд позволяет производить металл дешево и в очень больших количествах.

Железо является самым дешевым металлом. Вдобавок железо имеет единственные в своем роде магнитные свойства, делающие его незаменимым во многих процессах.

Химически чистое железо трудно получить, а электролитное железо (изготавливаемое в небольших количествах) представляет собой только промышленный металл, близкий по составу к чистому железу.

Практически все промышленное железо находится в форме железоуглеродистых сплавов.

Сплавы железа. Во всех обычных железоуглеродистых сплавах железо присутствует как свободное железо (α -железо, феррит) или как Fe_3C (цементит), а углерод может находиться в виде цементита, графита или, частично, в виде цементита и, частично, в виде графита.

Чугун является начальной формой всякого первичного железа (железа, извлеченного из руды, в отличие от вторичного железа, извлеченного из металлического лома) и производится в доменных печах. Чугун содержит много углерода (2,5—4,0%) и

¹ Эти значения валентности правильно указаны для наиболее распространенных соединений железа. Наряду с этим оно может проявлять в своих соединениях и высшую валентность. *Прим. ред.*

² По последним исследованиям точно установлено, что железо имеет только три модификации: α , γ и δ . При 770° α -кристаллы теряют свои ферромагнитные свойства, это давало прежде повод считать, что выше и ниже 770° железо находится в двух разных формах. Однако рентгенографическое исследование показало, что β -кристаллы ничем не отличаются от α -кристаллов. *Прим. ред.*

в твердом состоянии будет содержать 35—50% цементита, если весь углерод будет связан с железом. Однако в большинстве чугунов весь или часть карбида разлагается с образованием железа и элементарного углерода, выделяющегося в форме графита. Соответственно обыкновенный или серый чугун содержит феррит или в форме больших кристаллов, или в форме перлита, или в обеих формах вместе; связанный углерод содержится в форме больших кристаллов цементита, в форме перлита или в обеих формах вместе, кроме того, как уже указывалось, углерод может находиться в свободном виде в форме графита. В предельном случае весь карбид разложится и сплав будет состоять только из феррита и графита.

В сером чугуне свободный углерод выделяется в форме относительно больших участков, и так как графит непрочен и не ковок, сплав будет раскалываться по слоям графита. Это и есть тот графит, который на поверхности излома придает чугуну серый цвет, а отсюда и название этого чугуна.

Серый чугун может рассматриваться как очень загрязненная сталь; загрязнением является графит, который, присутствуя в таком большом количестве, фактически определяет свойства чугуна. Серый чугун не поддается ковке ни при каких температурах и форма ему придается только литьем. Чугун имеет температуру плавления более низкую, чем чистое железо или сталь (см. фиг. 45). Выделение графита вызывает расширение, которое противодействует нормальному сжатию при охлаждении, так что серый чугун застывает без образования раковин.

Белый или закаленный чугун получается при достаточно быстром охлаждении, предупреждающем разложение хоть какой-либо части карбида. Белый чугун содержит весь свой углерод в связанной форме, причем цементита в нем так много, что его свойства отвечают свойствам цементита. Он дает белый излом, чрезвычайно тверд и очень хрупок. Белый чугун слишком крепок для того, чтобы употреблять его в отдельности. Обычно он применяется как закаленный поверхностный слой на сером чугуне или как сырой материал для производства ковкого чугуна. Серый чугун очень хрупок по сравнению с такими ковкими сплавами как сталь, однако он значительно мягче и больше сопротивляется удару, чем белый чугун.

Количество кремния и других веществ, присутствующих в чугуне, имеет большое значение при определении скорости разложения карбида, так что белый чугун можно производить только тогда, когда железо имеет необходимый химический состав.

Ковкий чугун изготавливается путем отжига белого чугуна таким образом, что углерод выделяется в форме тонко измельченного графита, а не большими слоями, как в сером чугуне. Если железо находится в контакте с окисляющим веществом, например с Fe_2O_3 , то при отжиге большая часть углерода окисляется и удаляется в форме CO . Когда углерод полностью уда-

лен отжигом, продукт получает название ковкого чугуна с белой сердцевиной. Ковкие отливки идут на изготовление мелких частей, таких, как фитинги труб. Термин «ковкий чугун» означает, что сплав менее хрупок и имеет большее сопротивление удару, чем серый чугун; этот термин не означает в данном случае, что чугун обработан ковкой или прокаткой.

Сталь представляет собой сплав железа и углерода, содержащий меньше 1,7% С, и производится путем: 1) рафинировки жидкого чугуна или 2) переплавкой и рафинировкой стального лома.

Сталь никогда не содержит свободного углерода или графита, она состоит из механической смеси мягкого, ковкого феррита и твердого цементита. Литое и сварочное железо содержат очень мало углерода и их физические свойства примерно те же, что и у чистого железа. Сварочное железо всегда можно отличить по наличию прожилков шлака. Литое железо не содержит прожилков шлака и состоит почти целиком из зерен феррита. Ни литое, ни сварочное железо не содержит достаточно углерода для того, чтобы можно было повысить их твердость путем закалки.

Таким образом сталь можно определить как сплав железа и углерода, который: 1) содержит феррит и цементит, причем содержание углерода менее 1,7%, 2) содержит достаточно углерода, чтобы быть заметно упрочненным посредством закалки и 3) достаточно ковков для механической обработки, хотя бы в одном температурном интервале. Пункты 1 и 3 отличают сталь от чугуна, а пункт 2 — от литого и сварочного железа.

Низкоуглеродистая, или литая сталь — более мягкая и ковкая и не сильно упрочняется при закалке. Высокоуглеродистая сталь тверже, крепче, менее ковкая, и ее твердость может быть значительно увеличена закалкой. Обычные стали всегда содержат малые количества кремния и серы (иногда фосфора); если содержание этих примесей ниже определенного предела, они оказывают малое влияние на свойства сталей.

В табл. 7 показано, что обычно подразумевается под терминами «мягкая» сталь, «низкоуглеродистая сталь» и т. д.

Чем ниже содержание углерода, тем выше ковкость, электропроводность и магнитная проницаемость. Чем выше содержание углерода, тем больше твердость и твердение при закалке. Заметьте, что сопротивление разрыву и предел упругости (табл. 7) увеличиваются до максимума при 0,85% С, и затем убывают с увеличением содержания углерода выше 0,85%.

Из всех металлов и сплавов сталь применяется наиболее широко. Она употребляется для строительных конструкций, мостов, машин, инструментов, рельсов и пр. Таблица 8 иллюстрирует назначение различных сталей (по содержанию углерода).

Таблица 7

Углеродистые стали ¹

Вид сталей	Углерод %	Сопротивление разрыву кг/см ²	Предел упру- гости кг/см ²	Относительное удлинение на 5,08 см (2 дюйма) %
Очень мягкая . . .	0,05—0,15	2800—3360	1680—2100	34—28
Мягкая	0,15—0,25	3360—4200	2100—2520	28—25
Низкоуглеро- дистая	0,25—0,40	4200—4900	2520—2800	25—22
Среднеуглеро- дистая	0,40—0,60	4900—5600	2800—3360	22—18
Повышенно-угле- родистая	0,60—0,70	5600—6580	3360—3920	18—14
Пружинная . . .	0,70—0,80	6580—7560	3920—5180	14— 8
Перлитная . . .	0,85	8400	5180	5
Высокоуглеро- дистая	1,00—1,10	8050—7700	3850—4200	Следы
Весьма высоко- углеродистая . .	1,10—1,70	7700—6300	3850—3500	Следы

¹ Stoughton and Butts, Engineering Metallurgy, 1930, N. Y.

Таблица 8

Назначение различных углеродистых сталей ¹

Назначение	Углерод %
Заклепки	До 0,10—0,12
Котельное железо	0,10—0,20
Осевая сталь (валы, оси и т. п.)	0,25—0,35
Балки	0,15—0,25
Бандажная сталь	0,45—0,55
Рельсовая сталь	0,45—0,60
Проволока	0,10—0,90
Сталь для ударных инструментов	0,60—0,95
Сталь для режущих инструментов, не подвергающихся ударам	0,80—1,40

Легированные стали и чугуны. Легированные стали можно определить как стали, содержащие один или более других элементов в добавление к железу и углероду — в количествах, достаточных для того, чтобы заметно изменить свойства сплава. Подобное же определение приложимо и к легированным чугунам. Стали с одним дополнительным компонентом называются бинарными (хромистая, никелевая, марганцовистая, вольфрами-

¹ Данная таблица помещена редактором взамен приведенной в оригинале. Таблица взята из книги проф. докт. А. А. Бочвара «Металловедение», 3 изд., 1940.

стая стали); с двумя дополнительными компонентами — тройными сталями (хромоникелевая, никельванадиевая стали) и, наконец, с тремя дополнительными компонентами — четверными сталями (никель-хромистомолибденовая сталь).

Кремний и марганец в незначительных количествах присутствуют почти во всех сталях и чугунах, однако сталь не называется кремнистой, если содержание кремния в ней не доходит до 2 или 3%, и не называется марганцовистой — пока она не будет содержать 7—14% Mn.

Другие легирующие компоненты (никель, кобальт, вольфрам, молибден и др.) дают право называть сталь легированной даже тогда, когда они присутствуют только в малых количествах.

В основном целью легирования сталей является получение сплава с лучшими качествами, чем у углеродистой стали. Легированные стали часто выплавляются в электрических печах для того, чтобы получить наилучшее возможное качество; обычно их подвергают горячей обработке для придания им лучших физических свойств. Вследствие тщательности их производства и высокой стоимости некоторых из легирующих элементов, легированные стали значительно более дороги, чем углеродистые стали. Они применяются там, где качество является первейшим условием.

Легирующие компоненты оказывают значительное влияние на свойства стали, причем этот эффект может иметь одну или несколько из нижеследующих форм:

1. Легирующий компонент может изменить положение критической точки и скорость, с которой происходят критические превращения. Например, эвтектическая точка может быть передвинута влево таким образом, что эвтектическая сталь может содержать менее чем 0,85% C, или интервал превращения может быть понижен настолько, что аустенит станет устойчивым при комнатных температурах.

2. Легирующие компоненты могут образовывать твердые растворы или соединения с железом и углеродом, которые будут обладать лучшими физическими свойствами, чем углеродистая сталь.

3. Легирующие компоненты могут удалить газы и окислы и дать здоровый, чистый сплав. Особенно хороши для этой цели кремний и марганец. Поэтому в малых количествах их добавляют во все стали.

Вероятно наиболее общей характеристикой легированных сталей является то, что они остаются очень ковкими, даже если они очень тверды и крепки. Это невозможно для обыкновенной углеродистой стали, которая по мере увеличения твердости теряет свою ковкость (см. табл. 7).

Здесь мы рассмотрим подробно некоторые из наиболее обычных легированных сталей.

Никелевая сталь обычно содержит 1,5—4,0% Ni и 0,25—0,4% С. Эта сталь имеет перлитную структуру, но обладает большим напряжением растяжения, более высоким пределом упругости и лучшим пределом усталости, чем углеродистая сталь. Эта сталь употребляется для валов моторов, осей, металлических конструкций, машинных поковок и т. д. Инвар, содержащий 36% Ni, имеет наинизший коэффициент термического расширения среди всех известных металлов и сплавов и употребляется для производства часовых маятников, измерительных рулеток и других подобных предметов. Платинит, содержащий 42% Ni, имеет тот же коэффициент термического расширения, что и стекло, и применяется для электрических контактов, соприкасающихся со стеклом. До открытия платинита платина была единственным металлом с соответствующим этим целям коэффициентом расширения, — отсюда и название «платинит».

Хромистая сталь не является простой (т. е. бинарной), так как большинство хромистых легированных сталей обычно тройные (или выше). Стали, содержащие 12% Cr или более, при комнатной температуре являются аустенитными и вследствие их высокой устойчивости против коррозии они включаются в ряд нержавеющей сталей.

Хромоникелевая сталь содержит обычно 0,45—0,95% Cr и 1,0—3,25% Ni при отношении хрома к никелю от 2 до 2½ к 1. Эти стали имеют очень хорошие механические свойства, мелкозернистую структуру и хорошо поддаются горячей обработке. Они широко применяются для колеччатых валов, осей и других частей машин и моторов.

Наиболее широко применяемой из нержавеющей сталей является сталь марки 18-8, содержащая около 18% Cr, 8% Ni и 0,1% С. Это — аустенитная немагнитная сталь.

Марганцовистая сталь обычно содержит около 14% Mn и 1% С. Это — аустенитная сталь и, следовательно, немагнитная. Марганцовистая сталь чрезвычайно вязка, прочна и обладает способностью упрочняться, что характерно для аустенитной стали. Когда кусок марганцовистой стали подвергается наклепу, его поверхность упрочняется и приобретает большее сопротивление износу. Марганцовистая сталь применяется для таких целей, как футеровка шаровых мельниц, дробильных щек и конусов дробилок, для ковшей экскаваторов, рельсовых стрелок и пересечений и несгораемых шкафов.

Помимо указанных присадок к легированным сталям часто добавляются также (обычно в малых количествах) вольфрам, ванадий, молибден и кобальт.

Легированные чугуны обычно содержат небольшие количества хрома и никеля (1—4% Ni, 0,2—0,8% Cr). Эти чугуны прочны, плотны и имеют более тонкую структуру, чем обычный чугун. Они хорошо поддаются механической обработке. Это последнее свойство является важной особенностью для всех чу-

гунов. Другие легированные чугуны содержат более высокий процент легирующих элементов и применяются вследствие их устойчивости против коррозии.

3. Медь

Свойства. Медь представляет собой металл красноватого цвета, очень гибкий и ковкий, и очень хороший проводник тепла и электричества (серебро является единственным металлом, обладающим лучшей электропроводностью, чем медь). Атомный вес меди равен 63,54; атомное число 29; температура плавления 1083°; температура кипения 2310°; удельный вес 8,93—8,95; валентность 1 или 2. Медь кристаллизуется в кубической системе и не имеет аллотропических модификаций.

В противоположность железу медь производится в технически чистой форме в больших количествах и широко применяется в этой форме для электрических проводов. Электролитная медь обычно содержит более 99,9% Cu.

В табл. 9 приведены марки меди, применяемые в СССР, и их назначение ¹.

Таблица 9

Марки меди ¹

Марка	Cu %	Примеси, %		Всего примесей %	Основное назначение
		Bi	Sb		
M1	99,9	Следы	Следы	0,1	Для электротехнических целей сплавов с содержанием больше 60% Cu Для сплавов с содержанием менее 60% Cu Неответственное литье
M2	99,7	•	0,005	0,3	
M3	99,5	0,003	0,05	0,5	
M4	99,0	0,005	0,2	1,0	

¹ А. А. Бочвар, *Металловедение*, 3-е изд., 1940.

Сплавы меди. Основная масса сплавов на медной основе представляет собой твердые растворы, причем легирующий металл (или металлы) растворены в меди. Эти сплавы тверже и прочнее, чем медь, и, как правило, обладают лучшими литейными и механическими качествами.

Латунь представляет собой медно-цинковый сплав (см. фиг. 63). Большинство применяемых латуней состоит из одно-

¹ Дополнение редактора.

родного твердого α -раствора. Желтая латунь содержит достаточно цинка (20—30%) для получения полностью насыщенного α -раствора. Красная латунь содержит меньшее количество цинка (0—20%). Некоторые латуни содержат достаточно цинка, чтобы превысить растворимость α -раствора, и состоят из смеси α - и β -фаз (например металл Мунца).

Многие латуни, помимо меди и цинка, содержат еще и другие металлы; часто добавляется свинец с тем, чтобы придать латуни лучшие механические качества. В некоторых латунях присутствуют алюминий и никель — вместе или в отдельности.

Название бронза первоначально относили к группе медно-оловянных сплавов.

В последнее время стали называть бронзами многие сплавы, которые могли бы быть определены как латунь. Различные бронзы и латуни, так же как и специальные бронзы и специальные сплавы на медной основе, применяются для различных целей. Ниже в табл. 10 приводится перечень некоторых обычных медных сплавов и их состав.

Таблица 10

Сплавы меди

Наименование	Состав, %								Примеси
	Cu	Mn	Sn	Ni	C	P	Pb	Sn	
Бронза	80	—	—	—	—	—	—	20	Pb; Fe
Лучшая бронза . .	90	—	—	—	—	—	—	10	
Патронная латунь	67—70	—	33—30	—	—	—	—	—	
Монетная бронза	95	—	1	—	—	—	—	4	Fe
Обычная высокая бронза	65	—	35	—	—	—	—	—	
Константан	60—45	0—1,4	—	40—55	0,1	—	—	—	
Монель	55	—	—	45	—	—	—	—	—
Медь (электролитная)	99,90—99,993	—	—	—	—	—	—	—	
Германское серебро (лучшее)	46	—	34	20	—	—	—	—	Pb; Fe
Твердая фосфористая бронза	93	—	—	—	—	0,2	—	7	
Латунь	80	—	20	—	—	—	—	—	
Мунц-металл . . .	60	—	40	—	—	—	—	—	
Никелевое серебро	65—56	—	25—34	10	—	—	—	—	
Красная латунь .	89,83	—	5—12	—	—	—	3,10	2—5	

В табл. 11 приведен¹ состав латуней, применяемых в СССР.

¹ Дополнение редактора.

Таблица 11

Латуни ¹

Название	Марка	Содержание Cu, %		Добавки, %		Всего при- месей % 0/0	Содер- жание Zn
		норма	допуск	Pb	Sn		
Томпак	ЛТ90	90	±1	—	—	0,20	Остальное
Полутомпак	Л80	80	±1	—	—	0,25	
Латунь	Л68	68	+2,—1	—	—	0,25	
Латунь	Л62	62	±1,5	—	—	0,40	
Латунь	Л59	59	+1,—2	—	—	0,90	
Мунц-металл	ЛС59	59	+1,—2	0,8—1,9	—	1,00	
Латунь морская	ЛМ70	70	±1	—	1—1,5	0,20	
Латунь морская	ЛМ62	62	±1	—	1—1,5	0,40	

¹ А. А. Бочвар, Металловедение, 3-е изд., 1940.

4. Свинец

Свойства. Свинец представляет собой металл голубовато-белого цвета, очень мягкий и ковкий, чрезвычайно гибкий, с очень низким сопротивлением на разрыв. Свинец — относительно плохой проводник электричества.

Его атомный вес 207,20; атомное число 82; температура плавления 327,5°; температура кипения 1620°; удельный вес 11,35; валентность 2 или 4. Свинец кристаллизуется в центрированной кубической системе и не имеет аллотропических модификаций.

Свинец применяется не только в металлическом виде, но и в виде химических соединений, наиболее важным из которых являются свинцовые белила $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. Свинец очень устойчив в отношении многих корродирующих жидкостей и в связи с этим применяется для изготовления труб и сборников серной кислоты.

Сплавы свинца. Важнейшие сплавы на свинцовой основе включают в себя твердый свинец, сурьмяный свинец и различные сплавы белого металла. Сплавы белого металла содержат свинец и другие легкоплавкие металлы: сурьму, олово, цинк, висмут, кадмий и мышьяк. Подшипниковые металлы обычно содержат частицы таких соединений, как $SbSn$, внедренные в мягкую основу; твердые частицы соединений принимают на себя износ, а мягкая основа позволяет подшипнику вплотную подходить к движущемуся валу. Эти подшипниковые металлы обеспечивают также хорошую циркуляцию смазки. Если подшипник нагревается, легкоплавкий подшипниковый металл расплавляется, прежде чем будет нанесен вред движущемуся валу. Припой и типографский металл также являются сплавами на свинцовой основе. Сурьмянистый свинец широко применяется для аккумуляторных батарей.

Термин «твердый свинец» часто применяется к сурьмянистому свинцу, хотя и другие элементы, кроме сурьмы, сообщают свинцу твердость.

Большинство свинцовых сплавов представляет собой механические смеси металлов или металлов и соединений; в этой группе сплавов очень редко встречаются твердые растворы.

В табл. 12 приведен перечень некоторых обычных свинцовых сплавов и их состав.

Таблица 12

Сплавы на свинцовой основе

Наименование	Состав. %								
	Pb	Sb	Sn	Cu	Bi	Mg	As	Fe	Al
Сурьмянистый свинец	100—75	0,25	—	—	—	—	—	—	—
Подшипники для легкой службы	90—80	10—17	10—0	0—1	—	—	—	—	—
Металл для армирования бетона	67	—	25	—	8	—	—	—	—
Твердый подшипниковый металл	98,7	—	—	—	—	1,3	—	—	—
Свинцовая фольга	86	—	1,9	—	—	—	—	6,9	5,5
Свинцовая дробь	99,8	—	—	—	—	—	0,2	—	—
Припой	50	—	50	—	—	—	—	—	—
Припой (паяльный)	67	—	33	—	—	—	—	—	—
Типографский металл	58	15	26	1	—	—	—	—	—
Баббиты	Подшипниковый сплав на Pb- и Sn-основе								
Твердый свинец	Pb-щелочной металл и Pb-щелочно-земельный металл								

В табл. 13 приведены ¹ марки и составы некоторых подшипниковых сплавов, применяемых в СССР.

Таблица 13

Некоторые подшипниковые сплавы (баббиты) ¹

Марка	Содержание. %				Примечание
	Pb	Sn	Sb	Cu	
Б16	66,25	16	16	1,75	Кроме того, 1,5% As и 1,55% Cd
Б10	73	10	15	1,75	
БС	81,75	—	17	1,25	
БМ	72,75	11,5	11	1,75	

¹ А. А. Бочвар, *Металловедение*, 3-е изд., 1940.

¹ Дополнение редактора.

5. Цинк

Свойства. Цинк — металл голубовато-белого цвета, очень хрупкий при нормальной температуре, но ковкий при 100°. Он достаточно хороший проводник электричества. Атомный вес цинка 65,38; атомное число 30; температура плавления 419°,4; температура кипения 907°; удельный вес 7,14; валентность 2.

Цинк кристаллизуется в гексагональной системе и не имеет аллотропических модификаций.

Чистый цинк применяется в качестве защитного покрова для железа (гальванизация), из него делают листы для кровли и электроды сухих элементов. Окись цинка также имеет большое промышленное значение.

Сплавы цинка. Наибольшее количество цинка для сплавов идет на производство латуни, которая рассматривалась в совокупности с медью. Многие сплавы белого металла (подшипниковые металлы, припой и т. д.) состояются на цинковой основе. Большое применение имеют также цинковые сплавы, предназначенные для литья; вследствие своей легкоплавкости и жидкотекучести цинковые сплавы особенно пригодны для этой цели.

В табл. 14 указано несколько типичных сплавов на цинковой основе.

Таблица 14

Сплавы на цинковой основе

Наименование	Состав, %						
	Zn	Sn	Pb	Cu	Al	Sb	Ni
Батарейные плиты	63	21	12	3,2	—	—	—
Литейный сплав	85	8	—	4	3	—	—
Цинковый припой	57—45	—	—	34—45	—	—	8—10
Белый припой	60	—	—	40	—	—	—
Цинковый баббит	69	26	—	5	—	3	—

6. Олово

Свойства. Олово — серебристо-белый металл, очень ковкий и чрезвычайно гибкий. Его атомный вес 118,70; атомное число 50; температура плавления 231°,9; температура кипения 2270°; удельный вес серого 5,75; ромбического 6,55; тетрагонального 7,31; валентность 2 или 4. Обычное, или белое олово (β -олово) имеет тетрагональную двойную центрированную решетку. Серое (α -олово), являющееся аллотропической модификацией, имеет центрированную кубическую решетку. Олово устойчиво против коррозии и наибольшее применение имеет при производстве жести. Олово широко применяется в качестве футеровки или покрытия сосудов для хранения пищи; в случае применения для

этой цели других металлов может быть опасность металлического отравления.

Сплавы олова. Олово применяется в бронзах и других сплавах на медной основе и во многих сплавах белого металла. Припой и баббиты на оловянной основе и т. д. обычно признаются лучшими из всех, однако высокая стоимость олова заставляет использовать в большей степени сплавы на свинцовой и цинковой основе, как более дешевые.

В табл. 15 приведены некоторые из обычных сплавов на оловянной основе.

Таблица 15

Сплавы на оловянной основе

Наименование	Состав, %				Примеси
	Sn	Sb	Cu	Pb	
Баббит	89	7,3	3,7	—	Zn
Сплав „Британия“	91	7—8	1,4	—	
Подшипниковый дизельный	80	15	5	—	
Посудный сплав	89—74	0—7,6	0—3,5	0,20	
Припой (оловянный)	67	—	—	33	
Оловянная фольга	88	0,5	4	8	
Мишура (фольга)	60	—	—	40	

7. Никель

Свойства. Никель — белый металл, довольно твердый и прочный, очень гибкий и ковкий. Его атомный вес 58,69; атомное число 28; температура плавления 1452°; температура кипения 2900°; удельный вес 8,90; валентность 2 или 3.

Никель встречается в двух кристаллографических формах: 1) α -никель, имеющий гексагональную плотную решетку, и 2) β -никель, имеющий кубическую решетку. β -форма устойчива при комнатных температурах.

Никель обладает наилучшими из всех металлов, за исключением железа, магнитными свойствами.

Никель, как чистый металл, применяется главным образом для никелирования. Никель устойчив против коррозии и хорошо полируется.

Сплавы никеля. Наиболее важным применением никеля является производство легированных сталей и монель-металла. Большинство сплавов на никелевой основе имеют свойства, приближающие их к благородным металлам — они очень устойчивы против коррозии, нагревания и окисления. Очень большое количество применяемых никелевых сплавов делает невозможной их полную классификацию в этой книге. В табл. 16 приведены некоторые сплавы на никелевой основе.

Таблица 16

Сплавы на никелевой основе

Наименование	Состав, %									При- меси
	Ni	Mn	Al	Si	Fe	Cr	Cu	Mo	W	
Алюмель ¹	94	2,5	2,61	1	0,5	—	—	—	—	Al
Хромель ¹	80	—	—	—	—	20	—	—	—	
Иллиум ²	63	1	—	—	1	21	6,5	0,5	2	
Монель-металл	68	—	—	1,1	1,9	—	28	—	—	
Нихром ¹	75	2	—	—	12	11	—	—	—	

¹ Применяется для реостатов, нагревательных приборов, термопар и т. п.

² Сплав, устойчивый против коррозии. В некоторых случаях иллиум может применяться как вещество, заменяющее платину.

8. Золото

Свойства. Золото — оранжево-красный металл, очень мягкий и наиболее гибкий и ковкий из всех металлов. Оно является хорошим проводником тепла и электричества и очень устойчиво против коррозии. Его атомный вес 197,2; атомное число 79; температура плавления 1063°; температура кипения 2600°; удельный вес 19,26; валентность 1 или 3.

Золото кристаллизуется в кубической системе и не имеет аллотропических модификаций. Оно в основном является валютным металлом, кроме того, применяется для ювелирных работ и для медицинских целей.

Сплавы золота. Золото, используемое как денежный запас, сохраняется в форме слитков практически чистого золота. Для монет и ювелирных изделий золото, с целью придания ему прочности, сплавляется с другими металлами. В табл. 17 приведены составы простейших сплавов золота.

Таблица 17

Сплавы золота

Наименование	Состав, %					
	Au	Ag	Cu	Cd	Ni	Zn
22 карата	92	4,2	4,2	—	—	—
10 каратов	42	12—20	38—16	—	—	—
Зеленое золото	75	11—25	—	13	—	—
Стандартные золотые монеты (английские)	92	—	8	—	—	—
Стандартные золот. монеты (США)	90	—	10	—	—	—
Белое золото	85—75	—	—	—	10—8	2—9
Желтое золото	53	25	22	—	—	—

9. Серебро

Свойства. Серебро — чистобелый металл, несколько более твердый, чем золото, и второй вслед за ним по гибкости и ковкости. Его атомный вес 107,88; атомное число 47; температура плавления $960^{\circ},5$; температура кипения 1950° ; удельный вес 10,50; валентность 1.

Серебро кристаллизуется в кубической системе и не имеет аллотропических модификаций. Из всех металлов серебро — лучший проводник тепла и электричества.

Серебро употребляется в качестве денег (монеты и валютный запас), для ювелирных работ и производства утвари. В значительном масштабе серебро употребляется также в фотографии. Кроме того, серебро применяется в медицине, при стерилизации воды и в некоторых сплавах цветных металлов¹.

Сплавы серебра. В табл. 18 приведены некоторые обычные серебрясодержащие сплавы.

Таблица 18

Наименование	Сплавы серебра			
	Состав, %			
	Ag	Cu	Zn	Примеси
Серебро (монеты США) . . .	90	10	—	
Серебряный припой	63	30	7,5	
Подшипниковый сплав . . .	2,5	—	—	Cd

10. Легкие металлы

Свойства. Относительно недавно к группе промышленных металлов добавились два легких металла — алюминий и магний. Рост их значения за последние двадцать или тридцать лет был совершенно исключительным, и они, безусловно, имеют блестящее будущее. С промышленной точки зрения алюминий — старший из двух, так как металлургия алюминия была разработана раньше, чем для магния.

Выдающейся особенностью этих двух металлов является их малый удельный вес и то, что прочные сплавы из них могут быть получены без заметного снижения преимущества их легкого веса.

Алюминий — белый металл, чрезвычайно легкий и очень гибкий. Его атомный вес 26,97; атомное число 13; температура плавления $657^{\circ},8$; температура кипения 1800° ; удельный вес 2,70; валентность 2 или 3. Алюминий кристаллизуется в кубической системе и не имеет аллотропических модификаций. Удельная электропроводность алюминия составляет примерно 60% электропро-

¹ В последнее время серебро применяется для покрытий поверхностей особо ответственных котлов и холодильников, в качестве добавки в антифрикционные и другие сплавы и для других технических целей. *Ред.*

водности меди, но если рассчитывать на единицу веса, то у алюминия электропроводность окажется большей, чем у меди. Алюминий очень устойчив против коррозии вследствие защитного слоя, образующегося на его открытой поверхности.

Алюминий применяется для производства прочных сплавов в автомобилестроении, самолетостроении и для железнодорожных конструкций, кроме того, из алюминия делают фольгу, кухонную посуду. Его широко используют также в качестве раскислителя расплавленной стали.

Магний—белый, чрезвычайно мягкий металл, очень гибкий и ковкий. Его атомный вес 24,32; атомное число 12; температура плавления 651°; температура кипения 1110°; удельный вес 1,74; валентность 2. Магний кристаллизуется в гексагональной плотной решетке и не имеет аллотропических модификаций. Магний очень активен химически, поэтому металл и его сплавы сильно подвержены действию кислот.

Металлический магний применяется для производства прочных и легких сплавов для конструктивных целей, а также в фотографии и пиротехнике.

Сплавы легких металлов. В табл. 19 приведены некоторые сплавы алюминия и магния.

11. Другие металлы

Ртуть — единственный из обычных металлов, который остается жидким при нормальной температуре. Она имеет самое различное применение: для производства медикаментов и химических, для амальгамации, в различных приборах и т. п.

Марганец, кобальт, молибден и ванадий применяются главным образом как легирующие компоненты в сталях. **Вольфрам** применяется в сталях, а также для производства нитей электрических ламп. **Хром** применяется в сталях и для хромовых покрытий.

Платиновые металлы (платиноиды) составляют группу из шести металлов (платина, иридий, осмий, родий, палладий и рутений), из которых наиболее важным является платина. Платина — благородный металл, очень устойчивый против коррозии. Применяется она для ювелирных изделий и лабораторного оборудования (тигли, щипцы и пр.)¹.

Прочие металлы — кадмий, сурьма, мышьяк и висмут применяются прежде всего как младшие легирующие компоненты в большом числе сплавов цветных металлов (главным образом в сплавах белого металла). Кадмий также применяется в некотором количестве для кадмиевых покрытий. Все эти металлы имеют очень низкую температуру плавления.

Смешанные сплавы. В табл. 20 приведены некоторые обычные сплавы, не включенные ни в одну из других таблиц этой

¹ В настоящее время платина, родий и иридий применяются в технике. Начинает применяться для технических целей палладий. *Ред.*

Алюминиевые и магниевые сплавы

Таблица 19

Наименование	Состав, %								
	Al	Si	Fe	Zn	Cu	Mn	Mg	Cd	Примеси
Алюминиевые сплавы¹									
Литейный сплав 43	—	—	1	—	—	—	—	—	Al; Si
» » 145	—	—	1,25	10	2,5	—	—	—	Al
Сварочный » 5S	95	—	—	2	2	1,5	—	—	
» » 175	—	—	—	—	—	—	—	—	
(дуралюминий)	92	—	—	—	3,5—4,5	0,4—1	0,2—0,75	—	
Сварочный сплав 51S	—	0,6—1,2	—	—	—	—	0,45—0,8	—	Al
Сплав для фасонного литья	92—82	—	0,3	—	8—18	—	—	—	Mg; Mn; Si; Zn.
Магниевые сплавы									
До WA	8	—	—	—	—	—	92	—	
До WD	8,3	—	—	—	2	—	88	1	
До WT	—	—	—	—	3,8	0,2	92	2	

¹ Номера являются обозначениями сплавов Американской алюминиевой компании.

главы. Первые три сплава этой таблицы являются легкоплавкими (некоторые плавятся ниже 100°). Стеллит, металл Хаунэса и карбид вольфрама представляют собой чрезвычайно твердые сплавы, сохраняющие твердость при высоких температурах.

Таблица 20

Смешанные сплавы

Наименование	Состав, %													Примеси	
	Vl	Pb	Sn	Cd	Co	Cr	W	Ni	Fe	Mn	C	S	Si		
Сплав Розе . . .	50	28	22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Сплав Липновца (t° плавл. = 70—74°) . . .	50	27	13	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Эвтектический сплав (t° плавл. = 96°)	53	32	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Стеллит	—	—	—	—	80	20—35	0—10	—	—	—	—	—	—	—	
Пермаллой . . .	—	—	—	—	0,4	—	—	78	21	0,2	0,04	0,04	0,03	—	
Карбид вольфрама	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	WC; Co; Ni
Металл Хаунэса	—	—	—	—	45	15	40	—	—	—	—	—	—	—	

ЛИТЕРАТУРА

- Cone E. F., Trends in American Alloys Steel Production, Metals and Alloys, Vol. 7, June, 1936.
 International Critical Tables, Vol. II, New York, 1927./
 Mineral Industry During, Vol. 43, 1934.
 Stoughton B., Metallurgy of Iron and Steel, Ed. 4, New York, 1935.
 Stoughton a. Butts, Engineering Metallurgy, New York, 1930.

ЛИТЕРАТУРА НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

(дополнение редактора)

- Афанасьев А. Е., Магниеые сплавы, 1937.
 Бауэр и Ганзен, Медноцинковые сплавы (перевод с немецкого), 1934.
 Вол (под ред. М. П. Славинского), Цинк и его сплавы, 1933.
 Градусов П. И. и Мурач Н. Н., Справочник по свойствам и применению цветных металлов и их сплавов, 1933.
 Дьюс, Металлургия бронзы (перевод под ред. М. П. Славинского).
 Зайцев А. К., Типовые баббиты, 1932.
 Окнов, Металлография чугуна, 2 изд., 1938.
 Пивоварский, Высококачественный чугун, 1930.
 Плаксин И. Н., Металлургия благородных металлов (главы о сплавах и применении благородных металлов), Металлургиздат, 1942.
 Справочник металлурга по цветным металлам, под ред. Мурача Н. Н., т. I, 1940.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

МЕТАЛЛУРГИЯ

ГЛАВА VIII

ИСТОЧНИКИ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Все металлы и сплавы первоначально получают из рудных месторождений, залегающих в земной коре.

Во многих случаях один и тот же металл может быть использован многократно, так что металл, заключенный в каком-либо предмете, может пройти повторно через различные переделы, прежде чем примет свой настоящий вид.

В металлургии и других отраслях техники было найдено удобным разделять металлы на первичные и вторичные в соответствии с источником их получения.

Первичными являются металлы, извлекаемые непосредственно из руды, вторичными — металлы, получаемые из лома. Различие это не имеет никакого значения для качества металла; нет ни одного физического или металлургического испытания, которое позволило бы определить, является ли исследуемый металл первичным или вторичным. Практически вся сталь содержит некоторое количество вторичного металла, часто же шихта мартеновских печей на 90% состоит из лома.

Последующее изложение металлургических процессов будет в основном касаться извлечения металлов из руд, т. е. производства первичных металлов. Методы производства вторичных металлов и сплавов не имеют принципиального отличия от тех, которые применяются при извлечении и рафинировании первичных металлов, и часто один и тот же завод производит и вторичный и первичный металлы. Однако многие металлургические заводы применяют в качестве сырья только лом. Термин «вторичный металл» несколько неопределенен, обычно он относится к самому металлическому лому, но он также применим и к металлической продукции, получаемой из лома.

1. Первичные металлы

Руды. Руда может быть определена как естественное скопление совокупности минералов, из которого металл или металлы могут быть рентабельно извлечены. Понятие «рентабельно» есть фактор, определяющий, является ли данное месторождение рудой или пустой породой, и полное освещение этого простого утверждения будет включать в себя не только детальное изуче-

ние процессов извлечения металлов, но также и изучение различных фаз горного дела, геологии, географии и экономики¹. Железные руды, например, могут быть сочтены за пустую породу, если они расположены слишком далеко от месторождений ископаемых углей или от индустриальных центров. Месторождение может содержать большое количество металла (например, алюминий в глине) и все-таки быть бесполезным в качестве металлической руды ввиду отсутствия достаточно рентабельного метода извлечения металла. Громадные медные порфиновые месторождения на юго-западе США до тех пор не стали рудой, пока открытие флотации не сделало возможным их обработку. Студент-металлург никогда не должен настолько увлекаться технической стороной вопроса, чтобы забыть тот факт, что металлургические операции должны иметь экономическое обоснование.

Можно сказать, что термин «руда» обычно относится к «твердокаменной» руде. Некоторые металлические минералы содержатся в россыпных месторождениях (золото, олово, платина), в которых полезные минералы не связаны с другими минералами, а находятся в свободном состоянии. Эти месторождения со всех точек зрения соответствуют данному нами определению, но тем не менее их очень редко называют рудами. Термин «руда» ограничивается понятием твердокаменных металлсодержащих полезных ископаемых.

Металлсодержащие минералы в руде являются рудными или ценными минералами. Термин «ценные минералы» или «ценности» распространен широко и может относиться как к рудным минералам, так и к самим металлам.

Неценные минералы в руде составляют пустую породу, или минералы пустой породы, то же название носит и вмещающая порода, отбываемая вместе с рудой. Например типичная свинцово-цинковая руда может содержать следующие минералы: галенит PbS , сфалерит ZnS , пирит FeS_2 , сидерит $FeCO_3$ и кварц SiO_2 . Галенит и сфалерит являются рудными минералами, а пирит, сидерит и кварц — минералами пустой породы.

Демаркационная линия, проходящая между рудными минералами и минералами пустой породы, фиксируется все тем же понятием «рентабельности», приведенным нами при определении руды. Извлечение железа из пирита и сидерита в указанной руде экономически нерентабельно, а поэтому они являются минералами пустой породы. Однако большое месторождение достаточно чистого сидерита может быть ценной железной рудой. Если пирит в нашей свинцово-цинковой руде содержит золото, он будет рассматриваться как рудный минерал.

Рудные минералы. Ценный металл может находиться в руде в виде самородного металла или в виде химического соединения.

¹ Представление о рентабельности в социалистической экономике принципиально отличается от одноименного представления в экономике капиталистических стран. *Прим. ред.*

Обычными рудными минералами являются самородные металлы, сульфиды, окислы, силикаты, хлориды, карбонаты и сульфаты. В табл. 21 приведены формы нахождения важнейших металлов. На фиг. 98 и 99 приведены микрофотографии некоторых рудных минералов. Ниже указаны также немногие из наиболее распространенных рудных минералов. За исключением пирита они представляют собой рудные минералы тех металлов, которые в них заключены. Пирит может использоваться из-за содержащейся в нем серы или золота и серебра, но как железная руда он неудобен. Точно так же не извлекается железо, заключенное в борните и халькопирите.

Таблица 21

Формы нахождения важнейших металлов

Самородные	Окислы	Сульфиды	Карбонаты	Силикаты	Хлориды
Au	Fe	Cu	Fe	Ni	Ag
Cu	Al	Pb	Zn	Cu	Cu
Pt	Sn	Zn	Cu	Mn	Mg
Ag	Cr	Ni	Mg	—	Na
Pd	Mn	Ag	Mn	—	K
Hg	W	Co, Mo	Pb	—	—
Ir	Cu	Sb, Cd	—	—	—
—	—	Hg, Bi	—	—	—

Главные рудные минералы

Самородные металлы

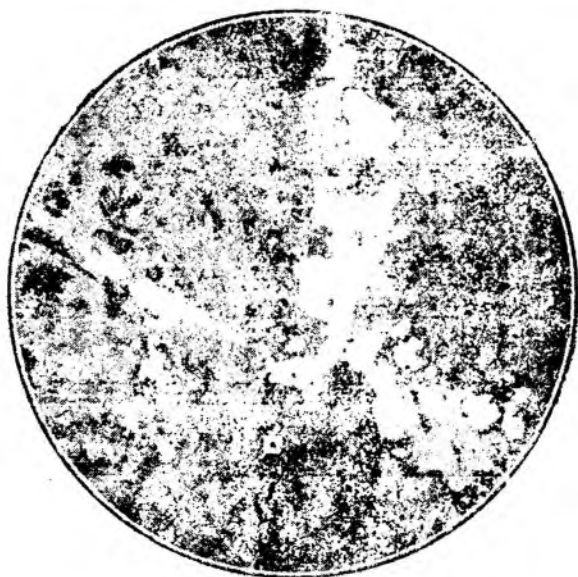
Золото
Серебро
Медь
Платина
Электрум (сплав золота и серебра)

Окислы

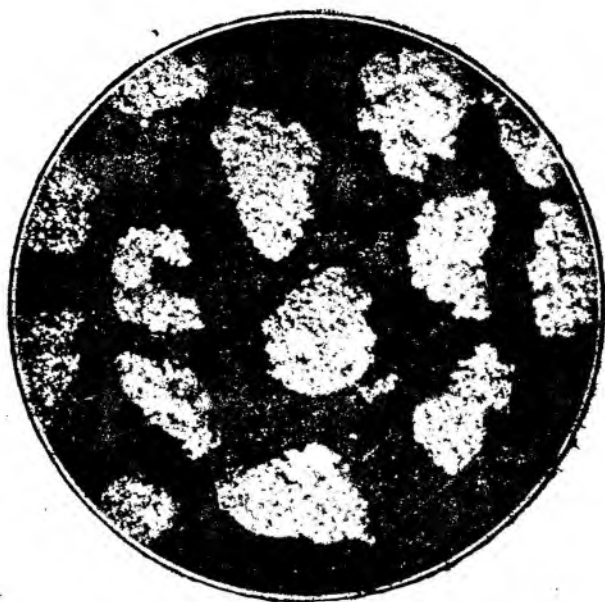
Гематит Fe_2O_3
Магнетит Fe_3O_4
Лимонит $Fe_2O_3 \cdot H_2O$
Боксит $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$
Корунд Al_2O_3
Касситерит (оловянный камень) SnO_2
Цинкит ZnO
Франклинит $ZnO \cdot (Fe, Mn)_2O_3$
Вольфрамит $(Fe, Mn)WO_4$
Шеелит $CaWO_4$
Хромит $FeCr_2O_4$
Куприт Cu_2O
Пирролюзит MnO_2

Сульфиды

Галенит (свинцовый блеск) PbS
Сфалерит (цинковая обманка) ZnS



а



б

Фиг. 98. Микрофотографии рудных минералов:
а — золото с галенитом и пиритом в сфалерите —
белое золото; светлосерое — пирит; более светлое —
галенит; темносерое — сфалерит (Риддерское ме-
сторождение); б — золото, выделенное из руды
Балейского месторождения; $\times 30$



a



b

Фиг. 99. Микрофотографии рудных минералов:
а — черное — кварц, серое — пираргирит, светло-
серое — галенит; $\times 145$; б — раздробленные зерна
пирита в халькопирите; $\times 100$

Халькозин (медный блеск) Cu_2S
 Ковеллин CuS
 Халькопирит (медный колчедан) CuFeS_2
 Борнит Cu_3FeS_3
 Пирит [железный (серный) колчедан] FeS_2
 Миллерит NiS
 Пентландит $(\text{Ni}_3\text{Fe})_{11}\text{S}_{10}$
 Киноварь HgS
 Молибденит MoS_2
 Стилбит (сурьмяный блеск) Sb_2S_3
 Висмутит Bi_2S_3
 Аргентит (серебряный блеск) Ag_2S .

Карбонаты

Сидерит FeCO_3
 Смитсонит ZnCO_3
 Малахит $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
 Азурит $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
 Церуссит PbCO_3
 Магнезит MgCO_3
 Родохрозит MnCO_3

Силикаты

Хризоколла $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
 Каламин $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{SiO}_3$
 Роданит MnSiO_3
 Гарниерит $\text{H}_2(\text{Ni}, \text{Mn})\text{SiO}_4$
 Виллемит Zn_2SiO_4

Хлориды

Кераргирит (роговое серебро) AgCl
 Атакамит $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$

Сульфаты

Брошантит $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$
 Хальконтит $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Арсениды и антимониды

Шмальтин $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_2$
 Тетраэдрит Cu_4SbS_3
 Полибазит $(\text{Ag}, \text{Cu})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$
 Энаргит Cu_3AsS_4
 Пираргирит Ag_3SbS_3

Качество руды. Качество руды обозначает количество ценного металла в руде. Оно дается в процентах металла или металлического окисла, за исключением золотых, серебряных и платиновых руд, где анализ приводится в граммах на тонну¹.

Ниже приводятся примеры качества типичных руд.

Медные руды:

2,5% Cu (среднее)
 0,75% Cu (порфиновые, вкрапленные руды)
 0,5% Cu (самородные медные руды)

¹ В англо-американских странах содержание благородных металлов дается в унциях на короткую или на длинную тонну. (1 короткая тонна — 29 167 унций). *Прим. ред.*

Железные руды:

50% Fe (США)
30% Fe (Европа)
30% Fe (США известковая порода)
20% Fe (редко — должны быть обогащены)

Цинковые руды:

4% Zn (округ Джоплин)
12% Zn (округ Бьютт)

Свинцовые руды:

8% Pb (среднее)
5% Pb (округ Джоплин)

Серебряные руды: свыше 300 г/т Ag серебряные руды встречаются сравнительно редко. Большую часть серебра получают как побочный продукт при переработке свинцовых, золотых и медных руд.

Золотые руды: свыше 6 г/т Ag (минимальное содержание)

Оловянные руды 2,0% Sn

Ртутные руды 1,0% Hg

Алюминиевые руды 50—60% Al_2O_3 (бокситы)

Вольфрамовые руды 1,0% WO_3

Молибденовые руды 0,5—3,0% Mo

Ванадиевые руды 1,0—5,0% V_2O_5

Магниевые руды 12% $Mg(MgCl_2 \cdot 6H_2O)$

Никелевые руды 2,0% Ni

Марганцевые руды 40% Mn

Хромовые руды 40% Cr_2O_3

Качество россыпных или аллювиальных месторождений обычно бывает ниже, чем качество жильной руды того же металла. Так, золотая руда жильного (коренного) месторождения, как правило, должна иметь более 6 г/т Au, в то время как золотые россыпи выгодно обрабатывать даже если содержание в них золота составляет 0,07 г/м³. Это объясняется тем, что россыпные месторождения можно разрабатывать более легко и дешево, чем жильные.

Некоторые металлы не находятся в руде отдельно, а всегда практически ассоциированы с другими металлами и считаются попутным продуктом данного металла. Примерами могут служить кадмий (находится в цинковых рудах), платина (в никелевых и медных рудах), кобальт (в никелевых рудах) и мышьяк, сурьма и висмут (в свинцовых рудах). Много золота и большая часть серебра добываются из руд цветных металлов (свинца, меди, цинка).

В приведенных выше примерах указывается среднее качество руд, содержащих один какой-нибудь металл. Если руда содержит два или более полезных металла, цифры должны быть значительно изменены.

Классификация руд. С металлургической точки зрения не существует научной классификации руд и многим рудам даются различные наименования в связи с их определенной характеристикой. Приводимая ниже классификация охватывает собой наиболее распространенную номенклатуру руд. Безусловно некоторые из этих наименований могут быть отнесены к отдельным видам руд.

А. Руды, называемые по полезному металлу: свинцовые руды, медные руды.

Б. Руды, называемые по двум или более полезным металлам: свинцово-цинковые руды, золото-серебряные руды, медно-кобальто-никелевые руды. Эти руды могут быть названы полиметаллическими.

В. Руды, называемые по форме нахождения полезного металла: сульфидные руды, окисленные руды (сульфидные руды могут содержать арсениды и антимониды).

Г. Руды, называемые по типу пустой породы: кварцевые руды (пустая порода в основном представляет кварц); глинистые руды (пустая порода в основном состоит из глины); карбонатные руды (пустая порода — кальцит); окисленные или охристые руды (пустая порода — окислы железа); кислые руды (кварцевые руды); основные руды (пустая порода — металлические окислы или карбонат); самоплавкие руды (руды, в которых пустая порода содержит кислоты и основания, или кварц и окислы металлов, в таких соотношениях, что при плавке образуется легкоплавкий шлак без добавления флюсов).

Д. Руды, называемые по содержанию металла: богатые или бедные руды, руды первого или второго класса.

Е. Руды, называемые по размеру кусков материала: крупные или мелкие руды, рядовая руда; последнее название дается руде, поступающей с рудника и содержащей куски всех размеров в отличие от дробленого и классифицированного материала, получаемого на определенных стадиях металлургического передела.

Ж. Руды, называемые по методу обработки: руда для непосредственной плавки, руда для обогащения, руда для выщелачивания, руда для амальгамации, руда для цианирования.

3. Специальная классификация:

1. Руда для бессемерования — термин, применяемый только к железным рудам. В этой руде содержание железа должно по крайней мере в 1000 раз превосходить содержание фосфора.

2. «Сухая» или кварцевая руда — название, даваемое металлургами-свинцовиками и медниками для руд, содержащих драгоценные металлы (золото и серебро), но недостаточное количество меди или свинца для того, чтобы их можно было плавить без добавки богатых медных или свинцовых руд.

3. Сульфидные и легкообрабатываемые (кварцевые) руды — обычные наименования золотых руд. Верхняя часть золотых жил обычно содержит свободное золото, так как сопутствующие сульфидные минералы или выветрились или окислились. Руды такого типа носят название окисленных или

легкообрабатываемых, в то время как руды, в которых золото тесно связано с сульфидами, называются основными рудами.

4. Упорные руды — руды, которые по тем или иным причинам трудно поддаются обработке обычными методами.

2. Вторичные металлы

Вторичные металлы с каждым годом приобретают все большее значение. В США, например, за последние годы количество производимой вторичной меди превышает количество первичной, количество вторичного свинца почти равно продукции первичного свинца. Что касается черных металлов, то в США почти 50% их получают из лома.

Лом включает все типы металлических изделий, не пригодных более для употребления, и такие отходы литейных, прокатных или механических производств, как обрезки, стружки, сплески, окалина, бракованные слитки, пенки и пр. Большая часть металлического лома применяется непосредственно для производства новых сплавов, так как при производстве сплавов не обязательно применять первичный, чистый или несплавленный металл.

Промышленность вторичных металлов породила целый ряд спецификаций, при помощи которых лом классифицируется для покупки и продажи. Сталеплавильные заводы пользуются такими обозначениями, как «тяжелый лом для плавки», «легкий лом» и «листовой лом». Примерами типичной классификации цветного лома могут служить следующие:

И сорт тяжелой меди. Эта медь должна состоять из безоловянистой меди толщиной не меньше 1,5 мм, может включать троллейную проволоку, тяжелую арматурную проволоку, незапутанную, а также новую безоловянистую медь, чистые медные обрубки и обрезки и чистые медные сегменты.

И сорт желтых латунных стружек. Этот сорт должен состоять из желтой латунной стружки, свободной от алюминия, магния, марганца; стружки не должны содержать более 3% свободного железа, масла или другой влаги, должны быть свободны от баббитов и должны сдаваться в виде, пригодном для опробования.

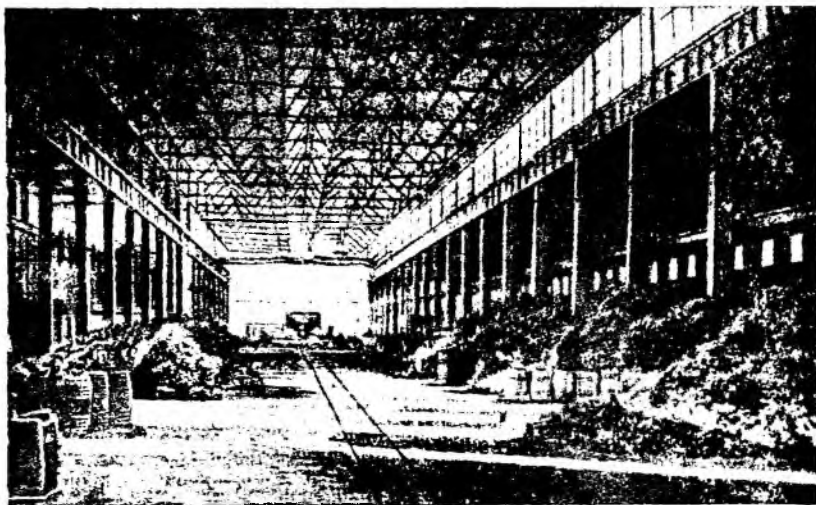
Старый лом алюминевых листов. Должен содержать чистый старый несплавленный лист или обработанный алюминиевый лист, свободный от железа, грязи или других посторонних примесей, не должен содержать спиц, покрышек радиаторов и листов самолетов.

И сорт олова (оловянная посуда). Состоит из консервных банок и устройств для содовой воды; содержание олова должно составлять не менее 84%.

Обработка лома обычно включает сортировку и классификацию материала на различные классы перед тем, как металл по-

стует в плавильные или рафинировочные печи. Легкий лом, как, например, стружка, перед плавкой часто брикетируется в плотные блоки.

На фиг. 100 показан завод вторичных металлов.



Фиг. 100. Вид завода вторичных металлов. На полу виден лом, готовый для классификации

ЛИТЕРАТУРА

Bain H., The Rise of Scrap Metals, Mineral Economics, Chapter VIII New York (A. I. M. E.), 1932.

Fulton C. H., The Ores of Copper, Lead, Gold and Silver, U. S. Bureau of Mines Techn. Paper, 143, 1917.

Furness J. W., The Future of Secondary Metals, Engineering and Mining Journal, Vol. 135, № 1, January 1934.

Garber, P. B., Scrap, Engineering and Mining Journal, Vol. 135, № 9 September 1934.

Tzsch S., Scrap and the Copper Market, Engineering and Mining Journal, Vol. 134, № 7, July 1933.

Tzsch S., Scrap and the Lead Market, Engineering and Mining Journal Vol. 134, № 9, p. 371, September 1933.

ЛИТЕРАТУРА НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

(дополнение редактора)

Пиканский М., Мировой рынок цветных металлов, 1938.

Мурач Н. Н., Металлургия вторичных металлов, 1933.

Потресов В. Е., Экономика цветной металлопромышленности, 1939.

Шпирт А., Минеральное сырье и война, М., 1941.

Фельдман Г. М., Сырьевые ресурсы редких металлов за границей их использование. М., 1940 г.

ОБОГАЩЕНИЕ РУД

1. Общие сведения

Первым процессом, который руда проходит после того, как ее выдали из рудника, является обогащение, называемое также концентрацией или механической обработкой.

Обогащение руд представляет собой процесс механического разделения зерен полезных минералов от минералов пустой породы, получения обогащенной части или концентрата, содержащего большинство полезных минералов, и отделения хвостов, содержащих минералы пустой породы.

Поскольку большинство металлов находится в рудах в форме химических соединений, металлосодержащие минералы должны быть подвергнуты химической обработке (пирометаллургическому или гидрометаллургическому процессу) для разрушения химических соединений и освобождения металлических элементов. Эти химические процессы, как правило, очень дорогие, причем стоимость их пропорциональна количеству перерабатываемого материала. Так, проплавить 1 т 5%-ной свинцовой руды будет стоить столько же, сколько 1 т 50%-ной руды, но количество полученного металла в первом случае будет в 10 раз меньше, чем во втором. Плавка 5%-ной свинцовой руды вообще экономически невыгодна, однако применение относительно дешевых обогатительных операций делает обработку такой руды экономически выгодной.

Большая часть богатых руд, могущих итти непосредственно в плавку, уже выработана, и в настоящее время промышленность с каждым годом все больше и больше зависит от бедных руд. Обработка этих руд была бы невозможна без применения новейших методов обогащения. Как конкретную иллюстрацию экономики обогащения, мы приводим следующую пример из книги Таггарта «Справочник по обогащению».

Пример¹. Предположим, что руда содержит галенит, вкрапленный в массу доломита. Предположим далее, что добытая руда содержит 5% Pb, рыночная цена свинца равна 0,155 доллара за 1 кг, стоимость добычи и подъема на поверхность составляет 3,0 доллара на 1 т, транспортировка к ближайшему плавильному заводу обходится в 5,0 долларов за 1 т. Стоимость

¹ Taggart, Handbook of Ore Dressing, 1927.

флюсов, потребных для плавки 5%-ного материала, равна 10,0 долларов на 1 т. Извлечение при плавке составляет 97%. Завод платит 95% рыночной цены за извлеченный металл. Предположим далее, что при помощи обогащения галенит может быть отделен от доломита в концентрат, содержащий 60% Pb, что при этом будет потеряно 5% Pb, что стоимость процесса составит 0,75% доллара на 1 т, стоимость перевозки концентрата 10,0 долларов на 1 т, стоимость шихты 2 доллара на 1 т и что 97% Pb, заключенного в концентрате, извлечено и оплачено в размере 95% рыночной цены. Ниже рассчитан сравнительный баланс для 100 т руды. В этом примере обогащение не только покрывает дефицит в 11,55 долларов на 1 т, но приносит еще прибыль в 1,43 доллара на 1 т.

Без обогащения

Добыча	100 т руды по цене	3,0 дол.	300,00 долл.
Перевозка	100 т » » »	5,0 »	500,00 »
Плавка	100 т » » »	10,0 »	1000,00 »
			1800,00 долл.
Из 100 т руды получено	4365 кг Pb по цене 95% от		
	0,155 долл. за 1 кг		645,05 долл.
Дефицит			1154,95 »
			1800,00 долл.

С применением обогащения

Из 100 т руды получено	7,92 т 60%-ного концентрата,		
	содержащего 4752 кг Pb		
При плавке получено	4150 кг Pb, что при цене 95% от		
	0,155 долл. за 1 кг дает		612,80 долл.
Добыча	100 т руды по цене 3,0 долл.		300,00 »
Обогащение	100 т » » » 0,75 »		75,00 »
Перевозка	7,92 т концентрата по цене 10,00 долл. . .		79,20 »
Плавка	7,92 т » » » 2,0 »		15,64 »
Прибыль			142,76 »
			612,80 долл.

То обстоятельство, что большинство полезных минералов вкраплено очень тонко, что они тесно ассоциированы с минералами пустой породы, вызывает необходимость в разделении или освобождении различных минералов друг от друга, прежде чем они могут быть собраны в отдельный продукт.

Это освобождение достигается путем размола (дробления и измельчения) руды. После того как руда измельчена до надлежащего размера, она подвергается некоторым процессам концентрации, разделяющим смесь минеральных зерен на два или большее число продуктов.

Размол и концентрация представляют собой основные операции обогащения руд; но помимо них имеется еще целый ряд важных процессов: грохочение и классификация минеральных смесей, сгущение, обезвоживание и фильтрация рудных пульп.

После этого краткого введения мы переходим к рассмотрению различных обогатительных операций.

2. Размол

Законы дробления. Закон Риттингера гласит, что количество энергии, затрачиваемой на дробление или измельчение, пропорционально количеству вновь образуемой поверхности. Этот закон, подтвержденный многочисленными исследователями, означает, что полезная работа, производимая при размоле, равна поверхностной энергии вновь образованной поверхности.

Предположим, что мы имеем кубическую частицу, размер грани которой равен d . Поверхность этой частицы будет равна $6d^2 \text{ см}^2$. Теперь положим, что при помощи идеальной дробильной машины мы разделим нашу частицу на 8 кубиков с гранями, равными $\frac{d}{2}$ см. Поверхность каждого маленького кубика будет равна:

$$6 \left(\frac{d}{2} \right)^2 = \frac{3d^2}{2} \text{ см}^2,$$

а общая поверхность всех восьми кубиков

$$8 \cdot \frac{3d^2}{2} = 12d^2 \text{ см}^2.$$

При этом увеличение поверхности составит:

$$12d^2 - 6d^2 = 6d^2 \text{ см}^2.$$

Предположим далее, что мы раздробили каждый из маленьких кубиков на еще меньшие, с гранью в $\frac{d}{4}$ см.

Поверхность каждого из них состоит:

$$6 \left(\frac{d}{4} \right)^2 = \frac{3d^2}{8} \text{ см}^2.$$

Теперь, однако, мы имеем $8 \cdot 8 = 64$ кубика, общая поверхность которых составит:

$$64 \cdot \frac{3d^2}{8} = 24d^2 \text{ см}^2,$$

а увеличение поверхности будет равно

$$24d^2 - 12d^2 = 12d^2 \text{ см}^2.$$

Заметьте, что в каждом случае мы уменьшали размер частицы наполовину, причем вторая операция давала вдвое больше новой поверхности, чем первая. Если бы мы проследили этот процесс дальше, то нашли бы то же самое соотношение, а именно, что поверхность увеличивается тем больше, чем меньше размер частицы, при равных сокращениях диаметра. Другими сло-

вами, значительно больше новой поверхности образуется при дроблении 1 т частиц размером в 1 см до размера в 0,5 см, чем при дроблении 1 т того же материала от 30 до 15 см. Это основное правило вытекает из простых геометрических расчетов и сохраняется во всех случаях, даже и тогда, когда частицы не имеют кубической формы.

Поскольку энергия, требуемая для дробления или измельчения, пропорциональна количеству вновь образуемой поверхности, очевидно, что измельчение будет расходовать больше мощности, чем дробление, и явится поэтому более дорогой операцией. Машины, применяемые для тонкого измельчения, резко отличаются от машин для крупного дробления, но совершенно независимо от разницы, существующей в типах машин, следует помнить, что тонкое измельчение значительно более трудно (а следовательно, и дорого), чем крупное дробление.

Кроме этих общих соображений, необходимо учесть, что породы и руды отличаются различной твердостью и плотностью, и поэтому при дроблении они оказывают различное сопротивление.

В шкале Гросса¹ «Сопротивления дроблению» приведены следующие минералы:

Минерал	Сопротивле- ние дроблению	Твердость минерала (по Моосу)
Кварц	1,000	7
Пирит	0,788	6—6,65
Сфалерит	0,311	3,5—4
Кальцит	0,231	3,0
Галенит	0,192	2,5

Многие плотные породы, например диабазы, дробятся труднее, чем хрупкие породы, вроде кварца и гранита. Породы или руды, содержащие много глинистых материалов, с трудом проходят через дробилку, даже если они относительно мягки.

Первичное дробление. Дробление и измельчение на обогатительных фабриках осуществляется обычно в две или более стадии, причем для каждой стадии применяются различные типы машин. Исследования показали, что стадийное дробление и измельчение значительно более эффективно, чем размол при помощи одной машины.

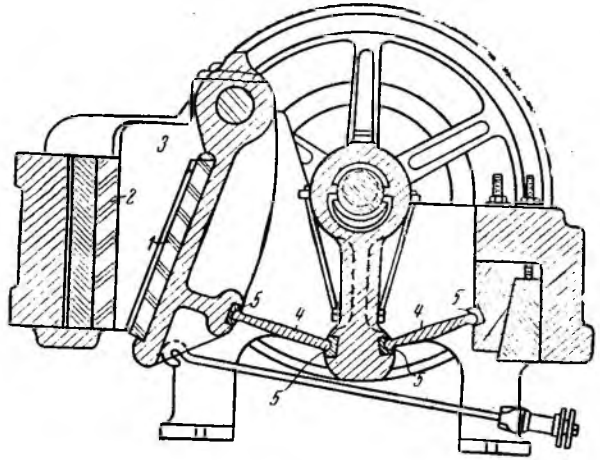
Первая стадия носит название первичного, или крупного дробления; для этой цели обычно применяют один из двух типов машин: 1) несколько видоизмененные щековые дробилки Блека или 2) конические дробилки.

Первичные дробилки принимают сырую руду с рудника и дробят ее до размера, достаточного для подачи в следующую стадию дробления.

¹ Gross a. Zimmerley, *Crushing and Grinding II.*

Разрез щековой дробилки представлен на фиг. 101. Она состоит из тяжелой главной рамы, несущей подвижную и неподвижную щеки. В верхней своей части подвижная щека подвешена на валу, она приводится в качание при помощи шатуна и стержня, которые в свою очередь приводятся в движение от главного приводного вала. Порода подается между дробящими щеками, где она сдавливается и дробится ими при движении подвижной щеки вперед. Обычно дробилка приводится в движение через шкив, насаженный на главный вал. Задний колебатель сопряжен с регулировочным устройством, показанным на фиг. 101. При помощи болта этот клин может подниматься и опускаться, что позволяет регулировать расстояние между подвижной и неподвижной щеками.

Дробление происходит только при движении щеки вперед, при обратном ее ходе дробилка работает вхолостую. Поэтому для сохранения энергии во время холостого хода и возвращения ее во время рабочего хода эти дробилки имеют большое маховое колесо, без



Фиг. 101. Щековая дробилка Блека:

1 — подвижная щека; 2 — неподвижная щека; 3 — боковая плита; 4 — опорный колебатель; 5 — подшипник колебателя

которого в первичном двигателе возникали бы разрушающие напряжения от переменной нагрузки.

Щековые плиты и сами щеки или боковые плиты подвергаются истиранию от действия дробимой руды; они изготавливаются из закаленного чугуна, марганцовистой стали или из других мало изнашивающихся материалов. В случае износа их можно легко заменить. Износ этих плит зависит от количества раздробленной руды и ее природных свойств и выражается обычно в весовых количествах стали, израсходованных на 1 т переработанной руды. Тагарт указывает, что для марганцовистой стальной футеровки средний расход стали составляет 0,5—30 г/т раздробленной руды, а для закаленного чугуна 10—90 г/т руды.

Углом захвата называется наибольший угол, образуемый двумя щеками, при котором они могут захватить куски руды и дробить их; если угол, образуемый щеками, будет больше, куски

не будут захватываться, они будут просто выдавливаться щеками кверху и не попадут в дробилку. Угол захвата щековых дробилок изменяется в зависимости от размера машины от 11 до 23°. Угол захвата мало интересует производителей, так как хорошо сконструированная дробилка будет захватывать и дробить любой кусок, который по своим размерам может попасть в дробилку. В некоторых дробилках вместо гладких плит применяют плиты с вертикальным нарифлением.

Отверстие, в которое поступает руда, называют пастью дробилки. Размеры пасти определяются шириной дробящих щек и расстоянием между ними, измеренным под прямым углом к неподвижной щеке. Размер дробилки определяется по размерам пасти в миллиметрах или в дюймах, например дробилка 1676 × × 2134 обозначает, что расстояние между щеками равно 1676 мм, а ширина щек 2134 мм. Расстояние между щеками всегда указывается первой цифрой, а ширина щек — второй. Расстояние между щеками всегда является меньшей из двух цифр и определяет собой размер наибольшего куска, могущего попасть в дробилку. Так, дробилка 1676 × 2134 может принимать руду с размером кусков не крупнее 1676 мм.

Разгрузочной щелью называется отверстие, через которое разгружается раздробленная руда, причем, разумеется, его ширина изменяется в зависимости от положения подвижной щеки.

Разность между передним и задним положением подвижной щеки называется ходом, или шагом дробилки. Для малых дробилок шаг равен 10—20 мм и для больших 25—50 мм. Для хрупких руд (кислые породы, кварц) применяют короткий шаг; для крепких руд (основные породы) необходим длинный шаг, так как они деформируются без раскрашивания.

Средняя ширина выпускной щели является наилучшим мерлом размера дробленого продукта (часто минимальное отверстие дается как ширина щели). Отношение ширины пасти к ширине выпускной (разгрузочной) щели называют степенью измельчения и оно равно отношению наибольшего куска в питании к наибольшему куску в разгрузке.

В табл. 22 приведены некоторые данные о щековых дробилках Блека.

Действительная «степень измельчения» для любой дробилки обычно бывает меньше цифр, подсчитанных выше, так как наибольший кусок в питании обыкновенно бывает меньше ширины пасти, а средний кусок и значительно меньше.

Размер первичной дробилки зависит от крупности руды, подлежащей дроблению. На многих подземных рудниках руда подвергается дроблению и грохочению перед подъемом, в связи с этим максимальная величина кусков руды не превышает 250—460 мм в диаметре. Первичная дробилка для руды такого типа не должна иметь ширину пасти больше 460 мм. Крупные пер-

вичные дробилки (ширина пасти 1420—2130 мм) применяют для руды из открытых разработок, где на дробление направляются очень большие глыбы.

Производительность дробилки определяется числом тонн конечного продукта за час.

Таблица 22

Размер выпускной щели, степень измельчения и угол захвата в дробилках Блека

Размер дробилки мм	Величины								
	минимальная			средняя			максимальная		
	ширина мм	степень измельчения	угол захвата, градусы	ширина мм	степень измельчения	угол захвата, градусы	ширина мм	степень измельчения	угол захвата, градусы
178×254	19	9,3	13,5	25,4	7	12,1	38	4,7	11,1
254×508	19	13,3	21,1	31,7	8	20,0	38	6,7	19,5
381×610	51	7,5	21,5	76	5	20,0	89	4,3	19,2
457×762	64	7,2	20,2	76	6	19,6	89	5,1	19,0
1423×1829	178	8,0	23,8	203	7	23,4	254	5,6	22,5
2134×3048	254	8,4	23,2	305	7	22,6	356	6,0	22,1

В каталогах изготовителей обычно указываются приближенные значения средней производительности, причем действительная производительность может очень значительно отклоняться от этих цифр. Производительность зависит от скорости движения дробилки (от числа оборотов приводного вала в минуту), она также зависит от характера руды. Производительность снижается по мере увеличения степени измельчения.

В табл. 23 приведены данные о производительности некоторых типовых щековых дробилок при определенных специфических условиях. В этой же таблице указана мощность, требующаяся для этих дробилок. Как правило, расход мощности на 1 т руды больше для маленьких дробилок, чем для больших. Однако для некоторых типов дробилок расход мощности пропорционален количеству раздробленного металла, и всякое увеличение его повлечет за собой рост расхода энергии.

Регулировку щековых дробилок можно производить путем изменения скорости, изменения числа качаний, путем замены шатуна или эксцентрика, изменения угла захвата соответствующей регулировкой щеки. Однако, если не происходит радикального изменения в характере питания дробилки, к этим мероприятиям приходится редко прибегать, так как они требуют много вре-

мени и средств. Если дробилка тщательно выбрана в соответствии с заданием, редко встречается необходимость в изменении скорости, числа качаний и т. д. против рекомендуемых изготовителем.

Таблица 23

Производительность щековых дробилок типа Блека

Размер пасти, мм	При- мер- ный вес, т	Примерная производительность					Размеры	
		максималь- ное число оборотов приводного вала в 1 мин.	максимальная		минимальная		привод- ного вала мм	Максимальная потребная мощ- ность, л. с.
			размер кольца мм	произво- дитель- ность т/час	размер кольца мм	производи- тельность т/час		
610×1828	63	150	101,6	180	63,5	99	1980×457	150
915×1068	42,5	175	152,4	130	107,6	68	1980×457	115
915×1220	45	160	152,4	144	101,6	77	1980×457	125
1068×1220	66,8	150	203,2	232	127,0	106	2444×508	150
1220×1524	103,5	120	254,0	405	152,4	212	3025×660	180
1422×1828	160	95	254,0	482	177,8	279	3660×762	250
1524×2733	191	90	304,8	882	203,2	405	3660×44	300
2676×2194	218	90	304,8	999	203,2	459	3660×44	300

Часто приходится производить регулировку разгрузочной щели. Истирающее действие породы значительно изнашивает поверхности щек, что увеличивает величину разгрузочной щели, поэтому размер ее необходимо время от времени корректировать. Регулировка щели, как было указано выше, производится при помощи клина, находящегося позади заднего сухаря.

Другой тип дробилок — гирационная дробилка с подвешенным валом — показана на фиг. 102. Эта дробилка состоит в основном из неподвижной дробящей поверхности, имеющей форму перевернутого усеченного конуса, внутри которой движется дробящая поверхность в виде прямого усеченного конуса. Руда дробится в сужающемся книзу кольцевом пространстве между двумя дробящими поверхностями. Подвижной конус монтируется на вертикальном валу, который поддерживается крестовиной, укрепленной в верхней части кожуха дробилки. Нижний конец вертикального вала помещен в эксцентриковый стакан, вращающийся в вертикальном подпятнике, расположенном на нижней плите дробилки. Вращение эксцентрикового стакана осуществляется при помощи червячной передачи, вала и шкива. Движение эксцентрикового стакана заставляет вращаться вертикальный вал и дробящий конус, так что ось вала описывает коническую поверхность с вершиной в точке подвески вала. Амплитуда основания этого конуса определяется эксцентриситетом стакана и в свою очередь определяет качания дробилки.

Вертикальный вал (вместе с внутренним рабочим конусом) может медленно вращаться в одном направлении с эксцентриком, когда руда еще не загружена и дробилка находится на холостом ходу. Когда же дробилка работает с нагрузкой, внутренний конус вращается в обратном направлении¹.

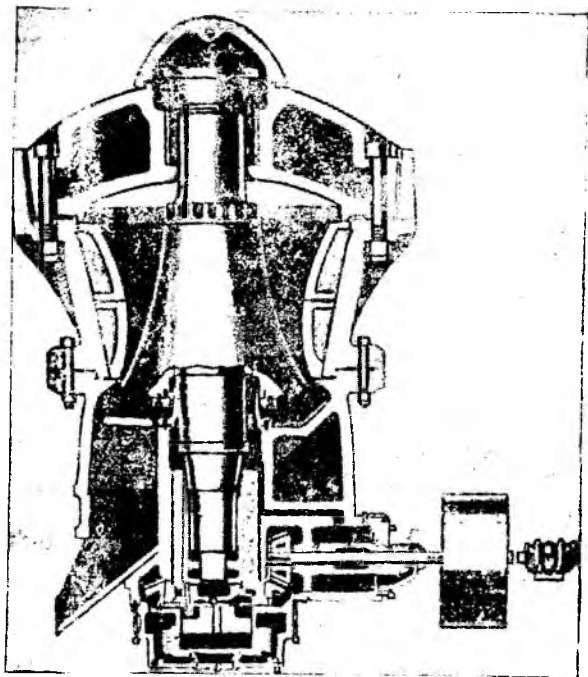
Действие дробящего конуса заключается в том, что он в любой точке попеременно то приближается, то удаляется к неподвижному конусу. Куски руды, попадая в это пространство между конусами, захватываются и дробятся. Футеровка подвижного и неподвижного конусов делается из марганцовистой стали. Расход стали на 1 т руды примерно тот же, что и для щековых дробилок.

Размер гириационных дробилок выражается максимальной величиной пасти; так 300-мм гириационная дробилка имеет ширину пасти 300 мм и может дробить любую руду крупностью меньше этого размера.

Величиной, характеризующей крупность дробления, является средний размер разгрузочной щели.

Шагом (размером) качания называется линейная разность между крайними положениями разгрузочной щели в любой данный момент.

У гириационных дробилок шаг обычно короче, чем у щековых. Регулировка дробилки осуществляется путем опускания и поднятия вертикального вала и дробящего конуса при помощи регулировочной гайки, установленной в верхнем подвесе вала.



Фиг. 102. Гириационная дробилка (разрез); здесь показана редукционная (промежуточная) дробилка, но принцип ее действия таков же, как и у первичной

¹ Вследствие того, что сила трения между поверхностью конуса и рудой превосходит силу трения между валом и внутренней поверхностью эксцентрикового стакана. *Ред.*

Угол захвата в гириционных дробилках лежит в пределах 21—23°. Степень измельчения (теоретическая) обычно выражается как отношение ширины пасти к минимальной ширине разгрузочной щели. В табл. 24 приведены некоторые данные об этих дробилках.

Таблица 24

Производительность гириционных (первичных) дробилок
(дробилки «Бульдог», тип Т)

Размер пасти, мм	Максимальная скорость		Максимальный размер разгрузки мм	Производительность, т	Минимальный размер разгрузки мм	Производительность, т
	приводного вала, об/мин	дробящего конуса качаний, мин.				
508×2032	330	130	127	248	76	135
914×3454	300	122	178	540	115	333
1219×4216	250	96	229	1700	140	990
1829×6147	175	70	305	3060	229	2250

Другим типом часто применяемых гириционных дробилок являются дробилки Телсмита. Они имеют неподвижный вертикальный вал, который не подвешен к верхней точке, а опущен в длинный эксцентриковый стакан. Вращение стакана передает качающиеся движения дробящему конусу, причем направление их параллельно, так как ось вертикального вала описывает скорее цилиндрическую поверхность, чем коническую, как это имело место в дробилках с подвешенным валом. Регулировка дробилки Телсмит производится путем помещения прокладок между нижней частью дробящего конуса и регулировочной плитой; это позволяет поднимать дробящий конус и уменьшать приемное отверстие.

Дать сравнительную характеристику относительных достоинств первичных щековых и гириционных дробилок очень трудно, в связи с обилием факторов, которые должны быть при этом учтены. В общем щековые дробилки более подходят для маленьких установок, чем гириционные. Таггарт¹ рекомендует придерживаться следующего эмпирического правила, позволяющего грубо определить тип дробилки: «Если часовой тоннаж, подлежащий дроблению, при делении на площадь загрузочного отверстия дает частное менее 0,115, применяйте щековую дробилку; в противном случае применяйте гириционную».

Гириционные дробилки дают худшие результаты, чем щековые, при глинистой вязкой породе. С другой стороны, у гириционных дробилок разгрузка более равномерна по крупности, чем у щековых, так как кольцевое разгрузочное отверстие не позво-

¹ Taggart. Handbook of Ore Dressing, 1927.

ляет проходить крупным плоским кускам, которые в щековой дробилке прошли бы нераздробленными.

Вторичные дробилки (дробилки среднего дробления). Обычно вторичные, или промежуточные дробилки устанавливаются для дробления продукта первичных дробилок до размера, требуемого для питания измельчающих аппаратов.

Есть несколько типов вторичных дробилок, но мы для удобства делим их на две наиболее существенные группы: 1) дробилки, представляющие собой видоизменение щековых или гирационных дробилок и 2) дробильные валки.

Как правило, вторичные дробилки расходуют больше мощности, чем первичные, так как они работают на более тонком материале и должны производить больше новой поверхности, чем первичные дробилки, при той же степени измельчения.

В качестве примера вторичной дробилки первой группы рассмотрим коническую дробилку Саймонса, в которой применены принципы действия гирационной дробилки. Фиг. 103 и 104 показывают конструкцию и действие дробилки Саймонса.

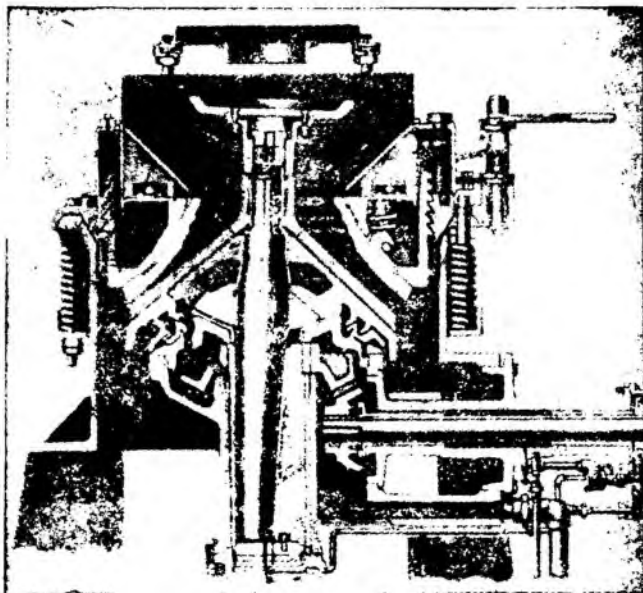
Коническая дробилка Саймонса состоит из опрокинутой конусообразной чаши, в которой качается вертикальный конус (фиг. 103). Главный вал приводится в движение при помощи длинного эксцентрика, вращаемого от червячной передачи, как в стандартной гирационной дробилке или в дробилке Телсмита. Футеровка чаши и дробящего конуса выполняется из марганцовистой стали или из другого износостойчивого сплава. Чаша удерживается на месте при помощи тяжелой винтовой нарезки, предохраняемой от вращения гаечными замками. Отвинчивание гаек позволяет повернуть чашу и, тем самым, поднять или опустить ее. Благодаря этому регулировка дробилки может производиться даже во время работы.

Во вторичных дробилках износ дробящих поверхностей довольно высокий, с другой стороны, размер продукта не должен значительно отклоняться от установленной величины, поэтому все вторичные дробилки должны иметь приспособления для быстрой и легкой регулировки выпускной щели.

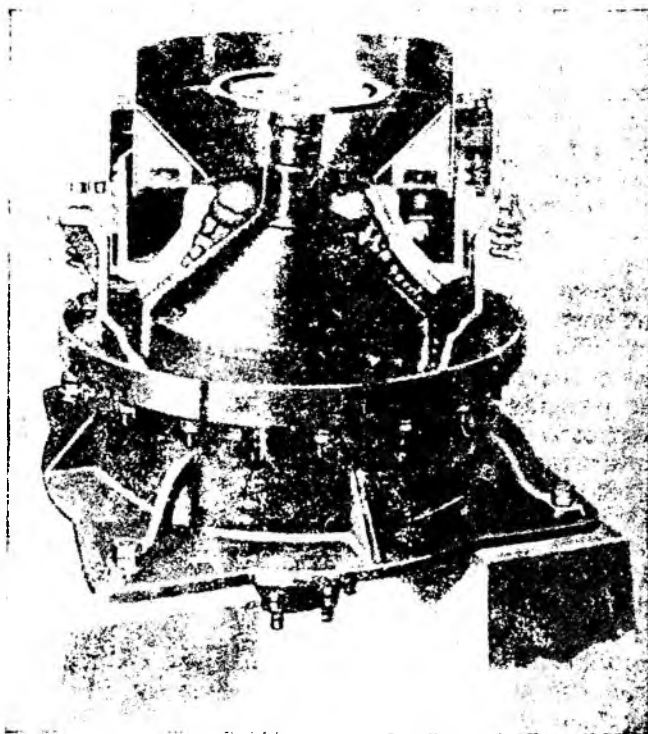
Другой особенностью конической дробилки Саймонса является питающая распределительная тарелка, укрепленная на верхнем конусе вертикального вала.

Размер стандартных дробилок Саймонса определяется по диаметру нижней части дробящего конуса. В каждой дробилке футеровка и дробильная чаша могут быть установлены двух размеров — для грубого или тонкого дробления. Данные о конических дробилках Саймонса содержатся в табл. 25 и 26.

В этих таблицах указаны размеры приемного (загрузочного) отверстия и производительность при различных разгрузочных щелях. Дробилки размерами 508, 610, 915 и 1220 мм оборудованы чашами для грубого и тонкого дробления, обозначенными через А и С; дробилки размерами 1676 и 2134 мм имеют, кроме того,



Фиг. 103. Коническая дробилка Саймонса (разрез)



Фиг. 104. Коническая дробилка Саймонса в действии

чашу для среднего дробления *B*. Ширина разгрузочной щели обозначена через *D* и представляет собой расстояние между чашей и конусом, измеренное в нижней части параллельной зоны, в момент, когда дробящий конус наиболее близко подходит к чаше.

Таблица 25

Приемные отверстия стандартных конических дробилок Саймонса

Размер дробилки, мм	Чаша для тонкого дробления <i>A</i> , приемное отверстие, мм	Чаша для среднего дробления <i>B</i> , приемное отверстие, мм	Чаша для грубого дробления <i>C</i> , приемное отверстие, мм
508	38,0	Не имеет	76,2
610	41,3	»	76,2
915	76,2	»	114,2
1220	114,2	»	165,0
1295	165,0	»	242,4
1676	178,0	218,0	248,0
2134	228,6	279,4	355,0

Таблица 26

Производительность конических дробилок Саймонса

Размер дробилки мм	Производительность в <i>т/час</i> при разгрузочной щели											
	чаша для тонкого дробления; приемное отверстие <i>A</i> , мм				чаша для среднего и грубого дробления; приемные отверстия <i>B</i> и <i>C</i> , мм							
	6	9	12	15	12	15	19	25	31	37	50	64
508	9,0	13,5	18,0	—	18,0	22,5	27,0	31,5	—	—	—	—
610	12,6	18,0	22,5	—	22,5	27,0	31,5	40,5	45,0	54,0	—	—
915	23,4	31,5	36,0	—	36,0	49,5	63,0	72,0	76,5	81,0	85,5	—
1220	—	54,0	72,0	90,0	72,0	90,0	108,0	135,0	153,0	159,3	166,5	—
1295	—	—	90,0	112,5	—	—	126,0	144,0	157,5	166,5	171,0	—
1676	—	90,0	117,0	144,0	—	144,0	180,0	247,5	270,0	306,0	337,5	405,0
2134	—	—	202,5	252,0	—	—	297,0	405,0	504,0	540,0	720,0	810,0

Другим типом вторичных дробилок, сконструированных по принципу гирационных дробилок, являются гираферические дробилки Телсмита, имеющие полусферическую форму дробящего конуса (головы). В этих дробилках используется принцип параллельных качаний, как было показано при разборе гирационной дробилки Телсмита для крупного дробления. Одним из примеров этого типа является редукционная дробилка Телсмита.

Некоторые общие замечания по дробилкам. Фиг. 99 иллюстрирует положение, общее для всех гирационных и щековых

дробилок, а именно: большие куски дробятся в несколько стадий; кусок породы воспринимает различные дробящие усилия, прежде чем он пройдет через дробящую зону.

То обстоятельство, что дробилки дробят наибольшие куски в пасти и наименьшие у разгрузочной щели, означает, что наибольшая работа производится именно в нижней части дробящей зоны, которая и должна быть более производительной, чем верхняя часть (пасть). Производительность дробления, определяемая, как количество конечного продукта в единицу времени, может быть также выражена через объем смещения дробящей щеки или конуса в единицу времени. Это легко видеть на примере всех рассмотренных типов дробилок, где производительность у разгрузочной щели является наибольшей. В щековых дробилках объем смещения в нижней части больше, так как размах качаний здесь длиннее. В стандартных гирационных и конических дробилках объем смещения больше в нижней части дробящей зоны по двум причинам — здесь больше размах качаний и дробящая поверхность имеет большую площадь. В гирационных дробилках с параллельным качанием большая производительность в нижней части вызывается только увеличением площади дробящей поверхности — размах качаний здесь одинаков по всей дробящей зоне.

Щековая дробилка типа Доджа никогда не имела широкого распространения главным образом потому, что в ней нарушены отмеченные здесь принципы. Эта дробилка имеет подвижную щеку, закрепленную в своей нижней части, так что наибольшая длина размаха приходится на пасть. Это значит, что максимальная производительность развивается также у пасти, в нижней же части производительность очень мала.

Другим моментом, представляющим интерес, является угол движения породы в дробящей зоне вторичных дробилок. В первичных дробилках порода падает почти вертикально, во вторичных же дробилках порода скатывается по поверхности, значительно отклоняющейся от вертикальной. В вертикальной дробящей зоне руда падает свободно и дробящая зона всегда заполнена породой, если только последняя подается с достаточной скоростью, или если дробилка работает «под шапкой» (т. е. если руда нагружается кучей над приемной воронкой и проходит в машину с той скоростью, с которой машина может ее принимать). При этом может быть опасность нарушения работы дробилки, если: 1) производительность разгрузочной щели недостаточно велика, чтобы пропустить все, что поступает в пасть, и 2) машина не имеет избыточной мощности.

Во вторичных дробилках нарушение работы машины может быть избегнуто путем создания достаточно малого угла падения, с тем чтобы порода не могла поступать в приемное отверстие со слишком большой скоростью. Конструкции этого типа дают продукт, более однородный по крупности, так как мелкие частицы

проходят через дробилку, не подвергаясь дроблению и не дробя одна другую, как это имело бы место в случае, если бы дробящая зона была целиком заполнена.

Продукт дробилки никогда не бывает однородным по крупности, хотя некоторые дробилки могут давать в этом отношении лучшие результаты, чем другие.

Дробилки, отрегулированные для выдачи продукта, размером в 5 см, неизменно будут выдавать большое количество материала, гораздо более мелкого, и некоторое количество материала, более крупного.

Наличие крупных кусков в значительной степени объясняется тем, что размер разгрузочного отверстия все время меняется. Присутствие мелких кусков является неизбежным, так как при дроблении породы любого размера всегда образуется некоторое количество мелочи. Дробилка Доджа является единственной, могущей выдавать продукт, который целиком мельче определенного размера; однако ее недостатки превышают это преимущество.

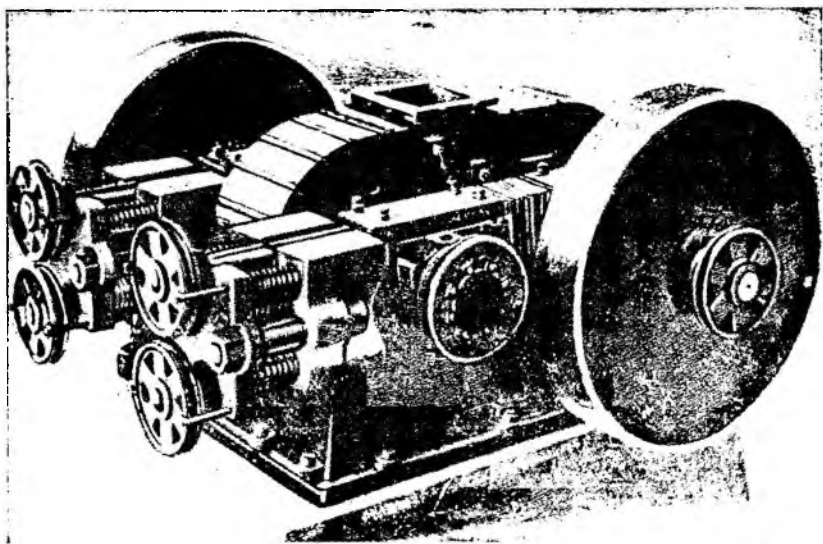
Таггарт говорит по этому поводу: «Дробилки типа Доджа дают продукт меньшей крупности, чем дробилка Блека. Поэтому они подходят для установки на небольших опытных фабриках, где расход мощности настолько невелик, что не имеет серьезного значения, и где получение однородного по размеру продукта, обусловливаемое малой шириной разгрузочной щели, является важным преимуществом».

Дробильные валки. Дробильные валки также представляют собой один из типов вторичных или редуционных дробилок, однако они значительно отличаются от только-что рассмотренных нами дробилок. Валки состоят из тяжелой рамы, на которой установлены два валка. Эти валки вращаются один навстречу другому подобно прокатным валкам. Вал каждого валка имеет свой шкив и приводится во вращение независимо от другого, однако оба валка должны иметь одинаковую окружную скорость. Руда, загружаемая сверху, захватывается движущимися валками, дробится и разгружается внизу машины.

Дробильные валки тяжелы и требуют массивного фундамента. Они расходуют значительную мощность и дают довольно небольшую степень измельчения. Это последнее обстоятельство вызывается тем, что в валках частица воспринимает только один дробящий удар, тогда как в щековых или гирационных дробилках она подвергается нескольким за время прохождения дробящей зоны. Однако этот недостаток компенсируется производительностью валков, значительно большей чем у сравнимых с ними щековых или гирационных дробилок. В связи с этим валки больше всего распространены на больших фабриках, где суточный тоннаж достаточен, чтобы оправдать в большей степени именно эти машины, а не какой-либо другой тип вторичных дробилок.

Сердцевина (центр) валка обычно делается из чугуна и покрывается бандажом из прокатанной марганцовистой стали или из

другого износостойчивого сплава. Один валок монтируется в неподвижном подшипнике (неподвижный валок), а другой — в подвижном подшипнике (подвижной валок), который удерживается в нужном положении при помощи сильных пружин (фиг. 105). Эти пружины позволяют валку отходить и пропускать нераздробляющиеся предметы (стальные кувалды и пр.), попадающиеся с питанием (на фиг. 103 видно, что и дробилка Саймонса имеет пружины для этой цели). Разгрузочная щель определяется наименьшим расстоянием между поверхностью валков, и



Фиг. 105. Дробильные валки

регулировка ее без труда производится при помощи подвижного валка. Некоторые валки снабжены «скользящим приспособлением», которое дает возможность валкам двигаться взад и вперед в боковом направлении. Это устраняет желобчатое истирание бандажей, которое происходит в том случае, если они не имеют бокового перемещения.

Питание в валки подается непрерывно, если материал образует непрерывный поток («ленту») между валками, или периодически, когда сразу подается все количество материала, которое может принять машина. При непрерывном (свободном) питании пружины имеют очень незначительное движение, разгрузочная щель остается практически постоянной и продукт получается очень ровным по размеру. При периодическом питании валков разгрузочную щель делают обычно очень малой, и движение подвижного валка, направленное против пружин, позволяет ча-

стицам проходить сквозь валки. В этом случае продукт никогда не получается столь равномерным, как при свободном питании. Периодически питание применяется только для кусков размером 9 мм или менее.

Для дробильных валков имеет большое значение угол захвата, так как им определяется максимальный размер куска, могущего пройти через валки. Для валков максимальный угол захвата равен около 33° ; следовательно, если угол, образуемый касательными к поверхности валков в тех двух точках, где частица соприкасается с ними, будет больше 33° , частица не будет захватываться и поступать внутрь машины, а будет просто кататься на поверхности валков. Угол захвата зависит от диаметра валков и ширины разгрузочной щели.

Размер дробильных валков выражается через произведение диаметра валка на ширину бандажа. Так, валки 762×406 мм имеют диаметр 762 мм и ширину бандажа 406 см.

Толчейные ставы. По существу толчейные ставы представляют собой механизированные ступы и пест. Ступа (корыто) делается из чугуна или стали и устанавливается на тяжелом бетонном фундаменте. В корыте расположено несколько (обычно 5) наковален (или стульев), каждая из которых предназначена для соответствующего песта, который ударяет по наковальне и на ее поверхности дробит руду.

Пест состоит из вертикального стержня, на конце которого укреплен дробящая головка. Пест поднимается при помощи кулаков, зацепляющихся за муфту на стержне, и затем падает.

В паровых толчеях верхняя часть вертикального вала снабжена паровым цилиндром, где подъем и опускание песта на наковальню производится при помощи пара.

Толчеи широко распространены во всем мире для дробления золотых руд перед амальгамацией¹. Этой цели толчейные ставы удовлетворяют очень хорошо, однако ни в какой другой области они не нашли широкого распространения.

Все дробилки, которые мы до этого рассматривали, работают на сухой руде (т. е. на руде, не содержащей гигроскопической воды) и только толчеи производят мокрое измельчение. Руда подается в корыто в количестве, достаточном, чтобы держать поверхность наковален все время закрытой, и на каждую тонну руды добавляется 4—6 т воды. В передней части корыта находится сито, через которое вода может вытекать. Вытекающая вода несет с собой все частицы, которые измельчены достаточно тонко, чтобы пройти сквозь сито. Эта пульпа направляется для протекания по амальгамационным листам для извлечения золота.

Один толчейный пест весит 340—680 кг, высота падения его 178—254 см, он совершает около 100 падений в минуту. Производительность толчеи зависит от ее веса, высоты и частоты па-

¹ В СССР для этой цели они почти не употребляются. Ред.

дения, и, в особенности, от степени измельчения (размера отверстий сита).

Толчейные ставы соединяют функции машин среднего и мелкого дробления. Крупность питания толчей обычно лежит в пределах 380—50 мм в диаметре, а максимальный размер продукта колеблется от 12,7 до 0,5 мм.

Толчейные ставы производят конечный продукт, т. е. такой продукт, в котором ценные минералы достаточно освобождены, чтобы руду можно было подвергнуть какому-либо концентрационному процессу. Однако в отношении экономических показателей толчейные ставы не могут конкурировать с шаровыми мельницами при производстве материала, имеющего средний диаметр зерен меньше чем 0,5 мм.

Тонкое измельчение. Тонкое измельчение почти всегда производится в мельницах, которые вращаются на горизонтальной оси и содержат шары, стержни или гальку (дробящая среда), служащие для измельчения руды. Корпус мельницы Гардинжа имеет короткую цилиндрическую часть, переходящую на двух концах мельницы в конические секции; большинство других мельниц имеет цилиндрическую форму (фиг. 106, 107 и 108).

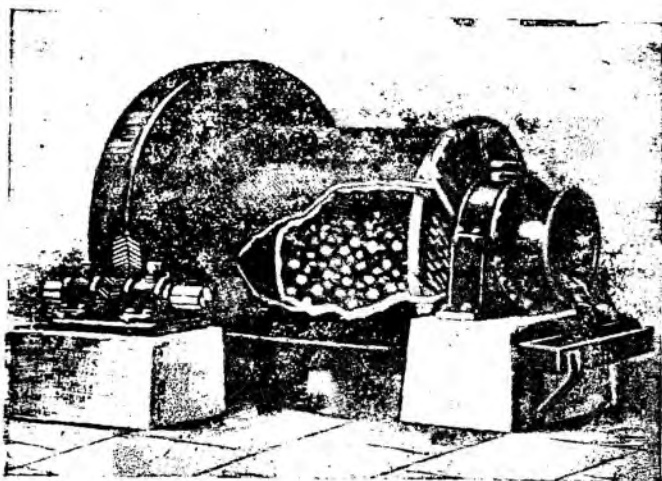
Мельницы, загруженные стальными или железными шарами, называются шаровыми мельницами; если они загружены стальными стержнями, их называют стержневыми, а если галькой, то галечными мельницами. Очень длинные мельницы с относительно малым диаметром называются трубами мельницами.

Когда мельница вращается вокруг своей горизонтальной оси, шары прижимаются центробежной силой к стенкам и поднимаются на известную высоту, где они отделяются от кожуха мельницы и падают опять к центру мельницы. Это производит «каскадное» движение шаровой загрузки и вызывает удары шаров друг о друга. Шары катятся один по другому и дробят частицы руды, смешанные с шаровой загрузкой. Чем быстрее вращается мельница, тем выше поднимаются шары, и когда скорость вращения будет достаточно велика, шары будут описывать точный круг. При такой скорости шаровая загрузка «центрифугируется», и измельчение прекращается. Минимальная скорость, при которой происходит центрифугирование шаровой загрузки, называется критической скоростью мельницы и определяется по формуле¹:

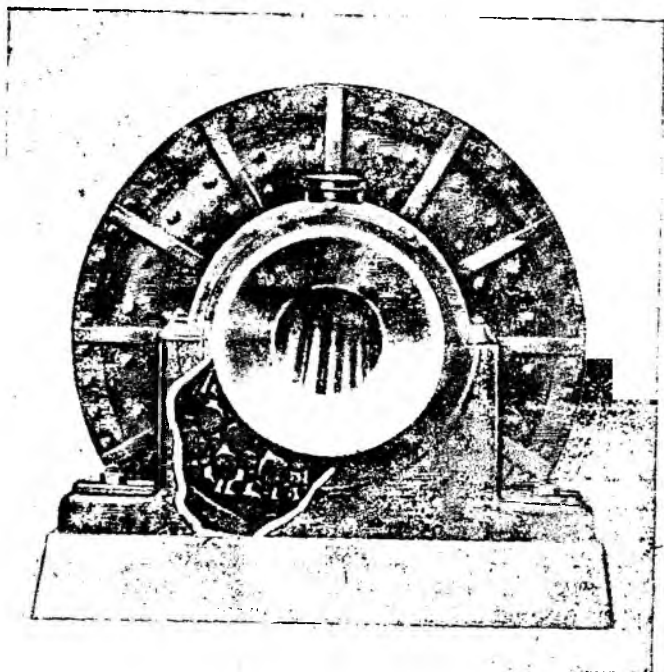
$$n = \frac{24,2}{\sqrt{R}}, \quad (1)$$

¹ Значение коэффициента формулы (по Л. Б. Левенсону и Г. М. Прейгерзону) может изменяться в пределах:

$$\text{от } n = \frac{22,8}{\sqrt{R}} = \frac{32}{\sqrt{D}} \text{ до } n = \frac{26,3}{\sqrt{R}} = \frac{37,2}{\sqrt{D}} \text{ Ред.}$$



Фиг. 106. Шаровая мельница,
вид сбоку

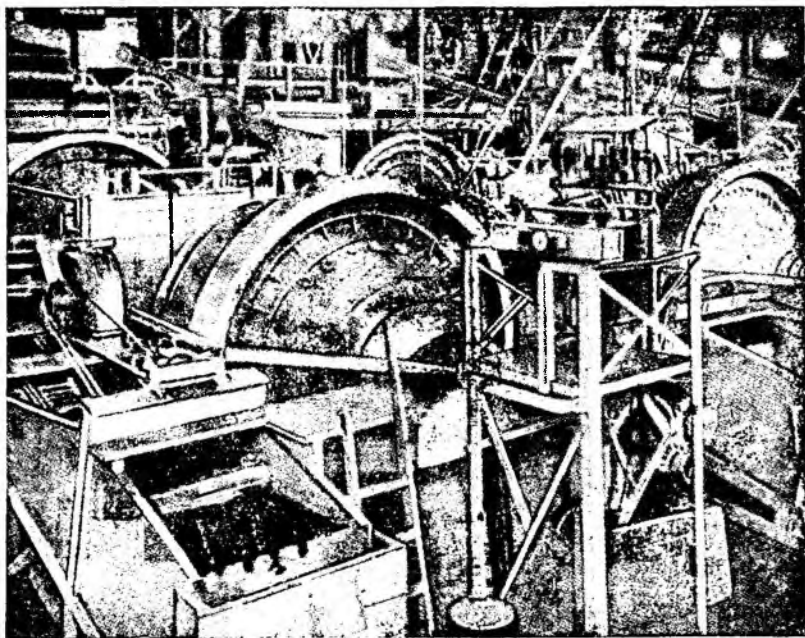


Фиг. 107. Стержневая мельница,
вид с торца

где n — критическая скорость, выраженная в оборотах в минуту;
 R — радиус мельницы, m .

Если шары падают правильно, мельница может работать со скоростью, близкой к критической.

Большинство мельниц работает со скоростями, лежащими в пределах 50—80% от теоретической критической скорости.



Фиг. 108. Установка шаровых мельниц Гардинжа и дражных классификаторов Дорра на фабрике в Анаконде

Шаровые мельницы состоят из стального корпуса (кожуха), футерованного внутри сменными плитами из марганцовистой стали или из другого износоустойчивого сплава. В качестве футеровочного материала может также применяться мягкая резина. Металлическая футеровка может быть гладкой или волнистой — волнистая футеровка помогает подъему дробящей среды и предотвращает ее обратное скольжение по внутренней поверхности мельницы. Большинство мельниц устанавливается на цапфах; питание производится через одну цапфу, а разгрузка через другую.

Питание обычно осуществляется спиральным улитковым питателем, который захватывает руду и подает ее в мельницу. В некоторых мельницах разгрузка производится путем простого

слива через цапфу; в других (мельницы с ускоренной разгрузкой) у разгрузочного конца монтируются реборды или подъемники для пульпы.

Большинство мельниц, применяемых при обогатительных операциях, работают на мокром процессе. Пульпа в шаровых мельницах содержит 20—50% воды по весу. Руда, поступающая в мельницу, обычно не должна быть крупнее 12,7—19,0 мм, при этом продукт может быть получен любого желаемого размера.

Средний размер измельченной руды зависит прежде всего от длительности пребывания материала в мельнице. Чем дольше измельчающее действие, тем мельче средний размер частиц продукта.

Продолжительность времени, в течение которого руда находится в мельнице, зависит в свою очередь от скорости, с которой руда поступает в мельницу, так как продукт может разгружаться только с той же скоростью, с которой поступает питание. Соответственно с этим нельзя сказать, что мельница данного размера имеет определенную производительность, так как мельница будет выпускать материал с такой же скоростью, с какой он будет в нее поступать. Часто производительность определяется количеством тонн материала, измельченного в течение часа мельче определенного размера (например —100 меш).

При обсуждении этого вопроса невозможно учесть все факторы, влияющие на производительность мельницы. Некоторыми из наиболее существенных факторов являются следующие:

- 1) размер мельницы;
- 2) форма мельницы;
- 3) характер дробящей нагрузки (шары, стержни, галька);
- 4) характер футеровки;
- 5) скорость питания;
- 6) тип разгрузки;
- 7) скорость вращения мельницы;
- 8) характер питания;
- 9) плотность пульпы (количество воды, подаваемое с рудой);
- 10) уровень пульпы (количество пульпы в мельнице);
- 11) размер шаров или другой дробящей нагрузки;
- 12) вес шаров;
- 13) применение открытого или замкнутого цикла измельчения.

При прочих равных условиях производительность мельницы изменяется пропорционально расходу мощности, длине мельницы (для цилиндрических мельниц) и диаметру мельницы, возведенному в степень 2,6 (для цилиндрических мельниц).

Производительность, отнесенная к единице объема, изменяется пропорционально 0,7 степени диаметра¹.

Как указывалось выше, производительность может быть

¹ Fahrenwald, Some Fine Grinding Fundamentals, Transaction A. I. M. E., т. 112, 1934, стр. 88.

представлена, как количество новой поверхности, образованной в единицу времени; согласно закону Риттингера — это теоретически правильный метод определения производительности всякой машины для дробления или измельчения.

Размер шаровых мельниц обычно определяется по их диаметру, 183-сантиметровая мельница имеет диаметр, равный 183 см. Если указывается две величины, то первая отвечает диаметру, а вторая — длине мельницы. Так, мельница $182,9 \times 121,9$ имеет диаметр, равный 182,9 см, и длину, равную 121,9 см.

Расход стали на шары и футеровку лежит в пределах от 0,907 до 1,814 кг/т и зависит от типа руды, размера продукта и пр. Новые шары обычно загружают по мере надобности через питающую или через разгрузочную цапфу. Шары постепенно становятся все меньше и меньше, пока не изотрутся совершенно; обычно в работающей мельнице содержатся шары всех размеров — от максимального диаметра, равного диаметру вновь загружаемых шаров, до мельчайших стальных частиц, которые трудно отделить от пульпы.

Применение при измельчении вместо шаров гальки, вызывает необходимость в некоторых случаях избежать загрязнения пульпы железом; в таких мельницах по тем же соображениям должна применяться неметаллическая футеровка (кварцевая, резиновая).

Данные для некоторых стандартных размеров шаровых мельниц приведены в табл. 27.

Таблица 27

Данные по шаровым мельницам Трайлора ¹

(Мокрое измельчение, замкнутый цикл, разгрузка через диафрагму, питание — 51 мм)

Размеры мельницы мм		Число оборотов в 1 мин.	Мощность мотора, л. с.	Обычная шаровая загрузка, т	Производительность, т/сутки, при измельчении до								
диаметр	длина				— 8 меш	— 14 меш	— 20 меш	— 30 меш	— 35 меш	— 48 меш	— 60 меш	— 100 меш	— 200 меш
918	610	35	10	0,5	20	18	16	13	12	10	8	4	1
1220	1220	31	30	1,9	66	50	52	44	40	32	27	15	4
1550	1835	29	60	3,75	185	165	143	127	125	98	67	37	9
1835	1560	25	125	5	330	290	250	220	200	165	125	67	17
2140	1835	23	175	10,5	800	690	580	500	465	390	300	156	42
3060	3060	19	400	28	1800	1540	1350	1150	1080	900	675	360	90

¹ В случае сухого измельчения производительность составляет 60% от указанной. Приведенная производительность является средней, так как все материалы варьируют по своему сопротивлению измельчению. Приведенные цифры относятся к рудам Маями и Инспирейшен. Для очень твердых кварцевых руд производительность должна быть уменьшена на 50%; для мягких порфировых руд, типа Рей, Консолидейтед, тоннаж нужно увеличить от 80 до 100%.

В некоторых случаях, когда требуется очень тонкое измельчение, применяют последовательно две и даже три шаровых мельницы и последовательно стадии измельчения носят название первой, второй и третьей стадии.

Сравнение дробилок и мельниц. Основным различием между дробилками и мельницами является то, что в дробилках дробящие элементы закреплены по отношению друг к другу, в то время как в мельницах дробящие элементы свободны, причем их отделяют один от другого только руда, которая дробится между ними. С этой точки зрения толчеи представляют собой промежуточное звено между дробильными и измельчительными машинами.

Важнейшим следствием этого различия является тот факт, что мельницы и толчеи не имеют приспособлений для регулировки разгрузочного отверстия.

Замкнутый цикл измельчения. Мы уже отмечали, что производительность мельницы определяется временем пребывания рудной пульпы в мельнице. Если мы хотим руду измельчить до —65 меш, мы должны поместить ее в закрытую мельницу и дробить до тех пор, пока материал не пройдет сквозь сито в 65 меш. Однако, если мы это сделаем, то окажется, что значительная часть продукта будет измельчена до —65 меш. Шаровая мельница не ограничивает свое дробящее действие только крупными частицами, но распространяет его также и на частицы, которые достаточно уже измельчены (в данном случае до —65 меш) и дробит их еще мельче.

Наиболее совершенной формой дробления для целей последующей концентрации является такая форма, при которой сокращение частиц до размера, позволяющего освободить частицы рудных минералов от связей, с пустой породой, достигается при минимальном переизмельчении.

Если —65 меш представляют собой предел, при котором освобождение минералов происходит достаточно полно, наше стадийное измельчение будет иметь два недостатка:

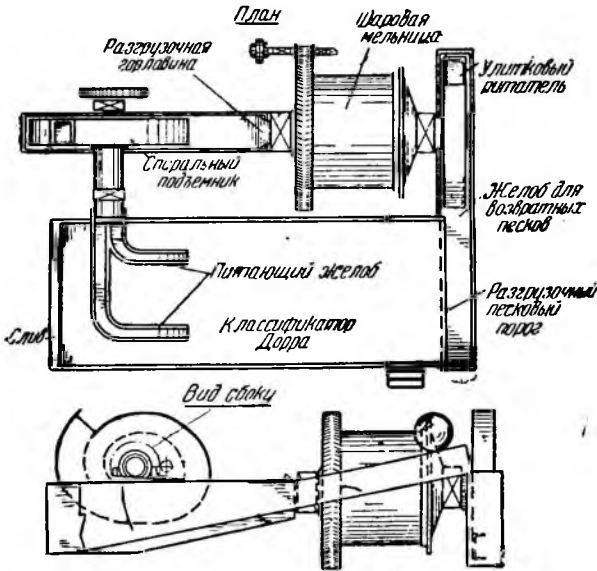
1) в продукте будет содержаться большое количество переизмельченного материала, который трудно поддается обработке при концентрационных процессах и

2) на это ненужное и вредное переизмельчение будет затрачено значительное количество энергии.

Если мы попытаемся избежать переизмельчения, применив непрерывный процесс (открытый цикл измельчения) и дав возможность руде разгружаться из мельницы после короткого времени измельчения, мы обнаружим в продукте значительное количество недоизмельченного материала.

Во избежание недоизмельчения материала при одновременном сведении к минимуму явления переизмельчения, большинство шаровых мельниц работает в замкнутом цикле с классификаторами или грохотами. Классификатор представ-

ляет собой аппарат, принимающий продукт шаровой мельницы и разделяющий его на две части — на конечный продукт (слив, измельченный до необходимой тонкости) и на недоизмельченный материал (пески). Пески возвращаются обратно в мельницу для дальнейшего измельчения; этот возвратный продукт называется циркуляционной нагрузкой системы. Благодаря это-



Фиг. 109. Схема цикла шаровая мельница — классификатор

му руда может проходить через шаровую мельницу достаточно быстро, чтобы предотвратить серьезное переизмельчение («ошломование»), классификатор же не позволяет недоизмельченному материалу уйти из цикла.

Цикл шаровая мельница — классификатор (фиг. 109) осуществляет непрерывный процесс, разгружая продукт желаемого размера и заставляя мельницу выдавать наиболее крупный материал.

Циркуляционная нагрузка составляет обычно 200—1000% от количества нового питания цикла. При стадийном измельчении мельница первой стадии работает часто в открытом цикле и только вторая стадия измельчения производится в замкнутом цикле. Валки и другие вторичные дробилки часто также работают в замкнутом цикле с механическими грохотами.

Взрывное дробление. За последние годы было проделано много работ по освоению взрывного дробления, однако этот новый процесс находится еще в стадии экспериментальной проверки.

Этот метод, описанный Гроссом¹, заключается в следующем: руду «вымачивают» в воде и затем нагревают до 180° под давлением 10,5 кг/см²; затем давление внезапно прекращают, при этом поглощенная вода превращается в пар, разрывающий руду.

¹ Gross, Progress in Explosive Shattering of Minerals.

Взрывное дробление более эффективно в смысле освобождения минеральных частиц без вредного переизмельчения, чем обыкновенное дробление и измельчение.

3. Разделение по крупности (классификация, обезвоживание)

На различных стадиях обогатительного процесса приходится разделять дробленую руду на две и более фракции в отношении размера частиц. Например, если для шаровой мельницы требуется материал крупностью в 1 см, продукт валков может быть разделен на грохоте, имеющем отверстие в 1 см, при этом просевший материал может быть направлен в мельницу, а отсеявшийся материал должен быть возвращен на валки для додраблывания. Разделение по крупности при обогатительных процессах может быть произведено посредством грохочения, или посредством классификации.

Грохочение. Очень крупный материал обычно подвергается грохочению на колосниковых грохотах, которые в простейшей своей форме состоят из ряда параллельных брусьев, смонтированных в раме. На некоторых колосниковых грохотах вместо брусьев устанавливают цепи, на других производят механические качания или вибрации, помогающие разделению материала и удалению отсева с верхней части грохота. При обогащении колосниковые грохоты чаще всего употребляются для грохочения питания первичных дробилок. Если, например, продукт дробления должен быть размером 10 см, питание дробилки пропускают через грохот, в котором расстояние между колосниками равно 10 см; при этом в дробилку направляют только материал +10 см (отсев), а материал —10 см (просев) объединяют с материалом, прошедшим дробилку.

Колосниковые грохоты устанавливают перед дробилками под углом 25—30°, чтобы облегчить разгрузку отсева (верхнего класса). Грохоты эти применяются для классификации сухой руды.

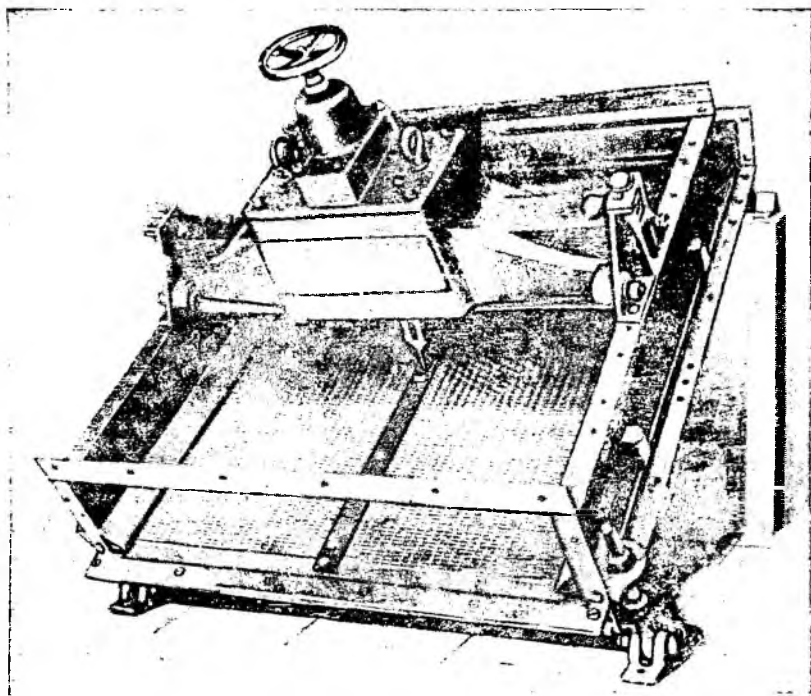
Вращающиеся грохоты и троммели (баранные грохоты) до некоторой степени применяют для грохочения крупного материала. Но широкое распространение они имеют главным образом в гравиемойках, углемойках и камнедробильных заводах; при обогащении руд они применяются редко. Эти грохоты состоят из цилиндрической (иногда конической) ситовой поверхности, смонтированной на вращающейся раме. Вращающиеся грохоты движутся по роликам и не имеют никаких приспособлений во внутреннем пространстве грохота. Троммели имеют центральный вал, проходящий по оси цилиндра, и снабжены двумя или более крестовинами, поддерживающими грохот.

Описываемые грохоты обычно монтируются с наклоном оси около 5° к горизонту. Поверхность сита делается из перфориро-

ванных стальных листов или тканой проволочной сетки. Размеры грохота 61—213,41 см по диаметру и 182,9—914,4 см по длине.

Вращающиеся грохоты применяют главным образом для грохочения материала размером 63,5—6,3 мм в диаметре. Они могут быть приспособлены как для сухого, так и для мокрого грохочения.

Несмотря на то, что имеется много типов грохотов с перфорированными листами, предназначенных для различных целей



Фиг. 110. Электровибрационный грохот

обогащения, основная масса операций грохочения производится в настоящее время на вибрационных грохотах с тканой сеткой.

Эти сетки сотканы из стальной проволоки и туго натянуты в металлической раме грохота. Вблизи центра грохота установлен вибрирующий элемент высокоскоростного вибратора, который передает вибрирующее движение под прямым углом к горизонтали грохота. Вибратор может быть или механического или электромеханического типа (фиг. 110). Частота вибрации применяется в пределах 1000—3000 в мин.

Размер грохотов изменяется от $91,4 \times 91,4$ см до 182×152 см, устанавливаются они под углом 30—40°.

Материал, подлежащий грохочению, загружается в верхнюю часть грохота и движется вниз по наклонной поверхности сетки. Натяжение сетки и амплитуда вибраций должны быть так отрегулированы, чтобы материал плотно прилегал к сетке, но в то же время был свободен и находился бы в достаточно быстром движении. Частые вибрации ситовой поверхности предупреждают забивку отверстий сетки.

Размер отверстий грохотов с перфорированными листами или с грубой проволочной сеткой обычно определяется их диаметром. Однако для тонких тканых сеток размер отверстия определяется числом меш, которые указывают количество отверстий на линейный дюйм; для того чтобы узнать действительный размер отверстия, нужно знать диаметр проволоки.

В стандартной шкале сит Тайлера предусмотрено, чтобы размер отверстий любого сита был в $1,414$ (в $\sqrt{2}$ раза) больше размера отверстий следующего меньшего сита. В табл. 28 приведены характеристики сит этой группы.

Таблица 28

Стандартная шкала сит Тайлера

Меш	Отверстие дюймы	Отверстие мм	Диаметр проволоки дюймы	Меш	Отверстие дюймы	Отверстие мм	Диаметр проволоки дюймы
—	1,050	20,67	0,148	14	0,046	1,168	0,0172
—	0,742	18,85	0,135	20	0,0328	0,833	0,0125
—	0,525	13,33	0,105	28	0,0932	0,589	0,0122
—	0,371	9,423	0,042	35	0,0164	0,417	0,0092
3	0,263	6,680	0,070	48	0,0116	0,295	0,0072
4	0,185	4,699	0,065	65	0,0082	0,208	0,0072
6	0,131	3,327	0,032	100	0,0058	0,147	0,0042
8	0,093	2,362	0,035	150	0,0041	0,104	0,0026
10	0,065	1,651	0,025	200	0,0029	0,074	0,0021

Стандартная шкала сит Тайлера имеет очень широкое пространство в США и обозначение числа меш в металлургической литературе обычно и относится к этой шкале. Под —20 меш понимается материал, проходящий через сито в 20 меш; +20 меш будет означать материал, оставшийся на сите в 20 меш. Продукт, проходящий сквозь сито в 20 меш, но остающийся на сите в 35 меш, будет обозначаться, как материал — 20+35 меш или 20/35 меш.

По британской номенклатуре номер сита, выраженный в числе меш, отвечает количеству отверстий на квадратный дюйм.

Во всяком случае, какова бы ни была характеристика каждого данного грохота, размер материала, проходящего сквозь него, определяется отверстиями сита и только этим. Если, например, смесь кварца и галенита будет классифицироваться на несколько

фракций при помощи грохочения, каждая фракция будет содержать частицы кварца и галенита одного и того же среднего диаметра.

Не то, как мы увидим дальше, происходит с продуктом, разделяемым в классификаторе.

Сита, применяемые на обогатительных фабриках, имеют размер отверстия в пределах от 50 до 0,2 мм (65 меш).

Классификация. Классификация может быть определена как метод разделения минеральных смесей на два или более продукта на основе различной скорости падения зерен в жидкой среде.

Если тело свободно падает в вакуумном пространстве, его скорость в любое время будет определяться уравнением:

$$V = \frac{1}{2} g t^2, \quad (2)$$

где g — ускорение силы тяжести (постоянная величина). Таким образом скорость не зависит от размера и плотности (массы), тела, причем со временем скорость падения неограниченно возрастает.

Если же тело падает в вязкой среде (воздух, вода или другие жидкие среды), сопротивление трения будет влиять на силу тяжести таким образом, что после короткого промежутка времени тело получит конечную скорость, а поэтому придет в равномерное движение. Конечная скорость есть функция размера, формы и удельного веса тела и плотности и вязкости среды, через которую оно падает. По закону Стокса конечная скорость для малых твердых шариков, свободно падающих в вязкой среде, определяется следующим уравнением:

$$V = \frac{3}{9} a^2 g \frac{(\rho - \sigma)}{\mu}, \quad (3)$$

где a — радиус частиц в см;

μ — коэффициент вязкости (в единицах системы CGS);

g — ускорение силы тяжести (в единицах системы CGS);

ρ — плотность шарика;

σ — плотность вязкой среды;

V — конечная скорость, см/сек.

Разность $(\rho - \sigma)$ есть эффективная плотность (effective density) тела, которое имеет плотность ρ и погружено в жидкость, имеющую плотность σ .

Для шариков, падающих в воде ($\sigma = 1$) при определенной температуре (так как μ изменяется с температурой), закон Стокса видоизменяется следующим образом:

$$V = K a^2 (\rho - 1). \quad (4)$$

Отсюда следует, что:

1) большие частицы осаждаются быстрее, чем малые частицы той же плотности, и конечная скорость падения прямо пропорциональна квадрату радиуса;

2) частицы одного размера, но разной плотности, будут осаждаться с разными скоростями, причем более тяжелое тело будет осаждаться быстрее; конечная скорость осаждения прямо пропорциональна эффективной плотности частицы.

Тела неправильной формы обычно осаждаются более медленно, чем сферические тела того же размера и плотности. Для неправильных зерен (таких, как находящиеся в продуктах обогащения) константа в формуле Стокса должна быть умножена на «фактор формы». Для обычных минералов применяется формула следующего типа ¹:

$$V = K_1 a^2 (\sigma - 1),$$

где K_1 — экспериментально найденная величина, равная константе K в уравнении (4), умноженной на соответствующий фактор формы.

Закон Стокса и указанные формулы дают скорость свободного падения данной частицы, т. е. скорость, достигаемую в условиях, когда только небольшое количество частиц осаждается в большом объеме жидкости. Когда же осаждается большое количество частиц в сравнительно малом объеме жидкости, создаются условия стесненного падения. При своем падении каждая частица вытесняет равный объем жидкости; вытесняемая жидкость образует восходящий поток, который затрудняет падение других зерен. В условиях свободного падения восходящий поток, вызываемый вытесненной жидкостью, слишком мал, чтобы оказать заметный эффект на конечную скорость падающих частиц. В условиях же стесненного падения восходящий поток достаточен для того, чтобы существенно уменьшить конечную скорость, приобретаемую данной частицей.

Большинство гидравлических классификаторов состоит из некоторого количества сортирующих отделений, в которых поднимается поток воды.

Когда рудная пульпа поступает в одно из этих отделений, частицы, конечная скорость падения которых больше скорости восходящей струи воды, будут оседать в этом отделении. Пропуская пульпу, протекающую по жолобу, над несколькими отделениями, каждое из которых имеет соответственно меньшую скорость восходящей струи воды, можно получить ряд продуктов. Слишком тонкий материал, не способный осесть даже в последнем отделении (шлам), сливается в конце классификатора. Продукт каждого отделения содержит минеральные частицы, имеющие одинаковую скорость осаждения в воде; если классификатор работает, например, на смеси кварц-галенит, то продукт

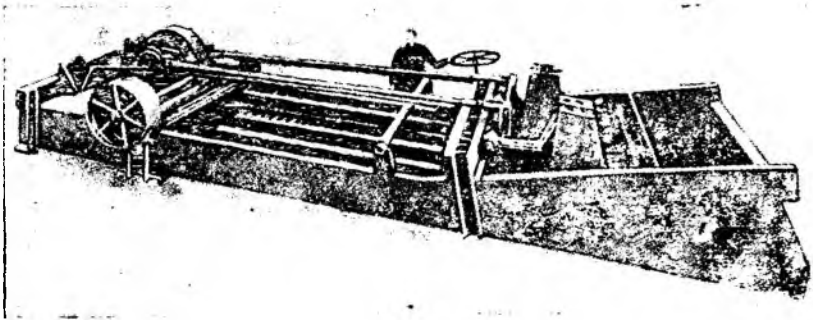
¹ Taggart. Handbook of Ore Dressing, 1927. Русск. перев. (1933 г.), ч. II.

каждого отделения будет состоять из зерен галенита определенного размера и из зерен кварца, более крупного размера — в соответствии с изложенным выше законом.

При свободном падении отношение равнопадаемости кварца к галениту равно около 3,75, т. е. в одном и том же продукте классификатора со свободным падением частицы кварца будут в диаметре в 3,75 раз больше зерен галенита.

В условиях стесненного падения достигается еще большая разница в размерах тяжелых и легких минеральных частиц. При стесненном падении отношение равнопадаемости кварца к галениту равно 6.

Гидравлические классификаторы в основном применяются для подготовки питания концентрационных столов, так как послед-



Фиг. 111. Скребковый классификатор Дорра

ние лучше работают на классифицированном материале. Поэтому данные классификаторы не имеют большого значения в обогащении, так как концентрация на столах не представляет собой основного процесса в обогажительных операциях.

Гидравлические классификаторы работают эффективно только на сравнительно крупных песках (например от 0,6 см до 65 меш) и неприемлемы для классификации тонкого материала (например —100 меш) или шламов.

Для обогажительных операций применяется много различных типов классификаторов, моек, сгустителей и т. п. Их многочисленность и разнообразие затрудняет составление правильной классификации их. Мы не будем останавливаться на исчерпывающем обсуждении этой темы и рассмотрим только два наиболее важных и широко распространенных вида оборудования — механические классификаторы и сгуститель Дорра.

Механические классификаторы применяются для разделения илов и песков, т. е. они производят только два продукта — нижний продукт (слив, ила) и верхний продукт (пески). Классификатор Дорра (фиг. 111) состоит из наклонного прямоугольного чана (корыта), в котором расположены качающиеся

грабли, имеющие возвратно-поступательное движение. Пульпа, подлежащая классификации, подается в чан, в нижней части которого она образует бассейн, где происходит классификация. Так как пульпа непрерывно подается в чан, жидкость сливается через порог в нижней части чана, вынося с собой материал, который слишком тонок, чтобы осесть в восходящем потоке воды в бассейне.

Частицы, достаточно крупные чтобы осесть на дно классификатора, действием граблей поднимаются по наклонному дну и разгружаются у верхнего конца. Размер материала, выносимого со сливом, зависит от многих факторов, — от высоты порога, количества питания, поступающего в классификатор, плотности пульпы в классификаторе, размера частиц и т. д. Обычно говорят, что классификатор этого типа дает в сливе материал, например, в 150 или 65 меш. Это определение, конечно, не вполне правильно, так как классификатор, отрегулированный на выдачу слива в 65 меш для частиц галенита, будет выдавать в сливе зерна кварца значительно большего размера.

Классификатор Акинса в принципе аналогичен классификатору Дорра, с той разницей, что в нем принят полуцилиндрический чан, а пески поднимаются при помощи вращающихся спиралей.

Механические классификаторы в большинстве случаев применяются¹ для классификации продуктов шаровых или стержневых мельниц на конечный продукт и пески, подлежащие доизмельчению (замкнутый цикл).

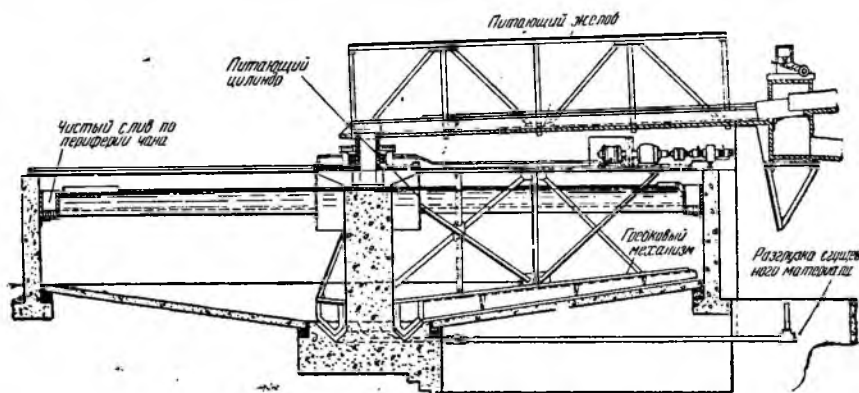
Сгустители Дорра широко применяются для сгущения или частичного обезвоживания пульпы. Во многих случаях оказывается необходимым удалить некоторое количество воды из пульпы и тем повысить ее плотность. Большинство пульп содержит тонкие минеральные частицы такого размера, которые оседают в воде очень медленно. Сгуститель сконструирован так, чтобы вести это отстаивание с получением двух продуктов — чистой воды (слива) и сгущенного продукта.

Сгуститель Дорра (в разрезе) показан на фиг. 112. Сгуститель состоит из круглого чана, дно которого несколько наклонено к центру, где собирается сгущенный продукт. Пульпа подается в сгуститель в центре чана, вблизи его верхней части. Во время медленного распространения пульпы по чану взвешенные частицы оседают на дно. Питание сгустителя отрегулировано так, что пульпа никогда не поднимается выше определенного уровня. Жидкость на поверхности сгустителя по периферии чана представляет собой слой чистой воды, которая сливается в кольцевой желоб, окружающий верхнюю кромку чана. В сгустителе имеются также гребки, которые медленно скользят по дну чана, сгребают осевший материал и продвигают его к выходу. Во мно-

¹ О методах выбора речных и чашевых классификаторов типа Дорра см. статью Н. П. Титкова, «Горное машиностроение», 1933, № 4, стр. 25.

гих случаях при сгущении приходится добавлять коагулирующие вещества (например известь), чтобы ускорить осаждение тонких шламов. Эти вещества заставляют тонкие частицы собираться в хлопья, которые падают более быстро, чем отдельные диспергированные частицы.

В тех случаях, когда желательно получить твердую часть пульпы в относительно сухом виде (например достаточно сухом для экскавации) или когда желательно отделить жидкость возможно полнее от твердого, так как жидкость должна быть обработана особо, — применяют фильтры. Примером для первого случая может служить подготовка флотационных концентратов для транспортировки, и для второго случая — отделение золото-содержащих растворов, находящихся в цианистой пульпе.



Фиг. 112. Сгуститель Дорра (разрез)

Все фильтры, применяемые в металлургии, имеют диафрагму из ткани, которая служит фильтрующей средой. Пульпа проходит через ткань при помощи вакуума (вакуум-фильтры) или под давлением (фильтрпрессы). Чистая жидкость проходит сквозь фильтр, а взвешенные твердые частицы остаются на фильтровальной ткани в форме кэка. Вакуум-фильтры могут быть периодического и непрерывного действия. Фильтрпрессы всегда бывают периодического действия.

Из вакуум-фильтров наибольшей известностью пользуется фильтр Оливера, который представляет собой аппарат непрерывного действия. Он имеет форму цилиндрического барабана, по выпуклой поверхности которого натянута фильтровальная ткань. Барабан медленно вращается вокруг своей горизонтальной оси, причем нижняя его часть погружена в чан (корыто), наполненный фильтруемой пульпой. Расположенные внутри барабана трубки позволяют создавать вакуум у фильтрующей поверхности, погруженной в чан и выходящей из него. Во время прохождения в чане фильтр набирает слой твердого материала

и выходит из чана, нагруженный слоем кэка. Кэк, вынесенный из чана, все еще находится под вакуумом, если нужно он может быть промыт струей воды. Когда кэк совершит почти полный оборот, он вступает в зону, где вместо вакуума к внутренней стороне фильтровальной ткани подается воздух под давлением, который отдувает кэк. Кэк падает на конвейерную ленту или в бункер, а очищенная фильтровальная ткань вновь начинает набирать новую порцию кэка. Американский фильтр представляет собой подобный же вакуум-фильтр непрерывного действия, но у него фильтровальная ткань натягивается с двух сторон на фильтрующие диски, вращающиеся вокруг своей горизонтальной оси, причем нижняя часть диска погружена в чан.

Фильтры периодического (прерывного) действия состоят из нескольких фильтрующих элементов, представляющих собой простую прямоугольную раму, обтянутую с обеих сторон фильтровальной тканью. Несколько таких элементов монтируется в соответствующем чане, и пульпа или подается в чан под давлением или же просасывается через элементы при помощи вакуума. И в том и в другом случае чистая жидкость проходит через фильтровальную ткань и выводится через трубки, присоединенные к внутренней части каждого элемента. Для разгрузки кэка на фильтрах этого типа нужно каждый раз снимать ткань.

Фильтры периодического действия имеют большую фильтрующую площадь на единицу занимаемой площади поля, чем фильтры непрерывного действия, обычно требующие меньшего расхода воды и дающие возможность тщательнее промывать кэк. Большим недостатком является периодичность их действия. Однако при фильтрации ценного материала, фильтр периодического действия можно держать все время закрытым, за исключением времени промывки, что предупреждает возможность хищений.

Фильтрация является сравнительно медленной и дорогостоящей операцией, и в большинстве случаев пульпа перед фильтрацией сгущается (см. фиг. 116) с тем, чтобы насколько возможно уменьшить нагрузку фильтров. Питание фильтров обычно содержит около 50% жидкости, а содержание влаги в кэке фильтров изменяется от 6 до 18%.

4. Концентрация (обогащительные процессы)

За исключением некоторых магнитных сепараторов и ручной рудоразборки обычно при обогащительных процессах имеют дело с водно-минеральной смесью — пульпой. Пульпа готовится различными методами, рассмотренными нами в предыдущих разделах. Дробление и измельчение освобождают минеральные частицы; грохочение, классификация, сгущение и т. д. приводят пульпу в состояние, наиболее подходящее для данного концентрационного процесса.

Концентрационный аппарат дает один или большее число богатых концентратов, хвосты и часто промежуточные продукты, требующие дальнейшей обработки, прежде чем они смогут быть разделены на концентрат и хвосты.

Иногда промежуточный продукт содержит рудные минералы в сростках с минералами пустой породы; такой продукт направляют на доизмельчение.

Разделение минеральной смеси на два или более продукта становится возможным благодаря различию некоторых свойств этих минералов. Разница в цвете и блеске используется при ручной рудоразборке; разница магнитных свойств позволяет применять магнитную сепарацию; разница в удельном весе используется при различных методах гравитационного обогащения (обогащение по удельному весу), а различие поверхностных свойств минералов — при пенном флотационном процессе.

Ручная рудоразборка. Этот способ обогащения применяется в относительно редких случаях, однако при соответствующих условиях ручная разборка может оказаться очень экономичным процессом. Ручная разборка может применяться лишь для такой руды, в которой крупные куски ясно обнаруживают богатое содержание в них ценных компонентов или, напротив, крупные куски представлены чистой пустой породой. Обычно ручная рудоразборка следует за стадией крупного дробления. Руда после крупного дробления поступает на медленно движущуюся конвейерную ленту или стол и проходит между рядами рабочих-сортировщиков, которые выбирают или куски руды с высоким содержанием полезного минерала, или куски безусловно представляющие собой пустую породу. Обычно каждый сортировщик выбирает только один какой-нибудь тип материала, и если отбирается два продукта — ставят две группы сортировщиков, по одной для каждого материала. Руда обычно орошается водой, чтобы смыть пыль и тем самым облегчить распознавание минералов.

Подобный метод удаления пустой породы повышает качество фабричного питания (т. е. материала, оставляемого сортировщиками на ленте или столе) и уменьшает его объем. Отборка богатой руды также уменьшает объем фабричного питания и может дать продукт, достаточно богатый для непосредственного направления его в плавку без обогащения. Сортировщики бросают выбранные с ленты куски в бункер, расположенный под полом рудоразборки, откуда они могут быть удалены в нужном направлении. В большинстве случаев при горных работах горняки насколько возможно точно сами отбирают из руды пустую породу перед тем, как руду выдают на поверхность.

Ручная рудоразборка может дать удовлетворительные результаты только в случае, если размер кусков не меньше 75—100 мм и в то же время они не очень крупные, чтобы их можно было легко поднять.

Магнитная сепарация. На фиг. 113 показан принцип действия одного из типов магнитных сепараторов. Эти сепараторы применяются для отделения магнетита от других минералов, обожженного пирита от сфалерита, гематита от кварца и т. д. Метод магнитной сепарации никогда не имел широкого распространения при обычном обогащении руд цветных металлов, но он является важным процессом при обогащении железных руд. Большинство магнитных сепараторов работает на сухом материале, однако некоторые из них приспособлены для обработки влажного питания.

Часто сильные магниты применяются на обогатительных фабриках для улавливания и удаления посторонних железных предметов из руды, идущей на дробление.

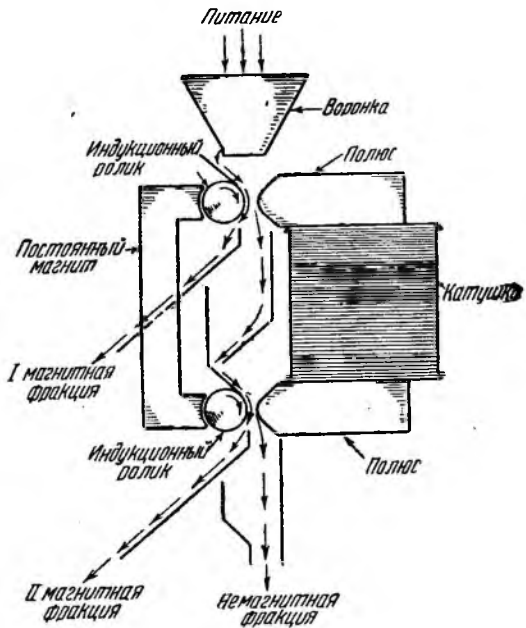
Магниты также применяются для извлечения тонко измельченного железа из пульпы шаровых мельниц.

Концентрация по удельному весу (гравитационное обогащение).

До изобретения флотации гравитационный метод был наиболее значительным из всех обогатительных процессов. За время применения этого метода были изобретены сотни машин для обработки различных сортов руд, но мы здесь рассмотрим лишь несколько типичных машин: лоток, стол Вильфлея, отсадочные машины и шлюзы. То значение, которое приобрела флотация в современной практике обогащения, не дает повода полагать, что все гравитационные машины должны выйти из употребления. Часто и флотация и гравитационное обогащение могут применяться совместно и при этом получают очень хорошие результаты.

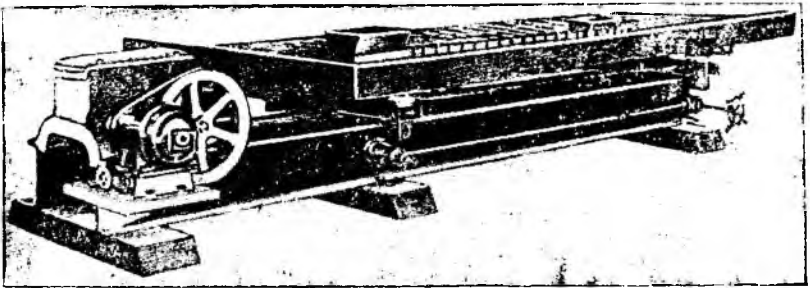
Простейшим гравитационным аппаратом является лоток для промывки золотосодержащего песка. Он представляет собой неглубокий лоток с гладкими стенками. Обычные размеры лотка: 38,1—45,1 см в диаметре в верхней части, 5,1—6,4 см глубины; стенки наклонены ко дну под углом 30—80°.

Лоток заполняется рудой, подлежащей отмывке, и заливается



Фиг. 113. Схема работы магнитного сепаратора

водой; затем лоток начинают встряхивать, чтобы заставить минералы расслоиться. Следует иметь в виду, что это расслаивание отличается от того, которое происходит при классификации в условиях свободного или стесненного падения. Когда смесь минералов встряхивается на лотке, тяжелые минералы, независимо от их размеров, оседают на дно лотка, а легкие остаются наверху. Маленькие частицы легкого минерала совершают свой путь через поры и щели в массе материала и проникают в направлении ко дну лотка, а большие частицы легкого минерала сосредотачиваются в верхних слоях песка. Следовательно, лоток наиболее эффективен при разделении мелких тяжелых минералов от круп-



Фиг. 114. Стол Вильфлея

ных, но легких минералов. Гидравлический классификатор производит противоположный эффект, так как классификатор стремится сосредоточить в одном продукте мелкие тяжелые и крупные легкие минералы.

Это положение легко может быть проиллюстрировано на примере отмывки на лотке смеси кварц-галенит. Классифицированная проба будет отмываться легче и даст более чистый концентрат, чем проба, разделенная на ситах.

После того как минералы на лотке расслоились, удаляют или смывают верхний слой материала с лотка, затем опять встряхивают лоток и опять смывают верхний слой, и так до тех пор, пока на лотке не останется только концентрат, состоящий из тяжелых минералов.

Сотрясающиеся (концентрационные) столы представляют собой едва ли не наиболее широко применяемый аппарат для мокрого обогащения. На фиг. 114 показан стол Вильфлея, являющийся одним из наиболее распространенных типов. Этот стол состоит из плоской деки, обычно покрытой линолеумом и имеющей на своей поверхности множество деревянных пластинок (нарифлений). Нарифления толще (в вертикальном направлении) у конца стола, где поступает питание. Постепенно они становятся все тоньше, пока совершенно не исчезнут, прежде чем достигнут другого конца стола. Стол установлен так, что

дека несколько наклонена в направлении, перпендикулярном направлению нарифлений. Стол приводится в возвратно-поступательное движение в направлении нарифлений.

Передний ход стола со стороны поступления питания относительно медленный, задний ход более быстрый. Питание поступает в приемную коробку на углу стола (фиг. 114), а смывная вода подается по всей длине верхней стороны стола (со стороны, обращенной к питателю на фиг. 114). Слой воды все время протекает через нарифления.

Разделение минералов на поверхности стола вызывается действием следующих факторов.

1. Сотрясательное действие стола заставляет постель минералов, образующуюся на нарифлениях, расслаиваться таким же образом, как и на золотопромывочном лотке. Поэтому тяжелые минералы остаются у основания нарифлений, где они защищены от поперечного потока смывной воды. Легкие крупные минералы поднимаются в верхние слои материала, задержанного нарифлениями, уносятся смывной водой и сливаются через край стола. Тот факт, что толщина нарифлений постепенно уменьшается с удалением материала от питающего конца, позволяет успешно удалять из продукта все более и более тонкие частицы легких минералов.

2. Тихий передний ход деки стола, сменяемый быстрым обратным движением, заставляет материал двигаться параллельно нарифлениям в направлении от пункта поступления питания на стол. Тяжелые минералы в течение каждого качания продвигаются быстрее и дальше, чем легкие минералы, потому что, во-первых, они обладают большей инерцией и, во-вторых, они лежат непосредственно на деке стола, тогда как легкие минералы лежат на постели из более тяжелых минералов.

3. Действие потока смывной воды в направлении, поперечном нарифлениям, стремится снести минералы через боковую сторону стола. Легкие минералы уносятся водяным потоком лучше, чем тяжелые.

Тот факт, что расслоение у нарифлений является важным фактором в разделении тяжелых и легких минералов, показывает, что столы более эффективно будут работать на классифицированном питании.

Стол является песковыми обогатительными аппаратами, т. е. они могут дать хороший результат на материале от 2,5 мм в диаметре до 65—100 меш. Они не смогут успешно обрабатывать шламы или очень тонко измельченные материалы (например, —100 меш).

Отсадочные машины представляют собой гравитационные аппараты, предназначенные для обработки материала слишком крупного для питания столов (от 39 до 2 мм в диаметре). Отсадочная машина состоит в основном из сита, несущего руду (под слоем воды) и приводящего рудный слой в частично взвешенное

состояние через определенные повторяющиеся интервалы. Это осуществляется путем внезапного опускания сита на небольшое расстояние (отсадочные машины с подвижным ситом) или подведением потока воды снизу через сито (отсадочные машины с неподвижным ситом)¹. После каждой пульсации руда оседает обратно на сито и в результате нескольких повторений этих пульсаций руда расслаивается на легкие минералы (хвосты) наверху и тяжелые минералы (концентрат) — внизу. Отсадочные машины работают при непрерывной подаче руды в ситовое отделение и при непрерывном удалении легких хвостов².

Теоретически (при полном раскрытии минералов) отсадочные машины должны выдавать хвосты и концентрат, однако в действительности один из этих продуктов может оказаться промежуточным, требующим доизмельчения и дальнейшей концентрации. Кроме этого, отсадочные машины дают также подситовый продукт, состоящий из тонких тяжелых минералов, которые проваливаются сквозь отверстия сита.

Отсадочные машины в настоящее время не имеют столь большого значения в обогащении главным образом ввиду недостатка руд, для которых освобождение минералов возможно в крупных классах³.

Шлюзы представляют собой длинные наклонные желоба, имеющие на дне нарифления. Эти нарифления могут быть самой разнообразной формы и целью их является удержание тяжелых минералов, переходящих в нижние слои потока. Материал, подлежащий концентрации, транспортируется по шлюзу потоком воды, большие легкие частицы смываются через шлюз к разгрузочному концу, а маленькие, тяжелые частицы заполняют щели, образованные нарифлениями, и оседают на дне шлюза. Большинство шлюзов работает периодически: когда приходит время «сплоска», питание прекращают, нарифления вынимают и тяжелый концентрат смывают со шлюза. Дно шлюзов для концентрации весьма мелкого материала часто покрывают вместо нарифлений сукном, кордером или рифленой резиной. Шлюзы широко применяются при разработке россыпей для концентрации таких минералов, как золото, платина и касситерит.

Флотация. В современной обогатительной практике флотация заменяет гравитационное обогащение в подавляющем большинстве случаев. Это объясняется многими факторами, главнейшими из которых являются следующие:

¹ В настоящее время значительно чаще применяются отсадочные машины с неподвижным ситом. Пульсации создаются в результате движения поршня или диафрагмы. *Ред.*

² Концентрат отсадочных машин выдается или в виде подситового продукта (мелкие зерна), или удаляется с поверхности сита (крупные зерна). *Ред.*

³ Отсадочные машины в последнее время получили широкое распространение для обогащения мелкого материала в цикле измельчения золото-извлекаемых фабрик и при обогащении россыпей. При обогащении мелкого материала концентрат получают в виде подситового продукта. *Ред.*

1. Необходимость добычи и обработки руд, в которых рудные минералы вкраплены весьма тонко, повлекла за собой необходимость все более и более тонкого измельчения для освобождения зерен полезных минералов. Получающиеся в результате этого шламы трудно было обрабатывать гравитационными методами. Перед изобретением флотации было выдвинуто огромное количество предложений о концентрации тонко измельченных минералов. Но все эти предложения оказались тщетными. В современной же практике флотации даже такой тонкий материал, как теоретические 2000 меш, обрабатывается довольно успешно.

2. При обработке многих комплексных (полиметаллических) руд требуется разделить полезные рудные минералы на два и большее число самостоятельных концентратов, чтобы облегчить их последующую химическую обработку. Например, необходимо производить отделение галенита от сфалерита, пирита от сфалерита и др. Однако разность удельных весов этих минералов настолько мала, что гравитационные методы не могут успешно применяться для этой цели. Селективная флотация разрешила многие проблемы, связанные с обработкой полиметаллических руд.

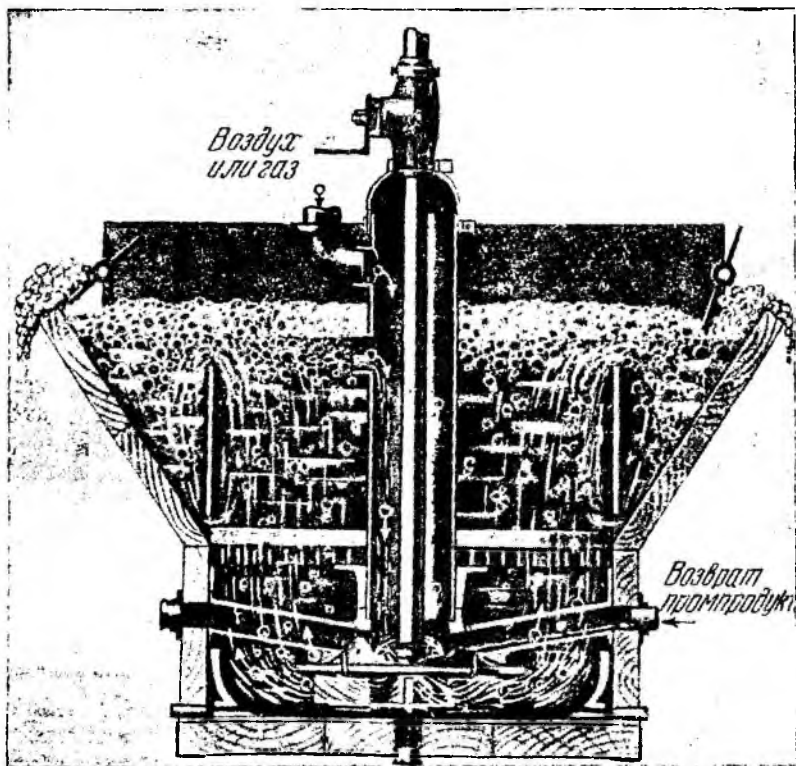
3. Природная способность тонко измельченных сульфидных минералов к всплыванию на поверхность воды препятствует применению таких методов, как обогащение на столах, но, с другой стороны, способствует получению хороших результатов во флотационном процессе.

4. В большинстве случаев рудные минералы могут флотироваться, если они измельчены до —48 или 65 меш и освобождены от связи с пустой породой. Флотационное обогащение может успешно применяться в широких пределах по размеру частиц, причем флотация не требует обычно предварительной обработки питания (грохочение, гидравлическая классификация и т. д.). Это обстоятельство, а также тот факт, что флотационные машины требуют для установки меньше площади и высоты, чем гравитационные машины, делает возможным строительство компактных, простых и более эффективных фабрик.

5. Сульфидные руды представляют собой главнейший тип руд цветных металлов, а большинство сульфидных минералов хорошо поддаются флотационной обработке.

На фиг. 115 представлен разрез камеры механической флотационной машины. Рудная пульпа циркулирует и агитируется в машине при помощи импеллера, укрепленного на нижнем конце вертикального вала. Вращение импеллера создает вакуум, достаточный для засасывания воздуха через вертикальную трубу, окружающую вал импеллера. Импеллер диспергирует этот воздух в пульпе в виде мельчайших пузырьков. Флотирующиеся минералы выносятся пузырьками воздуха кверху и, наконец, собираются в виде пены над пульпой в машине. Нефлотирующиеся минералы

остаются в пульпе, так как они не способны прилипнуть к поднимающемуся пузырьку. Пена, нагруженная минералами и представляющая собой концентрат, удаляется при помощи автоматического скребка (пеногон). После удаления концентрата оставшая пульпа, представляющая хвосты, выпускается из флотационной машины.



Фиг. 115. Субаэрационная механическая флотационная машина

Флотационные машины обычно состоят из серии камер, в которых пульпа непрерывно протекает из одной камеры в другую, отдавая в каждой части флотирующийся минерал. Размер и число камер и скорость питания машины пульпой подбираются так, чтобы последняя камера серии давала бы конечные хвосты, т. е. практически все флотирующиеся минералы должны удаляться из пульпы до того момента, как она выйдет из последней камеры.

Имеются различные типы флотационных машин. Например, пневматические машины состоят из камеры, имеющей пористое дно, сквозь которое подается под давлением воздух; поднимаю-

щиеся пузырьки воздуха одновременно агитируют и аэрируют пульпу.

Такие вопросы, как, например, действие на минералы различных флотационных реагентов, применяемые реагенты, флотация несulfидных минералов и т. д. — слишком широки для того, чтобы их можно было рассмотреть в настоящей книге. Мы только укажем некоторые основные типы реагентов, применяемых для сульфидной флотации, и проиллюстрируем их употребление на одном или двух простых примерах.

Вспениватели. Если воздух проходит через воду в виде пузырьков, то эти последние лопаются, как только они достигают поверхности, и не образуют устойчивой пены. Для того чтобы вызвать образование слоя пены на поверхности пульпы, необходимо прибавить реагент, который может стабилизировать пену и удержать минералы до тех пор, пока пена не будет снята в жолоб для концентрата.

Наиболее распространенными вспенивателями, или пенообразователями, являются сосновое масло и крезоловая кислота. Небольшое количество этих веществ в пульпе понижает поверхностное натяжение воды (жидкости) и вызывает образование пузырьков устойчивой пены. Таким образом вспениватели выполняют только эту функцию. Практически они не оказывают влияния на флотируемость минералов в пульпе.

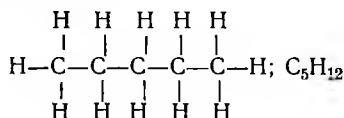
Собиратели, или коллекторы (коллектирующие агенты, побудители, «омасливатели»). Некоторые минералы, например галенит, обладают достаточно хорошей флотирующей способностью и без добавления в пульпу какого-нибудь коллектирующего реагента; другие же, такие как сфалерит, обычно нельзя флотировать без предварительного добавления коллектора, который изменяет минеральную поверхность таким образом, что делает ее способной прилипнуть к воздушному пузырьку. Многие исследователи сомневаются в том, будет ли даже галенит обладать природной флотируемостью, если поверхность его абсолютно чиста и неизменена. Во всяком случае, независимо от решения вопроса обладает ли данный минерал природной флотируемостью или нет, практика применения коллектирующих реагентов универсальна.

Действительный механизм действия собирателей все еще не ясен, однако он может быть установлен на основании того факта, что если минерал флотируется, то он должен обладать гидрофобной поверхностью, если же он не флотируется — поверхность его должна быть гидрофильна. Чистое стекло имеет гидрофильную поверхность и легко смачивается водой. Если каплю воды поместить на чистую стеклянную пластинку, она сейчас же расплывется и полностью смочит стеклянную поверхность. Капля воды, помещенная на твердый парафин, напротив, сохраняет форму капли с минимально возможной поверхностью контакта с

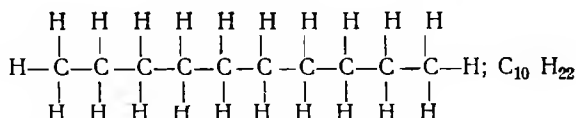
парафином. Поэтому мы говорим, что парафин обладает гидрофобной поверхностью. На такой поверхности воздух вытесняет воду, а частицы с поверхностью такого типа будут прилипать к пузырьку воздуха и флотироваться во флотационной пульпе. Таким образом целью реагентов при флотации является образование гидрофобной (подобной парафину) поверхности на минералах, подлежащих флотации, и гидрофильной (подобной чистому стеклу) поверхности на минералах, которые не должны флотироваться.

Обычный парафин состоит из смеси твердых углеводородов парафинового или метанового ряда. Эти соединения состоят из атомов углерода и водорода, образующих прямую цепь (изомеры с боковыми цепями показывают одинаковые свойства, но для простоты мы будем разбирать только соединения с прямой цепью), как например:

пентан

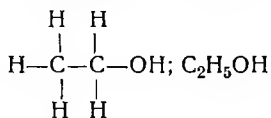


или декан

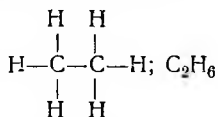


Другие молекулы имеют даже еще более длинные цепи, все эти молекулы с углеводородными цепями обладают сильно гидрофобными свойствами.

Спирт может быть образован из углеводородов предельного ряда путем замещения одного водородного атома на гидроксильную группу (ОН). Так, например, этиловый спирт



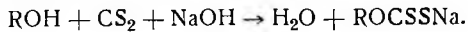
соответствует углеводороду — этану:



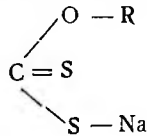
Одновалентный радикал, образованный при удалении одного водородного атома из углеводорода предельного ряда, называется алкильной группой или радикалом, и если мы обозначим алкильную группу знаком R, то можем обозначить любой из одноатомных первичных насыщенных спиртов как ROH.

Эти спирты, реагируя с CS₂ и NaOH, образуют ксантаты,

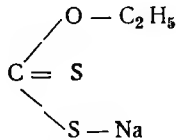
представляющие собой наиболее широко применяемые коллекторы. Реакция идет следующим образом:



Структурная формула ксантата имеет вид:



Если R представляет собой этиловую группу, то мы получаем этиловый ксантат калия:



или же можем получить высшие ксантаты — бутиловый ксантат, амиловый ксантат и т. д., в которых радикал будет иметь более длинную цепь атомов углерода.

Этот (твердый) натриевый ксантат растворяется и диссоциирует в воде на ион Na^+ и одновалентный отрицательный ион ксантата. Когда PbS , например, погружен в водный раствор, содержащий растворенный ксантат, можно полагать, что на поверхности частиц образуется нерастворимый ксантат свинца вследствие соединения ионов ксантата с атомами свинца. Эта пленка свинцового ксантата ориентирована таким образом, что длинные углеводородные цепи устремлены наружу, создавая гидрофобную поверхность, действующую так же, как поверхность парафина. Когда создана такая поверхность, про частицу говорят, что она «омаслена» или обработана так, что готова для флотации.

В качестве коллекторов применяют и другие реагенты. Но молекулы (или ионы) всех коллекторов имеют однотипную структуру — реактивный конец, присоединяющийся к минеральной частице, и гидрофобный конец, образующий «масляное» покрытие.

Коллекторы этого типа обычно сами не присоединяются к минералам пустой породы, почему последние и не флотируют.

Приведенные выше рассуждения представляют собой простейшее объяснение действия коллекторов, однако эта проблема вообще еще недостаточно разработана.

Депрессоры (подавители) и активаторы (побудители). Депрессорами называют такие вещества (обычно неорганические), присутствие которых в пульпе предотвращает присоединение молекул коллектора к поверхности минерала и тем самым препятствует флотации минерала. Активаторами являются те реагенты, которые производят противоположное действие. Они

изменяют поверхность минерала таким образом, что облегчают присоединение атомов коллектора. Селективная флотация, т. е. выделение двух или более минералов в самостоятельные концентраты, стала возможной благодаря применению соответствующих депрессоров и активаторов. Одним из наиболее обычных случаев применения селективной флотации является обработка свинцово-цинковых (галенито-сфалеритовых) руд. NaCN является депрессором для сфалерита, но не оказывает влияния на галенит. Таким образом, если добавить в пульпу NaCN и ксантат, галенит будет флотироваться, а сфалерит останется в хвостах. Если эти хвосты обработать затем CuSO_4 (активатор для сфалерита) в присутствии ксантата, то сфалерит вновь приобретет флотируемость и может быть собран в цинковый концентрат, свободный от свинца. NaCN и CaO являются также депрессорами для пирита FeS_2 .

К о н д и ц и о н и р у ю щ и е а г е н т ы. Так называют вещества, прибавляемые в пульпу с целью поддержания необходимой величины рН (мера кислотности или щелочности пульпы) для защиты таких солей, как NaCN , разлагающихся в кислой среде. Наиболее употребительными кондиционирующими агентами являются Na_2CO_3 и CaO , так как большинство флотационных пульп должно быть щелочным.

Количество реагентов, применяемых во флотационной практике, обычно очень мало по сравнению с количеством перерабатываемой руды. Расход реагентов обычно выражается в килограммах и в граммах на 1 т переработанной руды и составляет при флотации типичной свинцово-цинковой руды примерно следующие количества (в г/т):

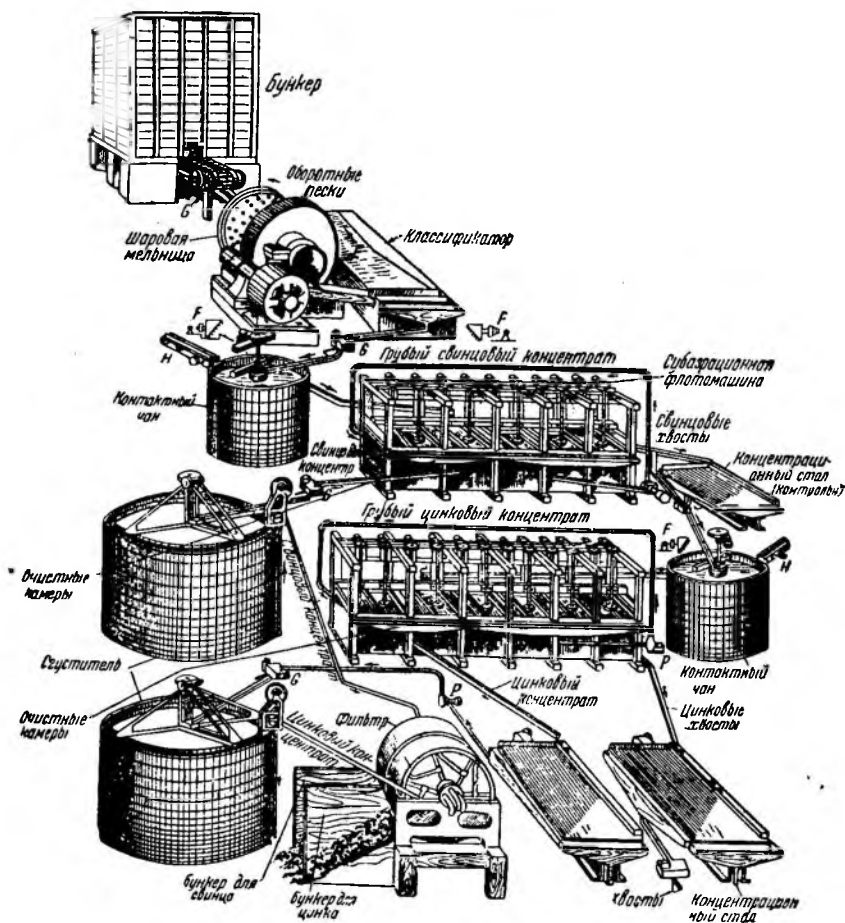
Вспениватели (сосновое масло, крезоловая кислота)	45—90
Депрессор (NaCN)	45—136
Активатор (CuSO_4)	362—544
Кондиционирующий агент Na_2CO_3	453—907
То же (CaO)	907—1814
Коллектор (ксантат)	4—90

На фиг. 116 представлена схема, иллюстрирующая последовательность различных операций при обогащении свинцово-цинковой руды на небольшой фабрике.

В бункер фабрики поступает руда, прошедшая первичное и вторичное дробление и вполне подготовленная для тонкого измельчения.

Автоматический питатель подает руду в цикл шаровая мельница—классификатор, а слив классификатора поступает в контактный чан. Здесь добавляют реагенты, необходимые для депрессии сфалерита и флотации галенита. После агитации пульпа поступает в машину свинцовой флотации, состоящую из десяти камер; пульпа протекает через них слева направо, хвосты разгружаются из последней камеры справа. Во время продвижения пульпы слева направо она истощается по содержанию ценного

минерала и качество концентрата становится все ниже. Соответственно, только концентрат из первых четырех камер (очистных) выдается как готовый продукт. Концентрат из остальных шести камер (грубых) поступает в первую очистную камеру. Назначение грубых (контрольных) камер состоит в получении убогих



Фиг. 116. Примерная схема цепи аппаратов при селективной флотации свинцово-цинковой руды

(конечных) хвостов, хотя при этом некоторое количество пустой породы может быть увлечено в концентрат. Назначением очистных камер является выдача богатого (конечного) концентрата. Так как хвосты очистных камер богаты по содержанию свинца, они направляются в грубые камеры (на контрольную флотацию), где этот свинец извлекается. Хвосты перечистки и грубый кон-

центрат представляют собой промежуточные продукты. Необходимо иметь в виду, что материал из контактного чана поступает в последнюю из очистных камер.

Свинцовые хвосты (содержащие цинк) проходят через контрольный стол и затем в контактный чан, где прибавляют активатор для цинковой обманки и коллектор. Контрольный стол применяется в основном для проверки измельчения и флотации: появление полосы концентрата на столе указывает работающему на избыточное количество свинца, прошедшего через свинцовый цикл. После агитации цинковая пульпа поступает в последнюю очистную камеру цинковой двенадцатикамерной флотационной машины.

Готовый цинковый концентрат проходит через контрольный стол, а цинковые отвальные хвосты — через другой стол и далее в отвал. Свинцовый и цинковый концентраты поступают в сгустители, откуда сгущенные продукты направляют в двухсекционный фильтр, где они обезвоживаются; в результате получается два конечных концентрата, готовых для транспортировки.

Другим важным оборудованием, показанным на схеме, являются песковые насосы P , питатели для реагентов F и H и автоматические пробоотбиратели G .

5. Обогащение железных руд

Различные виды обогащения, которым подвергают железные руды, подготавливая их для плавки в доменных печах, отличаются во многих отношениях от процессов обогащения руд цветных металлов.

При обогащении последних главной задачей является получение высококачественного концентрата из низкосортной руды, тогда как в отношении железных руд эта задача не является первенствующей и обогащение может преследовать следующие цели:

1) улучшить качественный состав руды, т. е. увеличить содержание железа и удалить такие примеси, как кремнезем, сера и фосфор;

2) улучшить физические свойства руды в соответствии с требованиями к работе доменной печи.

При обогащении руд цветных металлов главной заботой является вопрос концентрации, а вопросу внешней формы частиц (и особенно размеру частиц) концентрата не уделяется много внимания. Например, если флотационный концентрат получается слишком тонким для плавки его в шахтных печах, то процессы обжига и плавки видоизменяются в таком направлении, чтобы они могли соответствовать флотационному концентрату. Однако в металлургии черных металлов замечается как раз обратная тенденция, т. е. процесс обогащения железной руды видоизменяется в соответствии с требованиями существующих доменных печей, и мало вероятно, что плавка железных руд будет изме-

няться, чтобы согласовать ее с требованиями концентрата, не пригодного для плавки в современных печах.

Железная руда по сравнению с рудами цветных металлов — дешевая и достаточно высококачественная. В природе имеется еще достаточное количество железной руды, не требующей обогащения, поэтому, чтобы конкурировать с такими рудами, процесс обогащения должен быть крайне простым и дешевым. Однако ввиду того, что богатые железные руды вырабатываются, значение обогащения в силу необходимости возрастает с каждым годом.

Наилучшей рудой для доменной печи является та, которая содержит большой процент железа и как можно меньший процент кремнезема, серы и фосфора. По размеру кусков она должна быть однородной и не должна содержать как большие куски — больше 15 см в поперечнике, так и мелочь. Вопрос правильного физического состояния руды столь же важен, как и ее химический состав, и при выборе метода обогащения следует учитывать оба эти фактора.

Дробление и грохочение являются простейшими процессами обогащения железных руд, так как назначение их состоит в простом сокращении объема до —15 см. Руда, обработанная таким способом, лучше по качеству, чем поступающая прямо с рудника, так как последняя содержит иногда крупные куски до размера 1 м в диаметре. В районе Верхнего Озера дробят и грохотят ежегодно несколько миллионов тонн руды.

Промывка также является одним из способов обогащения. Валунчатая руда, пригодная для обработки промывкой, — это руда, в которой крупные куски состоят из довольно чистой окиси железа, а мелкая часть — низкокачественная и песчаная. Мелкий материал отмывается от крупного высококачественного при помощи промывочных корыт, барабанов, чашевых классификаторов и т. д.

Отсадка и магнитное разделение также применяются для обогащения некоторых железных руд. Оба эти метода дают хорошие результаты, но экономически их применение не оправдано.

6. Обработка россыпей

Россыпные или аллювиальные месторождения рудных минералов образуются благодаря выветриванию пород, содержащих эти минералы, с последующей концентрацией под действием течения воды. Минералы, встречающиеся в россыпях, устойчивы в химическом отношении и обладают высоким удельным весом. Важнейшие минералы россыпей — это самородное золото и платина, касситерит и иногда киноварь. Прочие тяжелые минералы, встречающиеся в россыпных месторождениях, представляют магнетит, ильменит, рутил, гранат, циркон и т. д. Как уже было указано, россыпное месторождение можно эксплуатировать рентабельно даже в тех случаях, когда среднее содержание его

гораздо ниже того качества, которое требуется от промышленной руды того же самого металла. Причина этого заключается в том, что необходимые горные работы по добыче в процессе обогащения были уже проделаны самой природой. Выветривание и эрозия освобождают рудные минералы от пустой породы. Таким образом устраняется необходимость тонкого измельчения, которое является самым дорогим процессом в обогащении, а течение воды дает в результате частичную концентрацию ценных минералов.

Металлургические процессы, применяемые при эксплуатации россыпных месторождений, обычно требуют простых приборов для гравитационных методов обогащения, как, например, шлюзы, а иногда концентрационные столы и отсадочные машины.

Флотация бывает иногда желательна как конечный процесс для извлечения очень мелкого россыпного золота («пльвучее золото»). Самый важный фактор, который необходимо учесть при разработке россыпей с низким содержанием металла — это задача экономически выгодной разработки большого количества песка и удаления в отвал хвостов после промывки.

ЛИТЕРАТУРА

- Davis C. W., Iron-ore Benefication in the Lake Superior District, Transactions A. I. M. E., Vol. 112, p. 824, 1934.
Dean R. S. a. Davis C. W., Magnetic Concentration of Ores, Transactions A. I. M. E., Vol. 112, p. 509, 1934.
Fahrenwald A. W., Some Fine Grinding Fundamentals, Transactions A. I. M. E., Vol. 112, p. 88, 1934.
Gaudin A. M., Flotation, N. Y., 1932.
Gaudin A. M., Principles of Mineral Dressing, N. Y., 1939 (доп. редактора).
Gross J., Progress in Explosive Shattering og Minerals, U. S. Bureau of Mines, R. I. 3223, 1934.
Gross J. a. Zimmerley S. R., Crushing and Grinding III, Transactions, A. I. M. E., Vol. 87, p. 35, 1930.
Liddell D. M., Handbook of Non-Ferrous Metallurgy, New York 1926.
Taggart A. F., Handbook of Ore Dressing, New York, 1927.

ЛИТЕРАТУРА НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

(дополнение редактора)

- Богданов О. С., Суховольская С. Д. и др., Вопросы теории флотации, 1941.
Годэн А. М., Флотация (перевод проф. докт. Г. О. Ерчиковского, под ред. проф. С. П. Александрова).
Левенсон Л. Б. и Прейгерзон Г. И., Дробление и грохочение полезных ископаемых, 1940.
Ляшенко П. В., Гравитационные методы обогащения, 1940.
Ортин М. Ф., Механическое обогащение руд, 1939.
Полькин С. И. и Чумаров В. Я., Обогащение руд цветных металлов, 1938.
Ребиндер П. А. (при участии М. Е. Липец, М. М. Римской и А. Б. Таубмана), Физико-химия флотационных процессов, 1933.
Таггарт, Справочник по обогащению полезных ископаемых (перевод), ч. I—IV, 1933—1934.

ГЛАВА X

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ

1. Общие сведения

Сущность гидрометаллургии. Первым из химических процессов извлечения, который мы должны рассматривать, является гидрометаллургия, или извлечение металлов путем выщелачивания водным растворителем.

Гидрометаллургия имеет более близкое отношение к обогащению руд, чем какой-либо другой метод извлечения металлов, поскольку цикл выщелачивания часто тесно связан с такими операциями как измельчение, флотация, классификация, сгущение и фильтрация. Особенно в случае выщелачивания золотых руд обогащение руды и гидрометаллургические операции так тесно переплетаются между собой, что их невозможно рассмотреть отдельно, и термин «обработка золотых руд» обычно относится одновременно к обогащению и гидрометаллургии.

В гидрометаллургических операциях руда или концентрат приводится в контакт с жидкостью (представляющей всегда водный раствор), которая растворяет ценный металл и не растворяет пустую породу. Растворение ценного металла называется **выщелачиванием**.

Металл, переведенный в раствор, может быть выделен из него посредством химического осаждения, электролиза или посредством выпаривания растворителя.

Для того чтобы руда могла быть обработана выщелачиванием, она должна отвечать следующим требованиям:

- 1) металл, подлежащий извлечению, должен растворяться в применяемом растворителе;
- 2) пустая порода или сопровождающие неценные минералы не должны растворяться в применяемом растворителе;
- 3) растворенный металл должен легко выделяться из раствора.

Таким образом гидрометаллургия представляет собой применение в большом масштабе процесса, который известен в химической лаборатории под названием экстрагирование, т. е. отделение растворимого вещества от нерастворимого с помощью растворителя.

Гидрометаллургия имеет целый ряд выгодных преимуществ.

Она обычно обеспечивает высокое извлечение ценного металла и требует немного топлива за исключением тех случаев, когда производится предварительный обжиг. Применяемое оборудование просто и недорого по сравнению с оборудованием, требующимся для пирометаллургических операций. Главным расходом является стоимость необходимых химических реагентов. В некоторых случаях растворитель регенерируется в процессе осаждения; такому процессу отдается предпочтение по сравнению с процессом, при котором растворитель должен постоянно возобновляться.

Гидрометаллургические методы в последние годы получили значительное развитие как вследствие усовершенствований в практике, так и вследствие того факта, что эти методы особенно пригодны для обработки бедных руд. В настоящее время около $\frac{1}{10}$ Cu, $\frac{1}{4}$ Zn, $\frac{1}{2}$ Au и Ag, $\frac{3}{4}$ Cd, добываемых в США, извлекаются посредством гидрометаллургических методов.

Наряду со многими очевидными преимуществами гидрометаллургии следует иметь в виду, что многие материалы не поддаются обработке выщелачиванием, и если не будут найдены новые растворители и не будут выработаны новые технические приемы, то, конечно, гидрометаллургия едва ли когда-либо заменит некоторые пирометаллургические процессы.

Материалы, пригодные для выщелачивания. Материалы, которые поддаются выщелачиванию, ориентировочно могут быть разделены на два класса:

- 1) бедные руды;
- 2) прочие материалы:
 - а) концентраты;
 - б) огарки (окисленный материал, получающийся в результате обжига сульфидных концентратов);
 - в) штейн (искусственные сульфиды металлов);
 - г) шпейзы (искусственные арсениды и антимониды);
 - д) сплавы.

Выщелачивание бедных руд производится в очень больших масштабах. Значительный тоннаж обрабатываемых руд требует большого количества растворов, и для того чтобы процесс был рентабельным, растворитель должен быть дешев. Поэтому там, где возможно, последний должен быть регенерирован в процессе осаждения.

Как правило, материалы, относящиеся ко второй группе, содержат большое количество ценного металла, сконцентрированного в небольшой массе, и стоимость реагентов, требуемых для выщелачивания, не является таким важным фактором.

Золотые и серебряные руды, окисленные медные руды и сульфидные цинковые руды являются наиболее важными типами руд, которые могут быть обработаны выщелачиванием.

Цинковая руда требует предварительной обработки, а другие руды часто могут выщелачиваться непосредственно. Важной особенностью руд, которые могут выщелачиваться непосредственно, является их минералогический состав, так как металлические минералы должны быть растворимы в употребляемых реагентах, а пустая порода не должна быть растворима.

Самородное золото и серебро могут быть растворены так же, как самородная медь. Другими растворимыми медными минералами являются куприт Cu_2O , малахит $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, азурит $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, брошантит $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, халькантит (самородный медный купорос) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и атакамит $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Как правило, сульфиды, теллуриды и селениды не могут быть выщелочены без предварительного превращения их в другие соединения.

Несмотря на то что большинство процессов выщелачивания может быть ускорено нагреванием растворителя, тем не менее нагревание редко применяется на практике при больших масштабах выщелачивания.

Более богатые материалы могут быть обработаны более концентрированными реагентами с применением эффективной агитации (т. е. перемешивания) и подогрева растворов, если это необходимо.

Выщелачивание сплавов называется разделением металлов.

2. Подготовка материалов

Дробление и измельчение. Руда, подлежащая выщелачиванию, должна быть раздроблена и измельчена до таких размеров, при которых растворитель мог бы легко действовать на растворимые минералы.

Для пористых окисленных руд измельчение обычно не является необходимым, и материал после вторичного дробления часто становится достаточно подготовленным для успешного выщелачивания.

Некоторые руды, как, например, золотые, нуждаются в весьма тонком измельчении, для того чтобы минералы стали доступны действию растворителя.

Продукты дробления и измельчения руд могут представлять собой пески или ила. Ила (или шламы) — это рудные продукты, которые настолько тонко измельчены, что имеют склонность уплотняться и забивать чаны и прочие резервуары, делая затруднительной или почти невозможной циркуляцию жидкости через поры в слое измельченной руды. Пески же представляют собой достаточно крупные продукты, и сквозь них благодаря наличию пор между частицами легко осуществляется свободная циркуляция растворов.

Эти два материала требуют различных методов выщелачивания. Выщелачивание песков производится посредством просачивания (перколяции) растворителя через слой руды, подвергаемой обработке. Выщелачивание илов (шламов) может осуществляться посредством перемешивания (агитации) шлама и растворителя в приспособленных для этой цели чанах (агитаторах).

Предварительная обработка. Для некоторых материалов предварительная обработка не является необходимой и они могут быть подвергнуты непосредственному выщелачиванию. К этим материалам относятся окисленные медные руды, а также некоторые золотые руды. Сплавы, подлежащие разделению, также обычно не требуют предварительной обработки.

Иногда руды подвергаются обогащению перед выщелачиванием. Этим достигается концентрация ценного металла в меньшей массе, так что становится возможным создать лучшие условия выщелачивания и затратить меньшее количество растворителя. Наряду с этим определенные вредные для выщелачивания минералы могут быть удалены в хвосты. Некоторые золотые руды обогащаются посредством флотации с последующим выщелачиванием золота из концентратов.

Сульфидные цинковые руды также подвергаются обогащению, однако полученные концентраты не могут быть обработаны непосредственно выщелачиванием, а должны быть предварительно обожжены.

Обжиг (нагревание в контакте с воздухом для окисления сульфидов до окислов или сульфатов) преследует следующие цели:

- 1) перевести металл в растворимую форму;
- 2) удалить определенные растворимые вредные примеси, которые в случае их присутствия загрязнили бы раствор;
- 3) сделать рудные минералы пористыми и доступными для проникновения растворителя.

Обжиг является сравнительно дорогой операцией и поэтому может быть применен к богатым рудам и концентратам, к штейнам и шпейзам. Обжиг бедных сульфидных руд экономически невыгоден.

В некоторых случаях такой же эффект, что и при обжиге, получается при естественном выветривании руды, в результате которого происходит окисление сульфидных минералов.

В большинстве случаев обжиг по своему характеру является или окислительным или сульфатизирующим; в первом случае получают окислы, а во втором — сульфаты. Обжиг проводится в многоподовых печах, так как тонко измельченные пористые огарки лучше всего пригодны для выщелачивания. Компактный спекшийся продукт, получаемый в печах Дуайт-Ллойда, не является подходящим для обработки выщелачиванием.

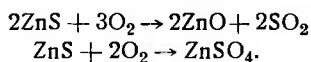
В тех случаях, когда окисление сульфидов производится посредством выветривания, т. е. при помощи атмосферного воздействия, дробленую руду сваливают в кучи и держат таким образом до тех пор, пока металл не превратится в растворимую форму.

Выветривание имело наиболее широкое применение для сульфидных медных руд. В настоящее время выветривание применяется очень редко, так как это медленный и неэффективный процесс, при котором большое количество металла омертвляется на долгое время. Преимущество выветривания при обработке медных руд состоит в том, что этот метод дешев и большая часть меди превращается в сульфат, который растворим в воде.

Хлорированный обжиг (обжиг с NaCl или другим хлорирующим веществом) имел значительное применение в прошлом при обработке золотых и серебряных руд, поскольку такой обжиг превращает эти металлы в растворимые хлориды. В последние годы этот метод исчезает из практики главным образом вследствие того, что цианирование оказалось более эффективным процессом по сравнению с выщелачиванием хлоридов.

Некоторыми из наиболее общих примеров применения обжига перед выщелачиванием являются следующие:

1. Цинковые концентраты, содержащие сфалерит, обжигаются в многоподовых печах, при этом происходят следующие реакции:



Температура обжига поддерживается низкой, для того чтобы получить как можно больше ZnSO_4 (воднорастворимый цинк), а также для того, чтобы предотвратить образование феррита цинка ZnFe_2O_4 . Цинковый феррит практически не растворим в применяемых растворителях ($\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$), так что цинк в этой форме не поддается извлечению. В тех случаях, когда в обжигаемом материале цинк находится в форме марматита (Zn, Fe)S, очень трудно предотвратить образование феррита цинка.

2. Теллуриды золота не растворимы в цианиде, поэтому руды или концентраты, содержащие теллуриды, подвергаются окислительному обжигу, в результате которого из них удаляется летучий TeO_2 , оставляя металлическое золото.

3. Шпейзы и штейны перед выщелачиванием дробятся и обжигаются намертво (полностью окисляются).

3. Методы выщелачивания и растворители

Методы выщелачивания. Медные руды иногда выщелачиваются на месте, т. е. рудничные воды циркулируют через окисленные зоны и растворяют CuSO_4 . Так, на рудниках Бютта (США) значительное количество меди извлекается из рудничных

вод. В настоящее время выщелачивание руды в забое имеет распространение, за исключением отдельных случаев извлечения меди из рудничных вод.

В прошлом для медных руд также практиковалось выщелачивание в кучах. Дробленая руда складывалась в кучи, где она окислялась путем выветривания или посредством обжига, после чего применялась вода для растворения сульфата меди. Выщелачивание в кучах практически совершенно оставлено вследствие больших потерь и длительности времени, требующегося для выщелачивания. Из-за неизбежных потерь растворителя при выщелачивании в кучах единственным практически применимым растворителем является вода. Последняя иногда специально подается к кучам, иногда же выщелачивание в кучах успешно осуществляется за счет дождевой воды.

Выщелачивание посредством перколяции (просачивания) применимо всюду, где измельченная руда достаточно крупна и возможно свободное просачивание растворов сквозь поры между частицами руды. При использовании этого метода руду загружают в большие чаны, которые затем заполняют выщелачивающим раствором. После того как раствор находился в контакте с рудой в течение определенного времени, его выпускают, а в чан заливают свежий раствор. Раствор обычно сменяют несколько раз. Работа осуществляется по принципу противотока, а именно — для первого выщелачивания употребляются слабые растворы, а для последнего выщелачивания — самый крепкий раствор. После того как цикл перколяции завершен, руду промывают один или несколько раз водой и затем обработанную руду или хвосты удаляют из чана.

Перколяционные чаны обычно изготавливаются из дерева или цемента и могут быть облицованы изнутри такими материалами (асфальт, свинец), которые не подвергаются действию растворителя. Для того чтобы облегчить заливку и удаление растворов и промывных вод, эти чаны снабжаются фильтрующими (ложными) днищами, через которые раствор свободно проходит. Иногда это днище представляет собой деревянную открытую решетку, на которую руда загружается таким образом, что она сама образует фильтр. Иногда же в качестве фильтрующего материала применяют коксовые маты; в этом случае над фильтрами часто делают защитные деревянные решетки для того, чтобы предохранить фильтр от механических повреждений.

Жидкость может подаваться в эти чаны сверху (перколяция вниз) или через днище (перколяция вверх). Большие объемы растворов и промывных вод распределяются по чанам посредством ряда насосов.

Выщелачивание перколяционным способом не является непрерывным процессом, потому что во время загрузки руды (песков) и разгрузки хвостов чан не находится в работе. Однако

несмотря на эту невыгодную сторону данная система работы является наиболее эффективной для выщелачивания больших количеств бедных руд. При больших операциях загрузка руды и разгрузка хвостов производится при помощи экскаваторов или других подобных приспособлений¹.

Выщелачивание шламов (илов) осуществляется посредством агитации (перемешивания). Шламы и растворы агитируются в одном или нескольких чанах до тех пор, пока рудные минералы не растворятся. Очень широко распространена практика выщелачивания шламов в чанах Пачука.

Чан Пачука представляет собой цилиндрический чан с коническим днищем. По середине чана проходит труба, немного не доходящая до дна. Труба открыта с обеих сторон. Сжатый воздух вводится в нижний конец этой трубы, которая действует при этом как аэролифт. Плотность пульпы внутри трубы меньше плотности пульпы, окружающей трубу. Так как в трубе содержится столб воздушных пузырьков, то под давлением более плотной пульпы пульпа в центральной трубе поднимается и переливается через ее верхний край, заставляя таким образом циркулировать всю пульпу. Чан Пачука чрезвычайно прост по конструкции и не имеет движущихся частей, которые могли бы выходить из строя. Операции выщелачивания шламов могут производиться как непрерывно, так и периодически.

Растворители. Любой растворитель, применяемый для выщелачивания, должен обладать следующими свойствами:

1) он должен достаточно быстро растворять рудные минералы и не должен растворять пустую породу. Если бы пустая порода подвергалась действию растворителя, то это обусловило бы слишком большой расход его и повело бы к загрязнению растворов;

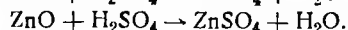
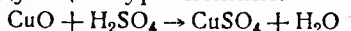
2) растворитель должен быть дешев и доступен в больших количествах;

3) если возможно, растворитель должен быть таким, чтобы его можно было регенерировать в процессе осаждения.

Ниже указываются главные растворители, которые применяются на практике в промышленном масштабе.

1. В о д а. Вода применяется для выщелачивания таких соединений как CuSO_4 и ZnSO_4 , а также в случае выщелачивания на месте или в кучах. Дождевая вода или рудничные воды применяются иногда для растворения сульфата меди.

2. К и с л о т ы. Разбавленная серная кислота применяется для растворения окисленной меди и цинка; при этом реакция протекает согласно следующим уравнениям:



Концентрированная серная кислота применяется при разделении золотосеребряных сплавов (металл Дорэ). Для этих же целей

¹ Одним из лучших способов является гидравлическая загрузка и выгрузка. Ред.

может быть использована и азотная кислота. В прошлом соляная кислота применялась для растворения окиси цинка.

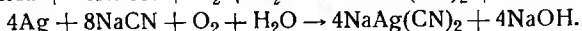
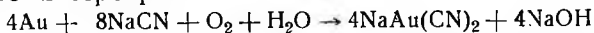
3. **Основания.** Раствор гидроокиси аммония и кислорода или раствор углекислого аммония и гидроокиси аммония с успехом применяются для выщелачивания самородной меди и карбонатов меди. Одно из преимуществ этих растворов состоит в том, что они могут быть применены к рудам, в которых пустая порода состоит из карбонатов; при выщелачивании подобных руд кислотой был бы неизбежен слишком большой расход последней.

Из аммиачных растворов медь осаждается в форме CuO в процессе подогрева, в результате чего аммиак NH_3 улетучивается; в случае необходимости аммиак можно улавливать.

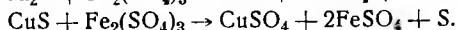
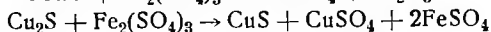
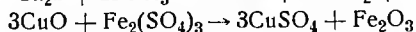
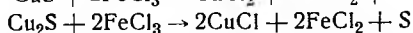
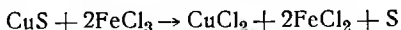
Для получения глинозема из бокситов по процессу Байера применяется едкий натрий. Прокаленный боксит при этом обрабатывается крепким раствором NaOH в автоклавах¹ под давлением, в результате чего Al_2O_3 растворяется с образованием алюмината натрия:



4. **Соли.** В присутствии кислорода NaCN (или KCN) растворяет золото и серебро:



В качестве растворителей могут также применяться $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ для растворения хлористого серебра, раствор NaCl (соляной раствор) — для растворения хлористого серебра и хлористого свинца и соли окисного железа для растворения медных минералов. Употребление солей окисного железа в качестве растворителей основано на том, что они превращаются в соли закисного железа, как видно из следующих уравнений:



Следует заметить, что при помощи солей окисного железа могут быть растворены сульфиды меди.

4. Отделение растворов и осаждение металлов

Отделение раствора от руды. Когда растворение совершенно закончено, то следующая задача состоит в отделении жидкости от твердого материала с тем, чтобы из раствора можно было

¹ Герметические сосуды (обычно чугунные или из стального литья) для проведения в них химических реакций под давлением.

Пример. Этот пример касается процесса, показанного на схеме (фиг. 117). Линии показывают движение пульпы, а цифры — суточный тоннаж раствора. Растворение происходит в шаровой мельнице и в трех агитаторах А. Разгрузка из шаровой мельницы направляется в сгуститель V, а слив из сгустителя V идет на осаждение. Нижний продукт из сгустителя V агитируется затем в агитаторах и промывается в непрерывной противоточной системе сгустителей (W, X, Y и Z). Разгрузка из сгустителя Z представляет собой отвальные хвосты.

Для расчета принято, что 75% извлекаемого металла растворяется во время измельчения в цианистом растворе и 25% в течение других операций. Такое соотношение можно принять для кварцевых золотых руд, но в случае серебряных руд следует считать, что при измельчении растворяется 15—20% извлекаемого из руды серебра.

Для расчета приняты следующие условия:

- 1) расчет ведется на 100 т руды, измельчаемой в цианистом растворе;
- 2) выгрузка из каждого сгустителя содержит 50% влаги;
- 3) количество золота, растворяющегося на 1 т обработанной руды, равно 16 г;
- 4) 75% Au растворяются в цикле измельчения и 25% в агитаторах;
- 5) 400 т раствора на сгустителе V осаждается до содержания в 0,03 г/т;
- 6) агитация производится при отношении Ж:Т, равном 2:1.

Пусть V, W, X, Y и Z представляют содержание золота в г/т раствора, уходящего в виде сливных вод из соответствующих по обозначению сгустителей. Приравнивая для каждого сгустителя количество металла, входящее и выходящее из него, получаем следующую систему уравнений¹:

$$\begin{aligned} 100 V + 400 V &= 500 W + 0,75 \cdot 16 \cdot 100; \\ 100 W + 600 W &= 500 X + 100 W + 0,25 \cdot 16 \cdot 100 + 100 V; \\ 100 X + 500 X &= 100 W + 500 V; \\ 100 V + 500 V &= 100 Z + 100 X + 400 \cdot 0,03; \\ 100 + 100 Z &= 100 Y + 100 \cdot 0. \end{aligned}$$

Упрощая, получаем:

$$\begin{aligned} V &= W + 2,4; \\ W &= X + 1,28; \\ X &= V + 0,256; \\ Y &= 0,27 + 0,075; \\ 2 &= Y. \end{aligned}$$

Вычислением находим следующие значения для содержания золота в сливных водах сгустителя (в г):

$$\begin{aligned} V &= 4,0195; \\ W &= 1,6193; \\ X &= 0,3393; \\ Y &= 0,0833; \\ Z &= 0,0416. \end{aligned}$$

Количество золота, осажденного из 400 т раствора, составляет:

$$400 (4,0195 - 0,03) = 1599,8.$$

Количество золота, потерянного с хвостами в 100 т по 0,0416 г/т, составляет 4,16 г.

Общее количество растворенного золота равно 1599,96 г или округленно равняется 1600 г.

¹ Последний член правой части пятого уравнения соответствует 100 т воды с содержанием золота 0 г/т.

В хвостах теряется неотмытого золота:

$$\frac{4 \cdot 16}{1599,96} \cdot 100\% = 0,3\%$$

Произведенный расчет дает возможность сделать следующие выводы:

Содержание золота в растворах (т. е. V)	4,0 г
Содержание золота в растворах, уходящих с выгрузкой (т. е. Z)	0,04 г
Потеря золота в растворе, уносимом с хвостами на 1 т руды	0,04 г
Отмыто растворенного золота	99,7%

Для определения механических потерь цианида примем следующие исходные положения:

1) при вычислении не принимается во внимание химический расход цианида;

2) концентрация раствора по цианиду принимается равной 0,05%, т. е. содержание цианида на 1 т раствора 0,5 кг;

3) пусть V, W, X, Y и Z представляют концентрации в килограммах цианистого натрия на 1 т раствора, вытекающего в каждый сгуститель и вытекающего из него.

Приравнивая количество раствора, поступающего в каждый сгуститель и выходящего из него, получаем систему следующих пяти уравнений:

$$\begin{aligned} V &= 0,5; \\ 100 W + 600 W &= 100 W + 100 V + 500 X; \\ 100 X + 500 X &= 100 W + 500 Y; \\ 100 Y + 500 Y &= 100 Z + 400 V + 100 X; \\ 100 Z + 100 Z &= 100 Y + 100 \cdot 0. \end{aligned}$$

Упрощая, получаем:

$$\begin{aligned} V &= 0,5; \\ 6 W &= 5 X + 0,5; \\ 6 X &= W + 5 Y; \\ 6 Y &= Z + X + 2; \\ 2 Z &= Y. \end{aligned}$$

Вычислением находим следующие значения для содержания цианида в сливных растворах сгустителей (в кг/т):

$$\begin{aligned} V &= 0,5; \\ W &= 0,456; \\ X &= 0,447; \\ Y &= 0,445; \\ Z &= 0,222. \end{aligned}$$

Таким образом механическая потеря цианистого натрия с раствором из 1 т руды составляет 0,222 кг.

Из приведенного расчета можно видеть, что потери неотмытого золота в случае применения непрерывной противоточной декантации невелики, в то время как потери цианида отнюдь не малы.

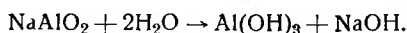
Фильтрация применяется для более полного удаления раствора из хвостов, если продукт из последнего сгустителя (системы противоточной декантации) содержит слишком много растворенного золота. Нижний продукт сгустителя содержит 70—50% влаги, редко меньше чем 50%. Кэки, полученные на фильтрах,

обычно содержат только около 15—20% влаги, а иногда содержание ее падает до 7%.

Фильтрация обходится дорого и отнимает много времени по сравнению со сгущением; когда все же фильтр употребляют (при большом тоннаже хвостов или концентратов) для фильтрации нижних продуктов, то стараются как можно большую часть влаги удалить при помощи сгустителей.

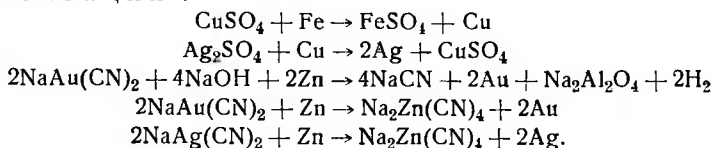
Осаждение. Растворенный металл из цикла выщелачивания может быть осажден двумя путями: 1) химическим осаждением и 2) электролизом с нерастворимыми анодами. Химическое осаждение обычно значительно дешевле, но зато электролитическое осаждение дает очень чистый осадок металла и при этом можно регенерировать растворитель. Электролитическое осаждение будет рассмотрено в главе «Электрометаллургия».

Химическое осаждение бывает двух видов: 1) цементация, когда металл вытесняется из раствора менее благородным металлом, и 2) другие химические реакции. Железо, медь, цинк, алюминий и углерод обычно употребляются для цементации¹, а Na_2S , CaS , SO_2 и $\text{Al}(\text{OH})_3$ для других реакций химического осаждения. $\text{Al}(\text{OH})_3$ употребляется для осаждения $\text{Al}(\text{OH})_3$ из раствора NaAlO_2 в процессе рафинирования боксита согласно следующей реакции:

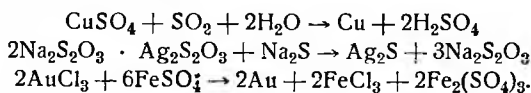


Данная реакция осаждения есть реакция, обратная реакции растворения; она осуществляется посредством разбавления раствора и снижения давления. Добавленный $\text{Al}(\text{OH})_3$ действует как затравка для того, чтобы начать осаждение, но сам не вступает в химическую реакцию. Заметьте, что растворитель NaOH регенерируется в этом процессе. Действие других осадителей иллюстрируется в следующих уравнениях:

Цементация²:

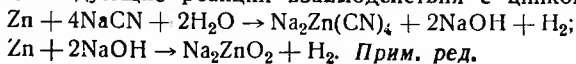


Другие реакции:



¹ Это не точно. Углерод в форме древесного угля употребляется для адсорбции, а не для цементации. *Прим. ред.*

² Одновременно с цементацией золота и серебра из цианистых растворов происходят следующие реакции взаимодействия с цинком:



Цементация является наиболее применяемым методом осаждения и обычно осуществляется путем простого приведения раствора в контакт с металлом. При этом, например, для осаждения меди железный лом омывается насыщенным медью раствором в желобах или в башнях. Золото и серебро осаждаются путем пропускания растворов через стружки или агитацией с алюминиевой или цинковой пылью в специальных осадительных камерах. Осадки золота и серебра фильтруются в фильтр-прессах, а затем плавятся в слитки. Цементная медь весьма не чиста (она может содержать меньше чем 70% Cu) и должна быть переплавлена и подвергнута огневому рафинированию¹.

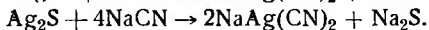
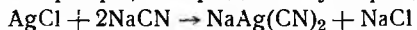
На практике для осаждения цинка, а во многих случаях и меди, получаемых гидрометаллургическими методами, прибегают к электролитическому методу.

Обработка металлосодержащего раствора. Металлосодержащий раствор, отделенный сгущением и фильтрацией, часто должен быть подвергнут дальнейшей обработке перед процессом осаждения. Эта обработка весьма необходима при операциях с замкнутым циклом, где реагент регенерируется в процессе осаждения и раствор снова употребляется для выщелачивания. Загрязнения, содержащиеся в растворе, на цинковых заводах цементируются посредством цинковой пыли, перед тем как раствор поступает в электролитические ванны. Этим методом удаляют все металлы более благородные, чем цинк, и получают очень чистый раствор сульфата цинка. В медном электролите содержание некоторых загрязнений настолько велико, что они начинают осаждаться в электролитических ваннах; в этом случае необходимо удалить некоторое количество электролита из цикла и заменить его свежим раствором кислоты. Обычно медь выделяется из этого загрязненного электролита посредством цементации.

На фиг. 119 показана схема цинкового гидрометаллургического завода Грэт-Фолс.

5. Цианирование и амальгамация

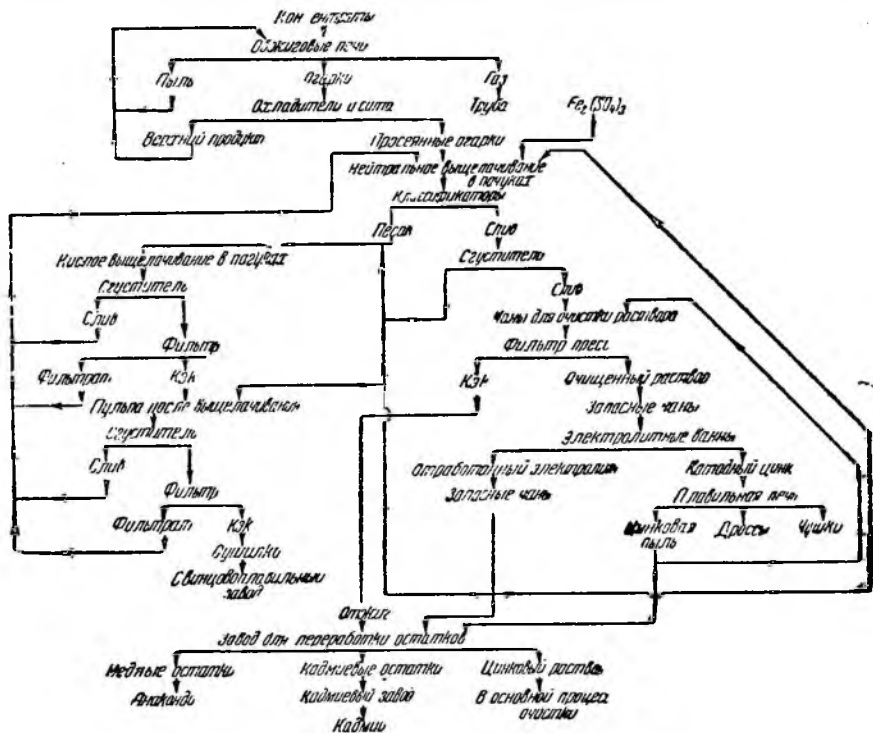
Цианирование. Как было сказано выше, цианирование является весьма важным методом обработки золотых и серебряных руд. За исключением теллуристых руд золото всегда встречается в самородном состоянии, оно растворяется цианидом согласно уравнениям, приведенным выше. Аналогичным образом растворяется самородное серебро, хлориды и сульфиды серебра:



Na₂S затем окисляется.

¹ На уральских гидрометаллургических установках цементная медь обычно содержит более 90% Cu. Ред.

Предварительное испытание. При решении вопроса, может ли быть данная руда экономично обработана цианированием, приходится принимать во внимание много факторов. Решение принимается после ряда лабораторных испытаний руды. Эти испытания проводятся следующим образом: пробы руды агитируются в цианистом растворе в течение определенного времени, затем жидкость отфильтровывается и определяется количество металла в хвостах (для того чтобы определить извлечение металла). Кре-



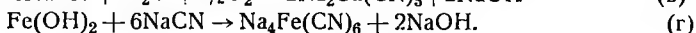
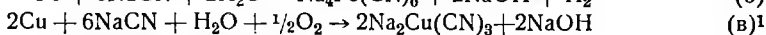
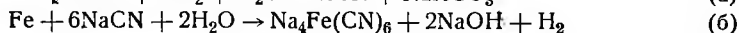
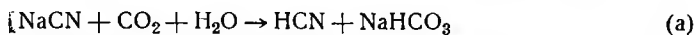
Фиг. 119. Схема цинкового гидromеталлургического завода Грэт-Фолс

пость раствора и другие факторы измеряют от испытания к испытанию, — в целях выявления оптимальных (наилучших) условий обработки. Данные, полученные при исследовании относительно описываемых факторов, позволяют определить пригодность или непригодность руды для обработки ее цианированием, а также оказывают большую помощь при выборе схемы обработки.

1. Расход цианида. Для золотых руд теоретический расход цианида (NaCN или KCN) при расчете¹ на основе химиче-

¹ На растворение самого золота.

ского уравнения ничтожен и наибольшие химические потери цианида обусловлены побочными реакциями, как, например:



Реакция (а) является типичной для ряда реакций, происходящих при действии кислого раствора на NaCN или KCN. Это означает, что цианид подвергается разложению с выделением летучего HCN, который теряется. Свободные кислоты, кислые соли и растворенная углекислота вызывают потери цианида по реакциям, аналогичным реакции (а), поэтому цианирование всегда производится в щелочной среде. Необходимая защитная щелочность достигается путем введения извести. Крепость цианистого раствора в отношении содержания цианида и извести дается в процентах по отношению к раствору, а расход реагента — в килограммах на 1 т руды.

Реакции (б), (в), (г) являются типичными реакциями, показывающими как цианид расходуется за счет взаимодействия с минералами. Металлическое железо от измельчающей аппаратуры, медь и большинство медных соединений, гидрат закиси железа и определенные минералы сурьмы и висмута являются самыми обычными «пожирателями» цианида, или цианисидами. Иногда цианисиды могут быть удалены путем предварительной обработки, но обычно присутствие таких веществ вызывает настолько значительный расход цианида, что в ряде случаев цианирование становится невозможным. Следует заметить, что в приведенных примерах NaCN превращается в комплексные цианиды, которые не являются растворителями золота и серебра.

Самородные металлы — железо, медь, графит и органические вещества являются вредными для заводских цианистых растворов, так как они вызывают преждевременное осаждение растворенных золота и серебра.

2. Извлечение. Лабораторные испытания показывают извлечение, или количество металла, растворенного цианистым раствором. Путем проведения серий опытов возможно установить: требующееся время обработки, количество NaCN или крепость раствора, необходимую для лучшего извлечения, и потребное количество извести². Все эти факторы более или менее взаимно связаны между собой. При цианировании должны быть обеспечены следующие условия:

- а) достаточное извлечение в сравнительно короткое время;
- б) низкий расход цианида и извести³.

¹ Исправлено редактором в соответствии с новыми работами.

² Или едкого натрия. *Прим. ред.*

³ Или другой щелочи, которая называется защитной. *Прим. ред.*

Невозможно дать точное выражение¹ процента извлечения, времени обработки и расхода реагента потому, что должны быть приняты во внимание и многие другие факторы, как, например, содержание металла в руде, возможность комбинации цианирования с флотацией, гравитационное обогащение, амальгамация.

Частицы золота и серебра в руде должны быть очень мелкими, иначе растворение будет слишком медленно и непрактично. Для руд со свободным золотом имеется правило, согласно которому частицы, видимые невооруженным глазом, считают слишком крупными для непосредственного цианирования².

3. Крепость раствора. Как правило, для обработки бедных золотых руд требуются цианистые растворы, содержащие 0,005—0,05% NaCN при обработке илов. Для обработки серебряных руд требуются более крепкие растворы вследствие того, что большее количество металла подлежит растворению; обычно концентрация 0,1—0,2% NaCN.

Для выщелачивания песков как золотых, так и серебряных руд требуются еще более крепкие растворы, а именно содержащие 0,2—0,3% NaCN.

При цианировании применяется NaCN, он дешевле (кг на кг), чем KCN, и более эффективен, поскольку весовая единица NaCN содержит больше CN, чем единица KCN.

4. Размер рудных частиц. Соответствующие лабораторные опыты дают возможность также определить требующуюся степень измельчения в целях достижения лучшего извлечения металла.

Амальгамация. Этот метод, предназначенный для извлечения относительно крупного свободного золота, относится к гидрометаллургическим процессам, хотя он и не похож на операции выщелачивания, рассматриваемые нами выше. Чистое золото, приведенное в контакт с металлической ртутью, амальгамируется, т. е. жидкая ртуть образует сплав с поверхностным слоем золотых частиц, и получаются частицы, покрытые ртутью, свойства поверхности которых подобны свойствам чистой ртути³. Такие амальгамированные частицы будут сливаться сначала в капли, а затем образуют одну общую массу. Когда ртуть амальгамирует большее количество золота, она образует серую пластичную массу амальгамы⁴. При нагревании амальгамы (обычно в ретортах) ртуть возгоняется, а металлическое золото остается.

¹ Автор имеет в виду неполное соответствие результатов лабораторных испытаний заводским условиям работы. *Прим. ред.*

² В современной практике цианирования применяется предварительное выделение крупного золота гравитационными методами обогащения. Получаемый при этом гравитационный концентрат обрабатывается амальгамацией в бочках или в чанах. *Прим. ред.*

³ Извлечение золота ртутью основано на смачивании, вслед за которым происходит диффузия ртути в золото. *Прим. ред.*

⁴ При амальгамации ртуть образует с золотом химическое соединение AuHg₂. Кроме того, ртуть образует с золотом твердый раствор (16,7% Hg)

При извлечении золота амальгамацией чаще всего применяют амальгамационные листы. Они представляют собой листы из меди, хорошо покрытые ртутью (медь также амальгамируется ртутью). Измельченная золотая руда пропускается по этим листам в виде потока пульпы. Тяжелые золотые частицы тонут, перекатываются по дну и амальгамируются ртутью. После того как ртуть на листах достаточно нагрузится золотом, амальгаму удаляют с листов и покрывают их свежими порциями ртути. Избыток жидкой ртути удаляется из амальгамы посредством отжатия ее сквозь замшу, а оставшаяся сухая амальгама обрабатывается в ретортах, как указано выше. Амальгамация богатых руд и концентратов может производиться путем агитации их во вращающихся бочках с ртутью (бочечная амальгамация).

Ртуть для амальгамации должна быть «живой» и «нагруженной». Ртуть, если она не является «живой», называется «заболевшей» или «высохшей», т. е. в ней присутствуют вредные примеси, которые загрязняют поверхность и делают мало возможным контакт между ртутью и золотыми частицами. Смазочные масла, нефть и некоторые химические соединения резко понижают амальгамационную способность ртути, в результате чего она разбивается на массу весьма мелких капель. После того как ртуть была уже в употреблении для амальгамации, небольшое количество золота (0,15—0,20%) остается растворенным в жидкой ртути, такая «нагруженная ртуть» является более эффективной в амальгамации, чем химически чистая ртуть. Самородное серебро амальгамируется в меньшей степени, чем золото, а платина совершенно не амальгамируется чистой ртутью¹.

Нижеследующий пример иллюстрирует некоторые принципы гидрометаллургии, которые лежат в основе обработки серебряных руд. Обратите внимание на некоторую разницу по сравнению с предыдущим примером.

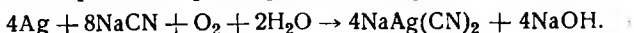
Пример. Серебряная руда, содержащая 436,3 г Ag и не содержащая золота, выщелачивается один раз крепким цианистым раствором (0,23%) и затем промывается водой. Количество употребляемого раствора (металлсодержащий раствор плюс промывные воды) равно 7,36 т на 1 т обрабатываемой руды. Извлечение (растворение) серебра растворителем равно 93%. После осаждения серебра из растворов и промывных вод в них остается 3,69 г/т Ag и с этим содержанием раствор удаляется. При выщелачивании расходуется 1,36 кг NaCN на 1 т обрабатываемой руды, и 0,63 кг Zn на 1 т руды расходуется в экстракторах. Раствор, входящий в экстракторы, содержит 0,040% NaCN.

и химические соединения Au_3Hg и Au_2Hg . Растворимость золота в ртути при обычной температуре достигает 0,15—0,20%. *Прим. ред.*

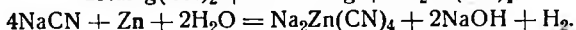
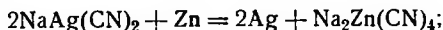
¹ Для амальгамации самородного серебра требуется более длительное время, чем для амальгамации золота. Кроме того, добавляют дополнительные реагенты. Платина амальгамируется после активации ее поверхности водородом в момент выделения. Для этого применяют активную амальгамацию цинковой амальгамой в растворе серной кислоты. Эти специальные виды амальгамации производятся в амальгамационных бочках или чанах. *Прим. ред.*

Требуется установить: 1) выход (получение) серебра, 2) количество употребляемого раствора для выщелачивания и промывных вод; 3) количество NaCN и цинка, теоретически необходимых согласно уравнениям растворения и осаждения.

Решение. Уравнение растворения Элснера:



Уравнения осаждения:



Содержание серебра в растворе, входящем в экстракторы, составляет $436,3 \cdot 0,93 = 405$ г.

Содержание серебра в растворе, выходящем из экстракторов:

$$3,69 \cdot 7,36 = 27,4 \text{ г.}$$

Из раствора извлекается серебра: $405 - 27,4 = 377,6$ г.

Извлечение составляет:

$$\frac{377,6}{436,3} = 0,857 = 85,7\% \quad (1)$$

NaCN расходуется при выщелачивании 1,36 кг

NaCN остается в растворе 0,48 кг

Употребляемое количество NaCN 1,77 кг

Но так как каждая тонна крепкого раствора содержит 2,27 кг NaCN, то требуется

$$\frac{1,94}{2,50} = 0,776 \text{ т крепкого раствора на 1 т руды} \quad (2)$$

$$7,36 - 0,776 = 6,584 \text{ т промывных вод.}$$

На основании уравнения растворения на каждые 432 части серебра требуется 392 части NaCN, или 405 г требуют:

$$405 \frac{392}{432} = 366 \text{ г NaCN.}$$

На растворение серебра расходуется:

$$\frac{0,366}{1,36} \cdot 100 = 27,1\% \text{ NaCN}$$

или $\frac{0,366}{1,77} \cdot 100 = 20,9\%$ общего количества NaCN расходуется на растворение серебра.

Из уравнения осаждения видно, что 65 частей цинка будут осаждать 108 частей серебра

$$375 \cdot \frac{65}{108} = 226 \text{ г Zn.}$$

Следовательно, при осаждении серебра израсходовано:

$$\frac{2,26}{622} \cdot 100 = 36,0\% \text{ Zn.}$$

Обратите внимание на различие терминов «извлечение» и «выход» (получение) металла в приложении к задачам гидрометаллургии¹.

¹ Или иначе «технологическое» и «товарное» извлечение металла («contraction» и «recovery»). Ред.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Электролит, полученный при выщелачивании обожженных цинковых концентратов, очищается агитацией с цинковой пылью для удаления металлических примесей и нейтрализацией свободной H_2SO_4 . Какие металлы будут удалены этим методом? Составьте уравнения. Составьте уравнение для реакции нейтрализации.

2. По схеме (фиг. 118) подсчитайте выход (получение) металла и механические потери цианида. Данные на схеме относятся к тоннажу раствора, необходимые цифры приводятся ниже:

- а) 100 т руды измельчается в день в цианистом растворе;
- б) выгрузка из всех сгустителей содержит 50% влаги;
- в) на 1 т руды извлекается ценного металла на 12,0 долларов;
- г) извлечение — 50% в мельнице, 40% в первых двух агитаторах и 10% в последнем агитаторе;
- д) 400 т раствора из сгустителя V осаждается до содержания в нем золота на 0,02 долл.;
- е) агитация производится при отношении жидкого к твердому, как 2 к 1.
- ж) содержание цианида в растворе, поступающем в шаровую мельницу, составляет 0,05%.

ЛИТЕРАТУРА

- Campbell T. P., Hydrometallurgy of Copper, The Colorado School of Mines Magazine, Vol. 21, № 10, October 1931.
- Campbell T. P., Hydrometallurgy of Zinc, The Colorado School of Mines Magazine, Vol. 22, № 2, February 1932.
- Denny J. J., McIntyre Metallurgy, Engineering and Mining Journal, Vol. 134, № 11, November 1933.
- Dorr J. V. N., Cyanidation and Concentration of Gold and Silver Ores, New York, 1936.
- Greenawalt W. E., The Hydrometallurgy of Copper, New York, 1912.
- Hamilton E. M., Manual of Cyanidation, New York 1920. (Русск. перев. — М., 1932 г.).
- Ralston O. C., Electrolytic Deposition and Hydrometallurgy of Zinc, New York, 1921.
- Ricketts L. D., Test Tube to 10,000-ton Plants, Choice of Methods in Mining Yeatman, Pope. Problems of the Chuquicamata and Braden Copper Properties, Choice of Methods in Mining and Metallurgy, A. I. M. E., New York 1932.
- Rose Th. K. a. Newman W. A. C., Metallurgy of Gold, London, 1937 (доп. ред.).

ЛИТЕРАТУРА НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

(дополнение редактора)

- Барабашкин С. Н., Гидрометаллургия меди. Свердловск, 1941 г.
- Кемпбелл Т., Гидрометаллургия цветных металлов, М. 1934 г.
- Плаксин И. Н., Metallургия золота, серебра и платины, ч. I, М. 1935.; ч. II, М. 1939 г., Metallургияиздат.
- Плаксин И. Н., Metallургия благородных металлов. Metallургияиздат. (печат.).

Плаксин И. Н. и Фишкова Ц. Э., Гидрометаллургия ртутных руд и концентратов. М. 1932 г.

Рэльдстон, Электролитическое осаждение и гидрометаллургия цинка. М. 1932 г.

Сборник научно-исследовательских работ по металлургии золота, ч. I, М. 1936 г., ч. II, М. 1937 г. Изд. Главзолото.

Эткенхэд В., Теория и практика цинкового электролитного процесса, М.—Л., 1933 г.

Юбилейный сборник трудов Московского института цветных металлов и золота им. М. И. Калинина, № 9, М. 1940. Metallurgizdat.

Юхтанов Д. М., Медные гидрометаллургические заводы США. М. 1932 г.

ГЛАВА XI

ПИРОМЕТАЛЛУРГИЯ — ХИМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ

С тех пор как металл был впервые получен из руды путем выплавки его на огне, операции пирометаллургии (или огневой) получили большое распространение для получения металлов из их руд. Пирометаллургия является важнейшим среди процессов производства железа и стали, никеля и олова; большая часть меди, цинка и серебра, а также и многие другие второстепенные металлы получают из их руд или концентратов пирометаллургическим путем.

Пирометаллургия имеет дело с химическими реакциями при высоких температурах, и необходимое тепло для процессов получается при сжигании топлива.

Высокотемпературные процессы, в которых тепло получается за счет электрического тока, относятся к электрометаллургии.

Представляется удобным подразделить изучение этих вопросов на три части:

- 1) изучение некоторых химических принципов, лежащих в основе пирометаллургических процессов;
- 2) изучение технологии тепла, включая топливо, горение и пирометрию;
- 3) изучение основных процессов пирометаллургии.

1. Химическое сродство

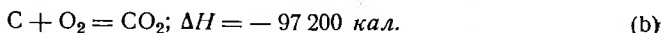
Если мы рассмотрим какую-нибудь простую химическую реакцию, например:



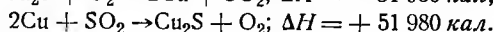
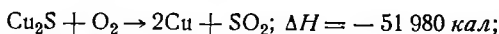
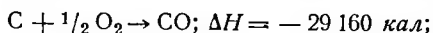
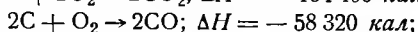
протекающую при постоянном давлении и постоянной температуре, то мы заметим, что выделяется некоторое количество тепла.

Такая реакция, как приведенная в указанном уравнении, может рассматриваться как превращение одной системы в другую. Мы начали с системы, содержащей твердый углерод и газообразный кислород при 20° , а получили систему, состоящую из единой газообразной фазы CO_2 также при 20° . Система $\text{C} + \text{O}_2$ при 20° содержит некоторое количество энергии в форме тепла, проявляющегося как движение вибрации, перемещения и вращения молекул O_2 и атомов C . Подобно этому система CO_2 содер-

жит некоторое количество энергии при 20°, проявляющейся как энергия движения молекул CO₂. CO₂ содержит меньше тепла, чем система C + O₂, и в результате, когда имеет место превращение (реакция) одной системы в другую, эта разница в содержании энергии проявляется в форме тепла, которое выделяется в окружающую среду. В действительности, эффект, как мы хорошо знаем, состоит в том, что выделяющееся тепло идет на нагревание образующегося CO₂; но если мы соберем все количество образующегося CO₂ и охладим его обратно до 20°, мы сможем измерить тепло, выделившееся при реакции. Теплота реакции (в этом случае) ΔH определяется как число калорий поглощенной теплоты, когда 1 граммом (12 г) углерода реагирует с 1 граммолекулой кислорода (32 г), для того чтобы образовать 1 граммолекулу CO₂ (44 г). Поскольку в этом случае теплота выделяется, а не поглощается, ΔH является отрицательной величиной, и мы можем вписать это в уравнение:

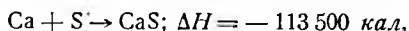
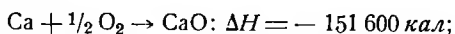


В реакциях этого типа величина ΔH представляет число поглощаемых или выделяемых калорий, причем каждый химический символ представляет 1 граммом. Таким образом мы могли бы написать и другие уравнения, например:



Когда величина ΔH положительна, подобная реакция называется *эндотермической* и поглощает тепло. Когда же величина ΔH отрицательна, тепло выделяется и реакция называется *экзотермической*.

В прежних исследованиях считали, что, когда происходит реакция, в которой соединения образуются из их элементов, то образование более стойких соединений сопровождается выделением большего количества тепла, а менее стойких соединений выделением меньшего количества тепла. Отсюда пришли к заключению, что выделенная теплота (теплота реакции) должна быть мерой химического сродства вступающих в соединение элементов по отношению друг к другу. Если мы имеем, например, такие реакции:



то рассматривая их, мы должны сказать, что при 20° (температура этих реакций) кальций имеет большее сродство к кисло-

роду, чем к сере, или что CaO был более стойким, чем CaS. В соответствии с этой гипотезой мы должны сказать, что кислород вытеснит серу из CaS при соответствующих условиях. При попытках количественно подтвердить эту гипотезу установили, что ΔH , или теплота реакции, не является действительной мерой химического сродства или движущей силой этой химической реакции, и что действительной мерой химического сродства для реакций, имеющих место при постоянном давлении к температуре, является изменение свободной энергии ΔF , обычно измеряемое в калориях.

Теплосодержание вещества при любой температуре T (T — абсолютная температура в соответствии со шкалой Кельвина) зависит от его удельной теплоты (теплоемкости) при постоянном давлении c_p и постоянной температуре T .

Теплосодержание H любого вещества при температуре T :

$$H = T \int_0^T \frac{c_p dT}{T}. \quad (1)$$

Теперь предположим, что мы имеем реакцию:



с теплотой реакции, равной ΔH .

Здесь два вещества a и b вступают в реакцию и образуют новые вещества c и d при температуре T° . Теплосодержание веществ, вступающих в реакцию при T° :

$$H_r = T \int_0^T \frac{c_{pa} dT}{T} + T \int_0^T \frac{c_{pb} dT}{T}$$

или

$$H_r = T \int_0^T \frac{(c_{pa} + c_{pb})}{T} dT. \quad (2)$$

Теплосодержание продуктов реакции:

$$H_p = T \int_0^T \frac{(c_{pc} + c_{pd})}{T} dT. \quad (3)$$

Разность между ними:

$$H_p - H_r = T \int_0^T \frac{(c_{pc} + c_{pd} - c_{pa} - c_{pb})}{T} dT. \quad (4)$$

Эту разность мы можем представить следующим образом:

$$H_p - H_r = T \int_0^T \frac{\Delta c_p}{T} dT, \quad (5)$$

где Δc_p представляет количество в скобках в уравнении (4). $H_p - H_r$ представляет разность между теплосодержаниями системы $c + d$ и системы $a + b$ при $T^\circ \text{ K}$.

Изменение внутренней энергии ΔF , имеющее место в уравнении (с), представляет собой то же самое, что и ΔH , если $H_p = H_r$. Если же H_p больше, чем H_r , тогда $\Delta F > \Delta H$, поскольку наряду с тепловой энергией, поглощаемой реакцией, некоторое дополнительное тепло также поглощается, потому что продукты имеют большее теплосодержание, чем вещества, вступающие в раствор; следовательно, мы можем написать соотношение между ΔH и ΔF , а именно:

$$\Delta F = \Delta H + (H_p - H_r),$$

или

$$\Delta F = \Delta H + T \int_0^T \frac{\Delta c_p dT}{T}, \quad (6)$$

или

$$\Delta F = \Delta H + T\Delta S, \quad (7)$$

где ΔS — изменение энтропии и может быть выражено следующим образом:

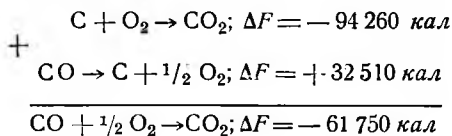
$$\int_0^T \frac{\Delta c_p}{T} dT.$$

Изменение свободной энергии или внутренней энергии во всякой химической реакции является истинной мерой движущей силы или потенциала реакции, или сродства реагентов между собой. Этот факт может быть выведен из законов термодинамики.

Аналогично уравнению (b) могут быть написаны также реакции:



(сравните с соответствующими приведенными выше уравнениями, включающими в себя ΔH) и такие уравнения могут быть суммированы следующим образом:



Когда величина ΔF отрицательна, указанная реакция может иметь место; когда $\Delta F = 0$, вещества указанной реакции находятся в состоянии равновесия; когда же ΔF положительна, данная реакция не может протекать самопроизвольно.

Действительную теплоту, поглощенную реакцией (ΔH), можно определить экспериментально по калориметру. Для того чтобы рассчитать величину ΔF для данной реакции, необходимо иметь одно из двух: или, во-первых, теплоемкости всех участвующих в реакции веществ от $T^\circ \text{ К}$ до 0° К [определить Δc_p и использовать уравнение (6)], или, во-вторых, изменение энтропии реакции [использовать уравнение (7)]. Нашей целью является не обсуждение количественного применения уравнений свободной энергии, а просто показать значение химического сродства, и также некоторые качественные правила касательно него. Для более детальной проработки этого вопроса читатель может быть отослан к основным работам по химической термодинамике¹.

Суммируем некоторые из важных фактов, относящихся к изменению свободной энергии химической реакции.

1. Величина ΔF является отрицательной для всех самопроизвольных реакций, и если получается, что ΔF является положительной величиной для некоторых гипотетических реакций, то это совершенно невозможно для самопроизвольно протекающих реакций. Это правило может быть использовано для того, чтобы предсказать реакции, которые не могут иметь места, и реакции, которые могут иметь место. Большая отрицательная величина для ΔF еще не означает, что реакция неизбежно будет иметь место. Так например, реакция между H_2 и O при 25° :



Однако в смеси газов H_2 и O_2 при 25° неопределенно долгое время не образуется H_2O и по крайней мере не образуется сколько-нибудь достаточное количество, которое могло бы быть обнаружено аналитически. Величина ΔF показывает направление реакции, изменение свободной энергии и, как сейчас мы увидим, предел реакции. Однако ΔF не дает сведений относительно скорости реакции.

2. Всякая химическая система стремится самопроизвольно изменяться таким путем, при котором содержание свободной энергии в ней стало бы минимальным. Это означает, что если несколько реакций являются возможными, то наиболее всего веро-

¹ а) G. N. Lewis and Randall, Merle Thermodynamics, New York 1923 (имеется русский перевод под редакцией П. А. Ребиндера, Москва 1936).

б) Butts, Allison, A Textbook of Metallurgical Problems, New York 1932.
На русском языке:

а) Дж. П. Партингтон и А. В. Раковский, Курс химической термодинамики, Москва 1932.

б) А. Ф. Капустинский, Термодинамика химических реакций, Москва 1933. Прим. ред.

ятно, что произойдет та реакция, которая ведет к максимальному понижению свободной энергии.

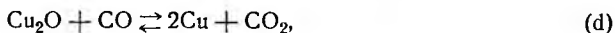
3. Уравнение (6) показывает, что ΔF может быть выражена как функция ΔH , T и Δc_p . Поскольку все эти величины изменяются в зависимости от изменения температуры реакции, следует заключить, что ΔF является функцией температуры, при которой реакция имеет место. Так как температура реакции изменяется, величина ΔF может изменяться в значительной степени и даже может изменить знак; вследствие этого сродство одного элемента к другому будет изменяться по мере изменения температуры; например, хорошо известно, что при очистке железа, содержащего фосфор и углерод, посредством окисления примесей углерод будет окисляться раньше фосфора при высоких температурах, в то время как при низких температурах фосфор будет окисляться раньше углерода. Это означает, что сродство кислорода к углероду и фосфору изменяется с температурой — при низкой температуре фосфор имеет большее сродство к кислороду, чем углерод, а при высоких температурах — наоборот.

4. В некоторых случаях ΔH может быть почти равной ΔF как по величине, так и по знаку. Следовательно, теплота реакции является достаточно точным приближением к характеристике химического сродства. В других случаях, однако, может иметь место значительная разница как по величине, так и по знаку, особенно, когда ΔH и ΔF малы.

5. Большая отрицательная величина для ΔF указывает на возможность бурной химической реакции. Однако, как уже отмечали выше, величина ΔF не характеризует скорости реакции и в соответствии с этим реакция может быть очень медленной даже при большом значении ΔF . Во всяком случае большая величина для ΔF показывает на потенциально бурную реакцию. Часто подходящий катализатор будет значительно ускорять реакцию. Бесполезно, однако, искать катализатор, для того чтобы ускорить реакцию, которая имеет положительную величину ΔF и, следовательно, термодинамически является невозможной.

2. Химическое равновесие

Константа равновесия. Рассматривая реакцию



допустим, что вещества, вступающие в реакцию (реагенты), и продукты реакции заключены в закрытую камеру и что вначале присутствуют только Cu_2O и CO . Реакция начнется в направлении, указанном верхней стрелкой, но по мере того, как образуется заметное количество меди и CO_2 , начнется обратная реакция. Обе реакции достигнут одинаковой скорости, а следовательно, четыре вещества будут находиться в состоянии равновесия.

Закон действующих масс гласит, что скорость любой реакции пропорциональна произведению «активности» регулирующих веществ. Мы не можем входить в широкое обсуждение значения термодинамического термина «активность»; для наших целей сейчас будут достаточны следующие приближенные правила:

1) для газообразных веществ активность равнозначна парциальному давлению соответствующих газов;

2) для твердых веществ активность представляет собой константу при любой данной температуре и независима от количества присутствующего твердого вещества;

3) для чистых жидких веществ активность равна упругости пара, а следовательно, является константой при данной температуре и независима от количества присутствующей жидкости;

4) для растворенных веществ активность равна концентрации (граммолекулярной) рассматриваемого вещества.

В нашем примере допустим, что Cu_2O и медь находятся в твердом состоянии, а CO и CO_2 — в газообразном. Если мы обозначим через K_{Cu} и $K_{\text{Cu}_2\text{O}}$ соответственно активности Cu и Cu_2O , а через P_{CO} и P_{CO_2} парциальные давления (активности) CO и CO_2 , то тогда мы можем написать, что скорость реакции в направлении верхней стрелки:

$$V_1 = K_1 K_{\text{Cu}_2\text{O}} P_{\text{CO}}, \quad (8)$$

а скорость обратной реакции:

$$V_2 = K_2 K_{\text{Cu}} P_{\text{CO}_2}. \quad (9)$$

В состоянии равновесия

$$V_1 = V_2,$$

или

$$K_1 K_{\text{Cu}_2\text{O}} P_{\text{CO}} = K_2 K_{\text{Cu}} P_{\text{CO}_2},$$

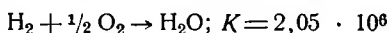
или

$$\epsilon \quad \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = K, \quad (10)$$

где K представляет собой константу равновесия данной реакции. •

Условно константа равновесия данной реакции выражается как произведение активностей веществ в правой стороне, деленное на произведение активностей веществ в левой стороне уравнения. В нашем примере отношение $P_{\text{CO}_2} : P_{\text{CO}}$ должно оставаться постоянным при любой данной температуре [уравнение (10)], если же мы добавим в систему CO_2 , а следовательно, повысим ее парциальное давление, то реакция пойдет в направлении нижней стрелки до тех пор, пока парциальное давление CO_2 не снизится до такой величины, при которой уравнение (10) опять восстановится. В свою очередь добавление CO вызывает реакцию в направлении верхней стрелки.

Величина K для данной реакции показывает, насколько реакция достигает полноты завершения. Например рассмотрим реакцию между H_2 и O_2 , в результате которой образуется водяной пар при $1397^\circ K$:



или

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}} = 2\,050\,000.$$

Как видим, парциальное давление водяного пара значительно больше, чем произведение давления H_2 на квадратный корень из давления O_2 . Другими словами, когда достигнуто равновесие при $1397^\circ K$ только 0,0078% H_2O диссоциировано на H_2 и O_2 .

Таким образом большие величины K указывают на то, что реакция слева направо протекает практически до конца; очень малые величины K показывают, что обратная реакция в значительной степени завершена.

Когда реакция происходит в изолированном пространстве, она не дойдет до конца, если K не будет настолько большой величиной, что количество несоединившихся реагентов ничтожно. Если, однако, частично или полностью удалять продукты реакции по мере их образования, то реакция, которая в других условиях не завершилась бы, может быть доведена до конца. Таким образом, например, реакция в уравнении (d) в направлении справа налево вызывается парциальным давлением (активностью) образующегося CO_2 . Мы можем полностью восстановить Cu_2O до меди путем пропускания тока газа CO над твердым Cu_2O , так как ток газа будет уносить прочь CO_2 , как только он образуется, и не позволит CO_2 концентрироваться в такой степени, при которой имела бы место обратная реакция. Подобно этому твердая медь могла бы быть полностью окислена до Cu_2O в токе CO_2 .

Отношение ΔF к K . Как ΔF , так и K выражают меру химического сродства и находятся в функциональной зависимости.

Когда все реагенты и продукты реакции находятся в их стандартных состояниях¹, то знак ΔF° применяется для того, чтобы представить изменение свободной энергии, и в этом случае

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K, \quad (11)$$

где K — константа равновесия;

R — газовая постоянная, равная 1,9885 кал/град;

¹ Под стандартными состояниями здесь подразумеваются такие, когда парциальное давление каждого ингредиента смеси P_0 , равно единице. Это означает, что для удобства сравнения реакций исходные концентрации ингредиентов (C_i) принимают также равными единице. Эти ограничительные условия вводятся автором, чтобы на примере простейшей формулы показать принцип вычисления максимальной работы реакции из константы равновесия (по основному способу). *Прим. ред.*

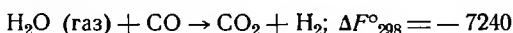
T — температура реакции и \ln означает логарифм при основании e , или натуральный логарифм.

Если реагирующие вещества и продукты реакции не находятся в их стандартном состоянии, ΔF может быть вычислена из отношения:

$$\Delta F - \Delta F^\circ = RT \ln A_q, \quad (12)$$

где A_q — отношение активностей веществ, которое должно быть определено из действительной активности вещества и его активности в стандартном состоянии¹.

Мы не будем развивать этот вопрос дальше, так как мы имели лишь намерение показать природу отношений между ΔF и K . Уравнение (11) показывает, что в общем, когда ΔF° отрицательна, $\ln K$ положителен и, следовательно, $K > 1$ (поскольку $\ln 1 = 0$). Чем больше величина $-\Delta F^\circ$, тем больше K и тем более полно реакция слева направо доходит до завершения. Когда ΔF° положительно, $\ln K$ отрицателен. K является положительной дробью, меньшей единицы. Когда ΔF° представляет собой большую положительную величину, K равняется очень малой дроби; при этом реакция справа налево идет почти до конца, а реакция слева направо почти невозможна. Как ΔF , так и ΔF° выражают изменение свободной энергии при определенных стандартных условиях, которые часто являются в высокой степени искусственными, например, уравнение



показывает, что если 1 граммоллекула CO реагирует с 1 граммоллекулой H_2O при $T^\circ = 298^\circ \text{K}$, чтобы образовать 1 граммоллекулу CO_2 и 1 граммоллекулу H_2 , то свободная энергия системы уменьшается на 7240 кал, при условии, что все четыре газа находятся в их стандартных состояниях, а это означает в практическом смысле, что парциальное давление каждого газа равно одной атмосфере. Это положение соответствует действительности. Если парциальное давление каждого газа остается постоянным на всем

¹ Льюис развил учение об активности, в котором показал, что закон действующих масс справедлив для систем, образованных идеальными газами или разбавленными растворами. В реальных системах применимы те же формулы, но вместо концентрации (измеряемой парциальным давлением) вводят особую функцию — активность вещества

$$a_i = f(C_i) \text{ и } f(N_i),$$

где N_i — молярная доля.

В приведенном выше выражении $A_q = \frac{a''_i}{a'_i}$ и представляет отношение активностей вещества в двух различных состояниях при одной температуре. При вычислениях одно из состояний считают стандартным. Таким считают состояние вещества, в котором последнее находится в бесконечно малой концентрации. Активности вещества в этом состоянии приписывают определенные значения (см. Льюис и Рендалл, Химическая термодинамика, М. 1936). *Прим. ред.*

протяжении реакции, следовательно, реакция происходит в присутствии такого большого количества четырех газов, что взаимодействие 1 граммолекулы H_2O и 1 граммолекулы CO не вносит заметного изменения концентрации какого-либо из газов. Если бы мы имели такие условия и могли бы поддерживать парциальное давление каждого газа равным одной атмосфере, реакция могла бы продолжаться неопределенно долго и 7240 кал свободной энергии должно было бы теряться каждый раз, когда реагирует 1 граммолекула газа. Если, однако, мы имеем определенные количества этих газов, заключенные в сосуде, мы находим, что по мере развития реакции активность H_2 и CO_2 повышается. При дальнейшем изменении мы увидим, что уменьшение свободной энергии (ΔF) на граммолекулу реагирующей H_2O скоро становится меньше, чем 7240 кал, и понижается далее до тех пор, пока не станет равным нулю, т. е. не наступит равновесие.

Мы можем рассчитать относительные концентрации (парциальные давления) четырех газов в состоянии равновесия, исходя из уравнения (11), а именно:

$$\ln \left(\frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}}} \right) = \frac{7240}{-1,9885 \cdot 298} = 12,218$$

$$\lg \left(\frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}}} \right) = 5,304$$

$$P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} = 202\,000 (P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}).$$

Следовательно, эти газы должны быть в равновесии при 298°K , когда произведение парциального давления CO_2 и H_2 было в 202 000 раз более произведения давления CO и H_2O . При этих условиях не могло бы быть никаких изменений, которые могли бы уменьшить свободную энергию системы, и ΔF равнялась бы нулю. Другими словами, вычисленные по указанной формуле изменения свободной энергии ΔF и ΔF° не показывают действительного изменения свободной энергии при всех случаях, а только при строго определенных условиях. Эти величины, однако, указывают нам меру сродства или потенциала реакции и позволяют рассчитать, насколько далеко реакция будет идти и в каком направлении.

Константа равновесия K изменяется с температурой точно так же, как и ΔF . Величины K и ΔF° для двух весьма важных реакций приводятся в табл. 29 и 30 (стр. 273).

Ниже будут рассмотрены кратко некоторые другие законы и правила для определения условий равновесия химических реакций. Все эти законы и правила могут быть получены из основного закона об изменении свободной энергии, а некоторые предполагают допущения и приближенные решения.

Таблица 29

Свободная энергия (ΔF°) и константа равновесия (K) для реакции
 $ZnO + CO \rightarrow Zn(\text{газ}) + CO_2$

Температура, °C	ΔF°	lg K	$K = \frac{P_{Zn} P_{CO_2}}{P_{CO}} \text{ ат}$
427	+25 174	— 7,8543	$1,399 \cdot 10^{-8}$
527	+22 260	— 6,0769	$8,377 \cdot 10^{-7}$
627	+19 391	— 4,7056	$1,970 \cdot 10^{-5}$
727	+16 561	— 3,6169	$2,416 \cdot 10^{-4}$
827	+13 766	— 2,7331	$1,849 \cdot 10^{-3}$
927	+11 003	— 2,0025	$9,943 \cdot 10^{-3}$
1027	+ 8 265	— 1,3885	$4,088 \cdot 10^{-2}$
1127	+ 5 550	— 0,8658	$1,362 \cdot 10^{-1}$
1227	+ 2 851	— 0,4151	$3,845 \cdot 10^{-1}$
1327	+ 168	— 0,0229	$9,487 \cdot 10^{-1}$
1427	— 2 506	+ 0,3219	2,099
1527	— 5 175	+ 0,6279	4,245

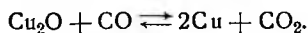
Таблица 30

Свободная энергия (ΔF°) и константа равновесия (K) для реакции
 $C + CO_2 \rightarrow 2 CO$

Температура, °C	ΔF°	lg K	$K = \frac{(P_{CO})^2}{P_{CO_2}} \text{ ат}$
527	+ 7 702	— 2,1026	$7,896 \cdot 10^{-3}$
627	+ 3 473	— 0,8428	$1,436 \cdot 10^{-1}$
727	— 730	+ 0,1594	1,443
827	— 4 908	+ 0,9745	9,435
927	— 9 062	+ 1,6493	44,60
1027	—13 196	+ 2,2160	164,78
1127	—17 308	+ 2,7000	501,2
1227	—21 395	+ 3,1151	1 303,5
1327	—25 462	+ 3,4756	2 989,5
1427	—29 506	+ 3,7906	6 174,5
1527	—33 524	+ 4,0676	11 684
1627	—37 511	+ 4,3118	20 502

Принцип Ле-Шателье. Принцип Ле-Шателье указывает направление химической реакции. Он может быть сформулирован следующим образом: если система, находящаяся в равновесии, будет подвергнута внешнему воздействию, то в ней произойдет изменение, противодействующее этому воздействию и стремящееся восстановить первоначальные условия. Для объяснения этого принципа разберем несколько примеров.

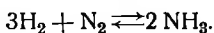
1. Рассмотрим влияние изменения температуры на равновесие реакции, рассмотренной в предыдущем разделе:



Реакция в направлении верхней стрелки является экзотермической, т. е. она сопровождается выделением тепла, и обратная реакция является эндотермической, т. е. она сопровождается поглощением тепла. Если мы повысим температуру системы, то этим мы повышаем ее запас теплоты. В противоположность этому внешнему влиянию реакция будет идти почти до завершения в направлении нижней стрелки, поскольку эта реакция поглощает тепло.

Те же самые рассуждения покажут, что понижение температуры заставит реакцию идти в направлении верхней стрелки. Это частное применение принципа Ле-Шателье известно под названием принципа Вант-Гоффа.

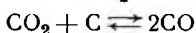
2. Рассмотрим влияние внешнего давления на равновесие следующих газов:



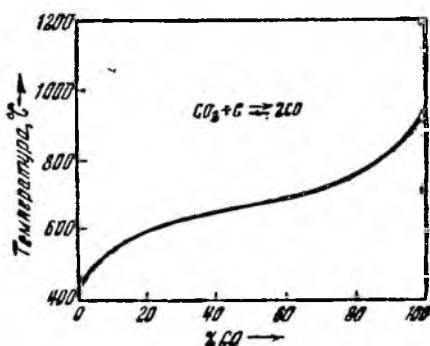
Из гипотезы Авогадро следует, что реакция в направлении верхней стрелки сопровождается 50%-ным уменьшением в объеме при постоянном давлении или 50%-ным уменьшением давления при сохранении постоянного объема.

Если внешнее давление на систему повысится, реакция пойдет в направлении верхней стрелки, поскольку это будет являться тенденцией к понижению давления. Аналогично этому снижение внешнего давления поведет к диссоциации NH_3 .

Равновесие системы $\text{CO}-\text{CO}_2$. Точки равновесия реакции



при различных температурах представляют чрезвычайно большое значение для любой операции, где CO играет роль восстановителя, в частности при плавке железных руд.

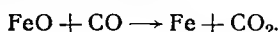


Фиг. 120. Равновесие системы $\text{CO}-\text{CO}_2$

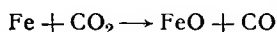
Поскольку реакция в направлении верхней стрелки является эндотермической, повышение температуры означает повышение концентрации CO . Кривая на фиг. 120 показывает различные концентрации $\text{CO} + \text{CO}_2$, которые могут существовать в состоянии равновесия при различных температурах (табл. 30). Заметьте, что CO_2 не может существовать при температуре выше 1000° в присутствии углерода; следова-

тельно, CO не является восстановителем при температуре выше 1000° , потому что CO_2 не может образоваться для того, чтобы соединение CO восстановило что-либо, оно само должно окислиться до CO_2 .

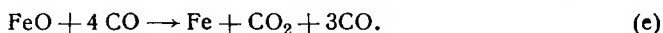
Реакция восстановления окиси железа в доменной печи может быть написана следующим образом:



Однако если температура достаточно высока и концентрация CO_2 значительна, то происходит обратная реакция

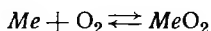


и железо вновь окисляется под действием CO_2 . Для того чтобы предотвратить это явление в доменной печи, сжигается избыток углерода с таким расчетом, чтобы всегда присутствовал избыток CO . Общее типичное уравнение восстановления железной руды:



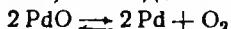
Поэтому в газах, выходящих из доменной печи, содержится значительное количество CO . Термодинамика показывает, что реакция восстановления окиси железа посредством CO является ограниченной, она достигает состояния равновесия прежде, чем восстановится вся окись железа; невозможно полностью восстановить окись железа, не имея большого избытка CO , как это показано в уравнении (ϵ). До того, как доменщики стали знакомы с этим принципом, они полагали, что наличие CO в газах, выходящих из дымовой трубы, является следствием недостаточного контакта с кислородом и пытались устранить этот «дефект» путем постройки более высоких домен.

Упругость диссоциации. Если мы обозначим какой-либо металл через Me , то уравнение



изображает общую реакцию окисления, которая является обратимой. Каждый окисел обладает так называемой упругостью диссоциации (давление, измеряемое в миллиметрах ртутного столба), которая является мерой устойчивости окисла. Упругость диссоциации быстро возрастает с повышением температуры. Количественное определение упругости диссоциации может быть легко объяснено на примере приведенного выше уравнения. Когда достигнуто состояние равновесия при данной температуре, упругость диссоциации окисла численно равна парциальному давлению окружающего кислорода. Чтобы лучше объяснить это важное свойство, приведем численный пример. Рассмотрим, что случится, когда металлический палладий нагревается в воздухе. Нормальное давление атмосферы равно 760 мм, поскольку воздух содержит 21% O_2 по объему, парциальное давление кислорода равно $760 \times 0,21 = 160$ мм; так как металл нагревается в воздухе, то за счет циркуляции атмосферы давление кислорода будет оставаться неизменным на этом уровне. В табл. 31 указана упругость диссоциации PdO при различных температурах. При

любой температуре ниже 756° упругость диссоциации меньше 67 мм, т. е. меньше 160 мм, а следовательно, реакция



будет развиваться в направлении нижней стрелки до тех пор, пока парциальное давление O_2 (160 мм) остается большим, чем упругость диссоциации PdO. Если мы продолжим нагревание до температуры выше 756° , упругость диссоциации PdO повысится и примерно около 794° будет равна 160 мм. В этой точке реакция остановится (будет достигнуто равновесие), и если мы нагреем выше 794° , реакция начнет развиваться в направлении верхней стрелки, поскольку упругость диссоциации PdO более высокая, чем давление O_2 . Другими словами, металлический палладий будет окисляться на воздухе при температурах ниже 794° , а окись палладия будет диссоциировать, если ее нагреть в воздухе до температуры выше 794° .

Таблица 31

Упругость диссоциации окислов некоторых металлов ¹

$2 \text{BaO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{BaO} + \text{O}_2$		$2 \text{PdO} \rightleftharpoons 2 \text{Pd} + \text{O}_2$		$4 \text{CuO} \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$	
Температура $^{\circ}\text{C}$	Упругость диссоциации O_2 мм	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Упругость диссоциации O_2 мм	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Упругость диссоциации O_2 мм
525	20	756	67	960	50
555	25	808	212	1000	118
650	65	812	230	1010	142
670	80	840	414	1020	174
720	210	850	510	1030	212
735	260	864	634	1040	258
750	340	—	—	1050	314
775	510	—	—	1060	380
785	620	—	—	1070	458
790	670	—	—		

¹ Fulton, C. H. Principles of Metallurgy, New York, 1910.

Таблица 32

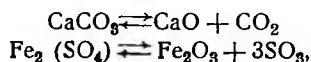
Температуры, при которых окислы некоторых металлов диссоциируют на воздухе (упругость диссоциации равна 160 мм) ¹

Реакции	Температура, $^{\circ}\text{C}$
$2\text{Ag}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Ag} + \text{O}_2$	130
$4\text{CuO} \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$	1020
$2\text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Cu} + \text{O}_2$	1662
$2\text{CuO} \rightleftharpoons 2\text{Cu} + \text{O}_2$	1502
$2\text{PbO} \rightleftharpoons 2\text{Pb} + \text{O}_2$	2075
$2\text{NiO} \rightleftharpoons 2\text{Ni} + \text{O}_2$	2478
$2\text{ZnO} \rightleftharpoons 2\text{Zn} + \text{O}_2$	3554
$6\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$	1375

¹ Т. е. несколько выше парциального давления кислорода в окружающей нас атмосфере. Прим. ред.

Благородные металлы (палладий, платина, золото, серебро и ртуть) имеют окислы, которые обладают высокими упругостями диссоциации при сравнительно низких температурах. Следовательно, их окислы легко восстанавливаются. Окислы металлов, стоящих высоко в ряду напряжений, имеют низкие упругости диссоциации даже при высоких температурах и, следовательно, с большим трудом поддаются восстановлению.

Упругость диссоциации является важной характеристикой всех соединений, которые могут диссоциировать с выделением газообразных продуктов. Такие реакции, как



будут развиваться в направлении верхних стрелок только тогда, когда упругости диссоциации CaCO_3 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ соответственно выше, чем парциальные давления CO_2 и SO_3 .

3. Скорость реакций

Термодинамические законы, которые упоминались в предыдущих разделах, являются полезными в предсказании направления и диапазона данной реакции, но они не дают никаких указаний относительно скорости реакции. Термодинамические законы в общем рассматривают только начальное и окончательное состояния системы и не имеют отношения к стадиям, через которые система проходит, переходя из одного состояния в другое.

Между тем очень важно знать скорость химической реакции, поскольку химическая реакция может быть полезной в техническом процессе лишь в том случае, когда она протекает с достаточной скоростью.

Скорость химической реакции зависит от следующих факторов: 1) числа контактов за единицу времени между атомами и молекулами реагирующих веществ и 2) некоторого сопротивления реакции, которое является характерным для всякой конкретной химической системы и, грубо говоря, аналогично трению при механических процессах.

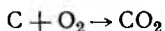
Поверхность. Когда происходит реакция между двумя фазами, она может протекать только на поверхности контакта между этими фазами, и чем больше эта поверхность, тем быстрее протекает реакция.

Закон Вензеля, относящийся к реакции растворения твердого в жидкости, гласит, что скорость растворения пропорциональна площади поверхности твердого вещества, подвергающейся действию растворителя. В общем скорость всякой реакции будет возрастать прямо пропорционально размеру поверх-

ности контакта между реагирующими фазами. Например в случае растворения золота в цианистом растворе золото будет растворяться быстрее из богатых, чем из бедных руд в растворах одной и той же концентрации цианида. Это происходит вовсе не потому, что масса присутствующего золота оказывает какое-либо влияние (активность твердого вещества не зависит от его массы), а лишь потому, что в этом случае в богатой руде большая поверхность золота подвергается взаимодействию с цианистым раствором.

Температура. Совершенно независимо от влияния температуры на точку равновесия реакции нагревание реагирующей смеси обычно повышает скорость реакции. В некоторых случаях повышение температуры на 10° удваивает или даже утраивает скорость реакции. Это влияние может быть исключительно следствием большого числа контактов между реагирующими молекулами в результате повышенного теплового движения молекул или атомов, но вряд ли только повышенная подвижность молекул или атомов является единственной причиной повышения скорости реакции.

Многие важные реакции не протекают достаточно быстро при низких температурах, чтобы быть полезными. Кусок угля на холодном воздухе будет оставаться в течение долгого времени без сколько-нибудь заметного окисления; однако если уголь нагрет до красного каления, то реакция



будет развиваться настолько быстро, что весь углерод окажется израсходованным в короткое время. Если реакция (такая как данная) является экзотермической, теплоты, выделяющейся в результате реакции, может быть достаточно, чтобы нагреть реагирующие вещества выше температуры реакции; в этих случаях реакция, однажды начавшаяся, затем свободно развивается. Для эндотермических реакций или для экзотермических реакций, которые не выделяют много тепла, необходимо все время подавать тепло извне для того, чтобы реакция продолжалась. Температура, при которой различные горючие материалы (топливо, сульфиды) начинают достаточно быстро окисляться, чтобы поддерживать свое собственное горение, называется **точкой воспламенения**.

Соответствующий контроль за температурой является важным фактором во всех пирометаллургических операциях как для того, чтобы обеспечить течение необходимой реакции, так и для того, чтобы воспрепятствовать тем реакциям, которые являются нежелательными.

Катализаторы. Проводя аналогию между химическим сопротивлением и трением, мы можем сравнить роль катализатора только с ролью смазки. Катализатор представляет собой то или

иное вещество, которое ускоряет химическую реакцию, само при этом не расходуется.

Принимает ли катализатор действительно участие в промежуточных реакциях или нет — является еще нерешенным вопросом; как выясняется, в некоторых реакциях катализаторы принимают участие, а в других нет. Однако, какой бы ни был механизм явления, катализаторы заметно ускоряют некоторые химические реакции. Например реакция между газообразным водородом и кислородом при комнатных температурах протекает настолько медленно, что практически как бы совсем не происходит, однако добавление небольшого количества губчатой платины к смеси газов вызывает бурную реакцию. Тем не менее необходимо подчеркнуть опять, что катализатор является бесильным заставить развиваться ту химическую реакцию, которая термодинамически является невозможной.

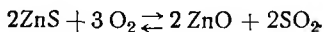
Мы уже говорили, что величины ΔF или K ничего не говорят относительно скорости реакции. Это является правильным в том смысле, что мы не можем предсказать скорость реакции на основе термодинамических констант. Однако мы должны помнить, что скорость каждой реакции пропорциональна активности реагирующих веществ. Чем дальше система от состояния равновесия, тем быстрее идет реакция.

4. Принцип противотока

Во многих металлургических и промышленных химических процессах два вещества реагируют один с другим. В случае непрерывного процесса вещества обычно проходят через камеру, где происходит реакция, в противоположных направлениях (противоток). Следующий пример иллюстрирует этот принцип и показывает его целесообразность.

В обычной многоподовой обжиговой печи обжигаемый материал загружается через верх печи, которая имеет ряд горизонтальных подов. Руда движется вниз с одного пода на другой и выгружается около дна печи. Обжиг по существу есть реакция между кислородом воздуха и твердыми частицами руды. Воздух входит в обжиговую печь около дна ее и проходит вверх над рудой, находящейся на подах, отходящие газы выходят из печи около ее вершины.

Допустим, что мы должны обжигать цинковый концентрат, состоящий главным образом из ZnS . При этом происходит следующая основная реакция:



Скорость этой реакции в направлении верхней стрелки зависит от: 1) концентрации (активности, парциальное давление) O_2 в газах и 2) от количества присутствующего ZnS , поскольку скорость реакции зависит от величины поверхности, находящейся

под действием газов. Обратная реакция обуславливается концентрацией SO_2 и ZnO . ZnO образуется в виде пористой корки на частицах ZnS . Чем глубже становится этот слой, тем труднее для кислорода доступ к ZnS .

Наибольшая концентрация O_2 в газах — около дна печи, а наибольшая концентрация SO_2 — около вершины. Руда около вершины печи содержит большое количество неразложившегося ZnS , который легко доступен действию O_2 , даже в частично разреженной атмосфере и в присутствии большого количества SO_2 . Руда около дна печи содержит значительно меньше ZnS , и он покрыт слоем ZnO , который затрудняет окисление.

Однако воздух в этой точке содержит максимальное количество O_2 и минимальное количество SO_2 , так что он проявляет максимальное окислительное действие. Применение противоточной системы в этом случае обеспечивает такое положение, что на легко окисляющийся материал действуют более слабо окисляющие газы, а на материал, который наиболее трудно поддается окислению, действуют более сильно окисляющие газы.

Два следующих примера иллюстрируют применение принципа противотока.

При выщелачивании крепкий раствор вступает в контакт с рудой, которая почти полностью обработана; свежая руда вначале вступает в контакт с уже отработанным раствором, применявшимся в предшествующих операциях выщелачивания. При высушивании руды в потоке горячего газа сырую руду подвергают действию газов, которые содержат наибольшее количество водяного пара; руду, которая почти совсем высохла, подвергают действию самых сухих газов.

Принцип противотока обеспечивает наиболее равномерную и законченную реакцию, возможную между двумя веществами. Его легко иллюстрировать, но трудно определить. Согласно одному из лучших определений принцип противотока состоит в поддержании химического потенциала на одном и том же уровне в ходе реакции.

5. Стехиометрия и газовые законы

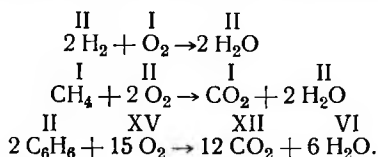
Химическое уравнение. Правильно сбалансированное химическое уравнение дает количественные данные по следующим вопросам:

1. Состав реагирующих веществ.
2. Состав продуктов реакции.
3. Относительные весовые количества всех реагирующих веществ и продуктов реакции.
4. Относительные объемы всех газообразных реагирующих веществ и продуктов реакции.
5. Теплообразование или тепловой баланс реакции.

Данные по 1, 2 и 3-му вопросу следуют непосредственно из закона сохранения веса, согласно которому вес всех

веществ, вступающих в реакцию, равен весу всех продуктов реакции. Данные по 4-му вопросу базируются на законе Авогадро, устанавливающем, что равные объемы всех газов при одинаковых температурах и давлении содержат равное число молекул, вопрос 5 будет пояснен в дальнейшем.

Полезно будет также упомянуть здесь закон кратных объемов: газы вступают друг с другом в соединение в постоянных и кратных объемных соотношениях. Следующие уравнения иллюстрируют этот закон (римская нумерация относится к относительным объемам реагирующих газов):



Если C_6H_6 или H_2O находятся в жидком состоянии, то закон кратных объемов не применим к ним.

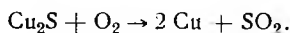
Непосредственно из химического уравнения мы можем установить лишь относительные объемы, однако последние могут быть переведены в действительные объемы на основе следующих правил:

1) одна граммолекула любого газа при температуре 0° и давлении 760 мм (нормальные условия) занимает объем, равный 22,4 л;

2) одна килограммолекула любого газа при нормальных условиях занимает объем, равный 22,4 м³.

При металлургических вычислениях чаще употребляют килограммы и кубические метры.

Пример. В медном конвертере содержится 8000 кг Cu_2S . Для окисления Cu_2S вдувается воздух:



Требуется определить необходимый объем воздуха.

32 кг S (атомный вес) требуют 22,4 м³ O_2 , или 1 кг S требует

$$\frac{22,4}{32} \text{ м}^3 \text{ O}_2.$$

Вес серы S, находящейся в конвертере, равняется:

$$\frac{32}{2(64) + 32} \cdot 8000 = 1600 \text{ кг},$$

где 64 — атомный вес меди.

Для окисления требуется

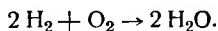
$$1600 \cdot \frac{22,4}{32} = 1120 \text{ м}^3 \text{ O}_2.$$

Воздух содержит 21,0% O_2 по объему; следовательно, для окисления 1600 кг S потребуется:

$$\frac{1120}{0,21} = 5330 \text{ м}^3 \text{ воздуха}.$$

Заметьте, что в этом примере не указаны ни температура, ни давление. В таких случаях предполагается, что газы находятся при нормальных условиях, и тот факт, что печные газы могут иметь температуру 1000° , не лишает нас возможности выразить их количество в виде объема, отнесенного к нормальным условиям. Относительные объемы всех газов остаются неизменными вне зависимости от изменения температуры и давления. При решении задач обычно бывает выгодным выражать объемы газов в кубических метрах при нормальных условиях, перевод этих величин для действительных условий производится лишь в тех случаях, когда это специально требуется.

Сбалансированные уравнения. Все¹ химические уравнения должны быть написаны полностью и сбалансированы. Для всех газов должны применяться правильные молекулярные формулы. Уравнения, написанные таким образом, как, например, $\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, неправильны, хотя они и употребляются довольно часто. Такое уравнение указывает правильные весовые отношения между реагентами и продуктами, но не указывает правильных объемных отношений, потому, что кислород не является одноатомным газом. Правильно написанным уравнением является следующее¹:



Газовые законы. Для большинства металлургических задач простые газовые законы, т. е. установленные для идеальных газов, достаточно точны. Эти законы гласят, что объем газа обратно пропорционален давлению и прямо пропорционален абсолютной температуре.

Следующий пример иллюстрирует применение этих газовых законов к большому числу задач.

Пример. Некоторое количество азота (или какого-либо другого газа) занимает 10 м^3 при температуре 55° и давлении 720 мм . Каков будет его объем при 300° и 950 мм ?

Решение:

$55^\circ + 273^\circ = 328^\circ \text{ К}$; $300^\circ + 273^\circ = 573^\circ \text{ К}$. Если газ будет нагрет от 328° К до 573° К , он расширится и соответственно 10 м^3 должны быть помножены на коэффициент $\frac{573}{328}$.

Когда давление увеличивается от 720 до 950 мм , объем будет уменьшаться, следовательно, поправочным коэффициентом на давление будет отношение $\frac{720}{950}$. Применяя эти две поправки, получим:

$$10 \cdot \frac{573}{328} \cdot \frac{720}{950} = 13,2 \text{ м}^3 \text{ при } 300^\circ \text{ и } 950 \text{ мм}.$$

6. Термохимия

Теплота образования. Пункт 5, указанный в изложенном выше параграфе о химическом уравнении, основан на законах

¹ Или $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. *Прим. ред.*

термохимии. Прежде чем дать определение теплоты образования, следует остановиться на основных единицах измерения количества тепла.

Наиболее распространенной единицей тепла является нормальная (малая) калория, или грамм-калория¹, которая представляет собой количество тепла, необходимого для нагревания 1 г воды на 1°. Для точной работы должен быть указан температурный интервал, в пределах которого установлена данная тепловая единица. Нормальная (малая) калория определяется как количество тепла, необходимого для нагревания 1 г от 14°, 5 до 15°, 5. Средняя (малая) калория есть сотая часть тепла, необходимого для нагревания 1 г воды от 0 до 100°. Практически разница между этими двумя единицами очень мала и мы будем употреблять термин «калория», как указано выше.

Так как калория есть единица очень малая, то обычно в металлургических работах употребляется большая калория или килограмм-калория², представляющая собой количество тепла, необходимого для того, чтобы нагреть 1 кг воды на 1°, и равная 1000 малым калориям³.

Теплотой образования соединения называется число калорий, выделенных или поглощенных, когда 1 грамм-молекула соединения образуется из его элементов. Если теплота выделяется при образовании соединения, последнее называется экзотермическим и его теплота образования пишется со знаком плюс. Если теплота поглощается, то соединение называется эндотермическим и теплота образования пишется со знаком минус. В таблицах знак плюс иногда опускается, но знак минус пишется всегда. Теплота образования элементов принимается равной нулю. Поскольку элементы сами по себе не образуются в обычных химических реакциях, данное ограничение не окажет влияния на наши расчеты. Ниже приводятся некоторые примеры теплот образования:

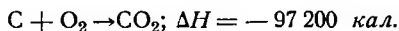
	<i>кал</i>		<i>кал</i>		<i>кал</i>
CO ₂	97 200	FeS	23 050	Cu ₂ S	18 950
CO	20 160	FeO	64 100	CuSO ₄	178 700
CH ₄	19 100	Fe ₂ O ₃	191 600	ZnO	83 260
C ₂ H ₄	— 9 560	Fe ₂ SO ₄	217 200	SO ₂	70 940
C ₂ H ₄	— 54 340	Pb	22 200	SO ₃	91 600
		PbSO ₄	214 500	H ₂ O	57 840
		PbO	52 500	CaO	151 600
		Al ₂ O ₃	389 500	CaCO ₃	285 900

¹ Обозначается cal, г-кал, или просто кал.

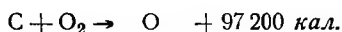
² Обозначается Cal, кг/кал или Кал.

³ Основной тепловой единицей английской системы является британская тепловая единица (Btu), которая представляет собой количество тепла, необходимого для того, чтобы нагреть 1 англофунт воды на 1°F. Фунт-калория является гибридом между английскими и метрическими единицами и указывает количество тепла, требующегося для нагрева 1 фунта воды на 1°.

Читатели могут заметить, что некоторые из этих теплот образования одинаковы по величине с ΔH , о чем мы говорили раньше, за исключением того, что они имеют противоположный знак. В большинстве книг по физической химии и термодинамике выделенная теплота считается отрицательной и пишется следующим образом:



В металлургических инженерных справочниках употребляется противоположное условие. Выделенная теплота рассматривается положительной и та же реакция будет написана:



Мы будем употреблять последнее условие. Очень жаль, что существует эта разница, но поскольку она существует, необходимо различать ее.

Законы термохимии. Следующие три закона являются наиболее важными в термохимии:

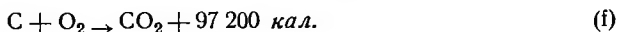
I. Теплота разложения соединения равна теплоте образования его, но имеет противоположный знак.

II. При образовании любого соединения требуется одно и то же количество теплоты независимо от числа промежуточных стадий процесса.

III. Из двух возможных химических реакций наиболее вероятной является та, которая выделяет большое количество тепла. Это означает практически то же самое, что устойчивые соединения имеют высокие теплоты образования и являются экзотермическими (см. таблицу на стр. 283).

Правила I и II являются законами, базирующимися на принципе сохранения энергии. Правило III является обобщением, которое применимо только в тех случаях, когда выделяющаяся теплота почти равна уменьшению свободной энергии.

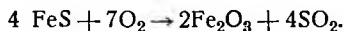
Теплота реакции. Посмотрим, как теплоты образования могут быть применены для подсчета теплоты реакции



В этом примере теплота реакции является такой же, как теплота образования CO_2 . Количество теплоты всегда пишется в правой части уравнения. Когда впереди стоит знак плюс, это означает, что теплота выделяется. Вышеприведенное уравнение гласит: «когда 12 г С сгорают с 32 г О, образуя 44 г CO_2 , выделяется 97 200 кал теплоты». Теплота горения углерода или выделяющаяся теплота при сгорании 1 г С составляет:

$$\frac{97\,200}{12} = 8100 \text{ кал.}$$

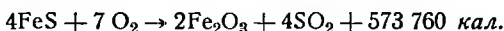
Рассмотрим другую реакцию:



В этой реакции образуются 2 граммолекулы Fe_2O_3 и 4 граммолекулы SO_2 . При этом соответственно выделяется 2 (191 600) = = 382 200 кал и 4 (70 940) = 283 760 кал. 4 граммолекулы FeS разлагаются (т. е. FeS исчезает и составляющие его атомы появляются в других соединениях); отсюда следует, что к теплотам образования $2\text{Fe}_2\text{O}_3$ и 4SO_2 мы должны прибавить теплоту разложения 4FeS , или, что то же самое, вычесть теплоту образования его. Поскольку O_2 не имеет теплоты образования, то, следовательно, теплота реакции равна:

$$\begin{aligned} & (382\ 200 + 283\ 760) - 4\ (23\ 050) = \\ & = 665\ 960 - 92\ 200 = 573\ 760\ \text{кал} \end{aligned}$$

и полностью реакцию следует написать так:



Выделенная теплота на 1 г сгоревшего FeS составляет:

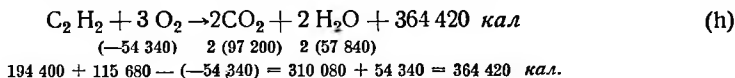
$$\frac{573760}{356} = 1610\ \text{кал.}$$

Теплота, выделившаяся на 1 л образовавшегося SO_2 :

$$\frac{573760}{89,6} = 6400\ \text{кал.}$$

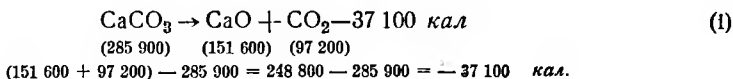
Из приведенных примеров мы можем вывести правило для нахождения теплоты реакции в любой реакции, которая происходит по уравнению слева направо. Из суммы теплот образования соединений, показанных в правой части, вычитаем (алгебраически) сумму теплот образования в левой части уравнения. Разница является теплотой реакции. Если вес указан в килограммах, то теплоты образования и реакции будут выражаться в килограмм-калориях.

Внимательное изучение следующих примеров проиллюстрирует дальнейшее применение изложенного выше правила:



Теплота сгорания ацетилена равна $\frac{364\ 420}{22,4} = 16\ 260\ \text{кал}$ на 1 л,

или 16 260 кал на 1 м³.



свинца может оказаться более трудной задачей, чем сам основной процесс извлечения металлического свинца из содержащих свинец минералов.

В металлургических процессах применяется небольшое число окислителей и восстановителей. Наиболее важным окислителем является воздух (21% O_2 по объему). В некоторых процессах в качестве окислителей применяются металлические окислы, например FeO , Fe_2O_3 и Cu_2O . В качестве восстановителей применяются углерод в форме каменного угля, кокса или древесного угля, окись углерода CO и различные восстановительные газы: водород и углеводороды.

Типы химических реакций, которые являются важными в пирометаллургии, даны ниже вместе с некоторыми примерами их применения.

1. Реакция между твердой и газообразной фазами:

а) обжиг;

б) плавка (первичное восстановление окислов).

2. Реакции между жидкой и газообразной фазами:

а) огневое рафинирование;

б) бессемерование (конвертирование).

3. Реакции между двумя жидкими фазами или внутри одной жидкости:

а) восстановительная плавка (последние стадии);

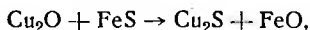
б) первая плавка металлов (плавка на штейн);

в) огневое рафинирование.

4. Реакции между жидкой и твердой фазами.

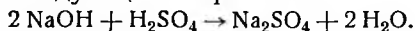
Карбонизация стали (повторное науглероживание стали).

Обменное разложение кислоты и основания. Такие реакции как

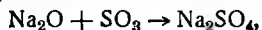


на первый взгляд могут показаться мало вероятными, поскольку все реагенты и продукты не растворимы в воде, в то время как реакции обменного разложения обычно протекают в водном растворе. В пирометаллургии такие реакции весьма обычны. Они происходят в расплавленной шихте или огневой плавке.

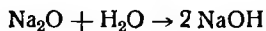
Реакция между серной кислотой и едким натрием в водном растворе может быть написана (предполагая, что оба водородных атома заменены) следующим образом:



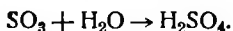
Следует заметить, что соль Na_2SO_4 не содержит воды, следовательно, та же реакция может быть написана так:



поскольку



и



Na_2O — основной окисел, а SO_2 — кислотный ангидрид.

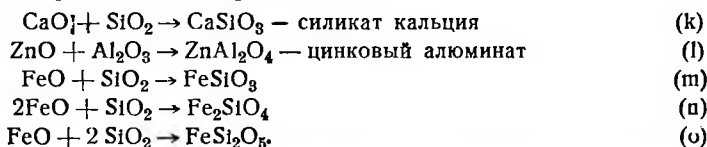
В пирометаллургических реакциях соединения происходят между основными окислами и кислотными ангидридами в условиях огневой плавки, а не в водных растворах. В пирометаллургии кислотные ангидриды называются кислотами, а основные окислы называются основаниями. Наиболее известная кислота SiO_2 . Важными кислотами являются также V_2O_5 , P_2O_5 , Cr_2O_3 , SO_3 и Al_2O_3 .

В результате реакций с основаниями эти кислоты образуют соответственно металлические силикаты, бораты, фосфаты, хроматы, сульфаты и алюминаты.

Практически все металлические окислы являются основаниями. FeO , ZnO , Al_2O_3 , CaO , MgO , MnO и Na_2O являются наиболее важными из них.

Заметьте, что кислоты обычно представляют собой окислы неметаллических элементов и что окись такого амфотерного элемента, как алюминий, может быть и кислотой и основанием.

Следующие уравнения образования шлака иллюстрируют некоторые простые реакции нейтрализации



Кислый шлак означает шлак с высоким содержанием кремнезема или другой кислоты. Также кислым огнеупором называется огнеупорный материал с высоким содержанием кремнезема. Подобно этому термину, «основной шлак» и «основной огнеупор» относятся к материалам, содержащим избыток одного или нескольких металлических окислов.

Шлак по существу представляет собой расплавленный раствор одной или нескольких солей, примеры которых даны в вышеприведенных уравнениях. Шлак, полученный по реакции (n), является более основным, чем шлак, полученный по реакции (m); в реакции (o) шлак более кислый, чем в реакции (m). Для того чтобы получить шлак, нет никакой необходимости в том, чтобы кислота и основание присутствовали точно в эквивалентных количествах, потому что, например, жидкий FeSiO_3 , образующийся в случае реакции (m), может растворить в себе избыток SiO_2 или FeO .

Окисление и восстановление. Когда элементы вступают в реакцию таким путем, что их валентность увеличивается (т. е. теряются один или больше электронов), то происходит окисление. Когда валентность элементов уменьшается (т. е. присоединяются электроны), то происходит восстановление. Из электронной теории структуры атомов следует, что окисление и восстановление должны идти совместно; и когда один элемент окис-

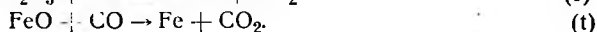
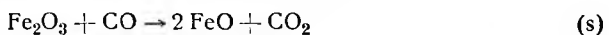
ляется, какой-нибудь другой элемент должен восстанавливаться. Следующие реакции иллюстрируют некоторые типичные окислительно-восстановительные процессы (валентность свободных элементов равна нулю):



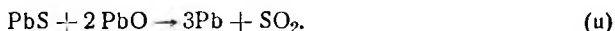
Здесь углерод окисляется, а кислород восстанавливается; кислород является окислителем, а углерод восстановителем.



В первой из этих реакций углерод частично окисляется, а во второй реакции CO уже полностью окисляется



Эти реакции представляют собой восстановление Fe_2O_3 в две стадии; железо в Fe_2O_3 более высоко окислено, чем железо в FeO .



В этой реакции свинец восстановлен из обоих соединений. Валентность кислорода осталась та же самая, но атом серы изменяет валентность от -2 до $+4$, потеряв 6 электронов, которые пошли на нейтрализацию (восстановление) атомов свинца. Сера является восстановителем и она же окисляется.

Заметьте, что окисление обычно (но необязательно) обозначает соединение элемента с кислородом.

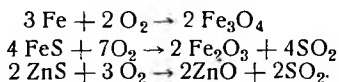
8. Металлические соединения

Здесь будут рассмотрены наиболее важные химические свойства наиболее известных металлических соединений, встречающихся в пирометаллургических операциях.

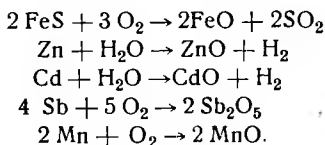
Оксиды. Все металлы могут вступить в соединение с кислородом, хотя оксиды золота, платины, палладия и других благородных металлов неустойчивы и легко разлагаются на металл и кислород. Многие металлы образуют два или больше оксидов. Большинство из более низких оксидов являются основаниями, т.е. они реагируют с SiO_2 или другими кислотами и образуют соли; другие металлические оксиды амфотерны и могут вести себя и как кислота и как основание. Все металлические оксиды являются твердыми телами и обычно не имеют блеска. Они не являются проводниками электричества при обычной температуре, хотя несколько оксидов прекрасно проводят электричество при

Окислы могут быть образованы в металлургических процессах следующим образом:

1. Путем нагревания твердого металла или твердых металлических соединений (особенно сульфидов) в контакте с воздухом (обжиг):

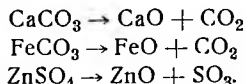


2. Продуванием воздуха или пара через расплавленный металл (огневое рафинирование) или через расплавленные сульфиды (конвертирование):

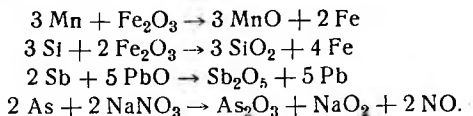


Пар является эффективным окислителем для тех металлов, которые имеют большее сродство с кислородом, чем с водородом.

3. Путем нагревания металлических карбонатов (кальцинирование) или сульфатов:

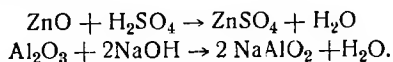


4. Путем обработки расплавленного металла окисляющим флюсом (огневое рафинирование):

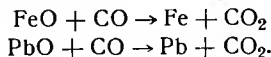


Металлические окислы могут быть разложены одним из следующих способов:

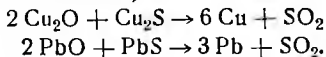
1. Обработка окисла водным раствором для превращения его в растворимую соль (гидрометаллургия):



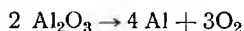
2. Путем воздействия восстановительных газов (CO, H₂ или углеводородов) на твердый окисел (восстановительная плавка):



3. Реакционной плавкой окислов и сульфидов (конвертирование меди, свинцовая плавка):



4. Посредством электролиза ионизированного окисла, растворенного в ванне расплавленных солей (электрометаллургия):



(электролиз Al_2O_3 , растворенного в ванне расплавленного криолита).

Этот метод применяется для получения металла из окислов, которые не восстанавливаются углеродом или его соединениями.

5. Путем превращения в другие соединения обменным разложением в огневой плавке (плавка на штейн)



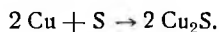
Сульфиды. Металлические сульфиды обычно представляют собой сравнительно тяжелые вещества с металлическим блеском. Они широко распространены в природе и образуют главные рудные минералы меди, свинца, цинка, никеля и кобальта. Природные сульфиды часто содержат мышьяк или сурьму в соединении с серой в виде таких минералов, как арсенопирит FeAsS , пираргирит Ag_3SbS_3 и тетраэдрит $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 + x(\text{Fe}, \text{Zn})_6\text{Sb}_2\text{S}_9$.

Большинство сульфидов имеет сравнительно низкие температуры плавления. Сульфиды всех тяжелых металлов, сгорая в воздухе, образуют металлические окислы и SO_2 . Сульфиды, полученные в металлургических процессах, называются *штейнами*. Медные штейны содержат главным образом Cu_2S и FeS . Штейны, полученные при выплавке свинца, содержат PbS в добавление к медным и железным сульфидам. Никелевые штейны содержат Ni_3S_2 наряду с Cu_2S и FeS . Эти сульфиды в жидком состоянии растворимы один в другом, и штейны образуют гомогенные жидкие расплавы.

Жидкие сульфиды растворимы один в другом, но они не смешиваются с жидкими шлаками; это дает возможность разделить штейн и шлак на два различных слоя. Расплавленная медь, однако, растворяет небольшое количество Cu_2S ; FeS хорошо растворим в расплавленном железе; Ni_3S_2 и жидкий никель смешиваются во всех отношениях. PbS и другие сульфиды не растворимы в сколь-либо значительной степени в расплавленном свинце.

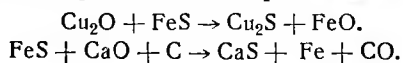
Сульфиды могут быть приготовлены одним из следующих методов:

1. Добавлением элементарной серы к расплавленному металлу, например:

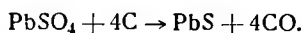


Этот метод иногда применяется для отделения растворенной меди из сплава со свинцом (веркблея).

2. Путем обменного разложения при огневой плавке:

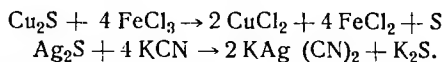


3. Нагреванием металлических сульфатов с восстановителями, например:

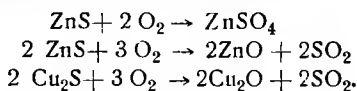


Металлические сульфиды могут разлагаться одним из следующих методов:

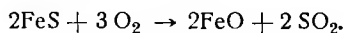
1. Путем растворения в водном растворе (гидрометаллургия):



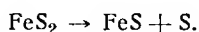
2. Нагреванием твердых сульфидов в токе воздуха (обжиг) с образованием окислов или сульфатов:



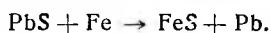
3. Продуванием воздуха через расплавленные сульфиды (конвертирование):



4. Простое нагревание будет разлагать пирит с выделением одного атома серы:



5. Нагреванием сульфидов с металлом или другим элементом, который имеет большое сродство к сере



Металлические сульфиды не поддаются заметному изменению при нагревании с углеродсодержащими восстановителями (углерод, окись углерода, углеводороды и т. д.) и, следовательно, большинство металлов не может быть получено непосредственно из сульфидных руд путем восстановительной плавки.

Силикаты. Силикатные минералы весьма распространены в природе, но они не имеют значения как рудные минералы. Для металлургов наиболее интересны силикаты, или шлаки, полученные в процессах плавки. Силикаты всех металлов, за исключением натрия и калия, не растворимы в воде, они имеют стеклянный блеск и неметаллический вид.

Большинство силикатов представляет собой соединения очень устойчивые и имеет высокую теплоту образования из их элементов.

Теплота образования силикатов из образующих их окислов иногда отрицательна. Это показывает, что некоторые силикаты могут быть разложены на составляющие их окислы без больших трудностей. Большинство силикатов в жидком состоянии растворимы один в другом во всех соотношениях.

Хотя силикаты определенного химического состава имеют определенные температуры плавления, необходимо также рас-

смотреть температуры плавления тех силикатов, которые не соответствуют какому-либо простому соединению. Это достигается путем изучения диаграмм состояния точно так, как мы делали для сплавов. Мы можем построить диаграмму состояния окислов CaO и SiO₂ тем же самым способом, как мы вычерчивали диаграмму состояния системы Pb-Sb. Такие соединения, как например CaSiO₃, изобразятся на диаграмме так же, как изображались интерметаллические соединения в диаграммах сплавов. Для системы CaO-FeO-SiO₂ мы должны вычерчивать тройную диаграмму.

В общем эти расплавленные силикаты при охлаждении дают соединения, совершенно аналогичные тем, которые мы наблюдали в сплавах. Здесь мы имеем химические соединения, твердые растворы, чистые окислы (такие как SiO₂, FeO, Fe₃O₄ и т. д.) и эвтектические смеси. Все кристаллические силикаты содержат только определенно известные силикатные минералы. Эти твердые силикаты отличаются от сплавов тем, что они могут затвердевать частично или полностью в форме стеклообразной или аморфной массы.

В пирометаллургических процессах силикаты образуются в результате реакции между основными окислами и SiO₂ в шихте, загружаемой в печь.

В большинстве пирометаллургических процессов не ставят себе задачей разложение металлических силикатов. Силикатные шлаки, образующиеся при плавках, обычно идут в отвал, поскольку они содержат только те металлы из шихты, которые не предназначены для извлечения. Например при выплавке чугуна наиболее желательным шлаком является кальциево-алюминиевый силикат. Окись железа, если она не восстановлена, будет растворяться в шлаке и потеряется, а поскольку металлическое железо не растворимо в шлаке, то все усилия направлены к тому, чтобы восстановить железные окислы до металлического железа, прежде чем они получат возможность попасть в шлак. В некоторых случаях силикаты ценных металлов могут быть разложены более активными основаниями, как например:



PbO может быть восстановлен посредством CO или других восстановителей.

Обычными силикатами в шлаках пирометаллургии являются, конечно, силикаты металлов, которые могут быть выброшены, а не силикаты ценных металлов. Таковыми являются кальциево-алюминиевые силикаты при выплавке железа и кальциево-железные (алюминиевые) силикаты при выплавке цветных металлов.

Алюминаты. Во многих случаях Al₂O₃ ведет себя в шлаке как кислота, образуя такие соединения, как CaAl₂O₄. Некоторыми из самых неприятных соединений, образующихся в шлаках, являются ш п и н е л и, которые выкристаллизовываются из шлака при высокой температуре. Шпинели имеют общую формулу

$R''O \cdot R_2'''O_3$, где R'' и R''' соответственно представляют двух- и трехвалентные металлы. При свинцовой плавке в ватержакетах в случае наличия в шихте значительного количества цинка и алюминия из шлака часто выкристаллизовывается шпинель алюмината цинка $ZnO \cdot Al_2O_3$, или $ZnAl_2O_4$.

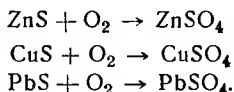
Арсениды и антимониды. Эти соединения в физическом отношении похожи на сульфиды и обычно встречаются в природе в ассоциации с сульфидами. Их химические свойства подобны свойствам сульфидов.

Искусственные арсениды или антимониды образуются в пиromеталлургических процессах и известны как ш п е й з ы.

Сульфаты. Халькантит $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ является второстепенным рудным минералом меди. Англезит $PbSO_4$ является второстепенным рудным минералом свинца. Все другие природные сульфаты не являются источниками металла.

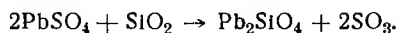
Сульфаты образуются:

1. Путем естественного и искусственного окисления сульфидных руд (главным образом медных руд).
2. Путем нагревания сульфидов на воздухе при сравнительно низких температурах (сульфатизирующий обжиг):

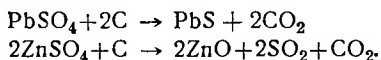


Сульфаты могут быть разложены:

1. Путем растворения в водных растворах (гидрометаллургия) с последующим электролитическим выделением металла (электрометаллургия). Больше всего этот метод применим к сульфатам меди и цинка, которые хорошо растворимы в воде.
2. При обжиге свинцовых руд любой образующийся сульфат может быть разложен действием кремнезема:



3. Путем простого нагревания с образованием сульфидов, основных сульфатов или окислов, или путем нагревания с углеродом:



Карбонаты. Эти соединения обычно диссоциируют на металлические окислы и CO_2 в процессе нагревания наряду с другими пиromеталлургическими операциями. Их дальнейшие химические реакции таковы же, как и для окислов. Из природных карбонатов следует отметить железный шпат $FeCO_3$, который является важной железной рудой; он же является, однако, пустой породой во многих рудах цветных металлов. Церусит $PbCO_3$, смитсонит $ZnCO_3$, родохрозит $MnCO_3$ и основные медные карбонаты — ма-

лахит и азурит — являются второстепенными рудными минералами.

Краткое введение в область наиболее важных металлических соединений поможет нам при изучении типичных процессов пирометаллургии. Читатель должен помнить, что все процессы извлечения и рафинирования зависят от отличительных химических свойств различных металлов, например, если бы все металлы имели одинаковое сродство к сере, то плавка медных руд на штейн была бы невозможна. Все металлургические процессы извлечения имеют своей целью использовать наилучшим образом разницу в химических свойствах металлов. Развитие новых процессов должно быть результатом глубокого изучения основ химии металлов и их соединений.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Каков вес (в килограммах) 1000 м³ окиси углерода CO при температуре 25° и давлении 750 мм?

2. Сколько необходимо куб. метров воздуха для полного сгорания 1000 м³ газа следующего состава (в %):

Метан CH ₄	40
Этилен C ₂ H ₄	10
Окись углерода CO	20
Водород H ₂	30

3. Определите объем 500 г газообразного хлора (в литрах) при нормальных условиях.

4. Руда состоит из SiO₂, Fe₂O₃ и FeS₂. После полного обжига (всего железа до Fe₂O₃; серы до SO₂) анализ показывает 65,089% Fe, потери составили 3,8% от веса руды. Определите рациональный анализ первоначальной руды.

5. 1 т чистого FeS обожжена до SO₂ и Fe₂O₃. Рассчитать общее количество выделившейся теплоты (Кал), а также выделившуюся теплоту на 1 кг Fe, на 1 кг S и на 1 кг FeS.

6. Цинковая реторта требует 900 кг 7500-калорийного (больших калорий на 1 кг) угля для дестилляции 1000 кг Zn (твердого при 0°). Каков теоретический к. п. д. операции, если пары выходят при температуре 930° (нормальная температура кипения)?

Средняя теплоемкость твердого цинка	(0,096 + 0,000044t)
Теплота плавления	28,13 кал
Теплоемкость жидкого цинка	0,179
Скрытая теплота испарения	446 кал

7. Обжиговая печь обжигает 30 т концентрата за 24 часа.

Анализ сырого концентрата: PbS	60%
FeS	20%
ZnS	5%
SiO	15%

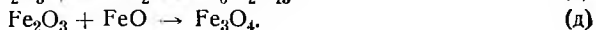
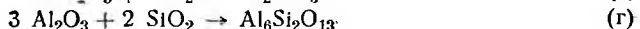
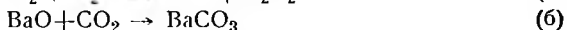
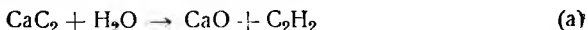
80% FeS переходит в Fe₂O₃
10% FeS " " FeSO₄

100/0	FeS	остаётся	неизменным
400/0	Pb	переходит	в PbO
300/0	PbS	•	• PbSO ₄
900/0	ZnS	•	• ZnO
100/0	ZnS	•	• ZnSO ₄

Процесс идет без дополнительного топлива.

Рассчитайте:

- 1) общее количество выделяемой теплоты за 24 часа в кал;
 - 2) теоретическое количество требующегося воздуха в куб. метрах при нормальных условиях;
 - 3) объем получающихся газов при 250° и 760 мм, если потребляется 100% избыточного воздуха;
 - 4) сколько требуется 10-дюймовых труб, чтобы пропустить указанный выше объем газов при скорости движения их 4,8 м/сек.
8. Рассчитайте теплоты следующих реакций:



ЛИТЕРАТУРА

- Butts Allison, A Textbook of Metallurgical Problems, New York, 1932.
 Fulton C. H., Principles of Metallurgy, New York, 1910.
 Hodgman Charles D., Handbook of Chemistry and Physics, Cleveland.
 Hofman H. O., General Metallurgy, New York, 1913.
 Lewis G. N. a. Randall Merle, Thermodynamics, New York, 1923.
 (имеется русский перевод под ред. проф. П. А. Ребиндера, М., 1936).
 Maier C. G., Zinc Smelting from a Chemical and Thermodynamic Viewpoint, U. S. Bureau of Mines, Bulletin 324, 1930 (имеется русский перевод, М., 1935).
 Mellor J. W., A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, London—New York, 1922—1937, 7 vols.
 Richards, J. W., Metallurgical Calculations; New York, 1918 (имеется русский перевод, 1914).

ЛИТЕРАТУРА НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

(дополнение редактора)

- Вольский А. Н., Теория металлургических процессов, т. I, ОНТИ, М., 1935.
 Зауэрвальд, Физическая химия металлургических реакций (перевод), Харьков, 1932.
 Капустинский А. Ф., Физическая химия металлургических процессов, т. I, Цветметиздат, М., 1933.
 Капустинский А. Ф., Термодинамика химических реакций и ее применение в металлургии, Цветметиздат, М., 1933.
 Старк Б. В., Расчеты по теории металлургических процессов, ч. I, ОНТИ, 1935.
 Тумарев А. С., Руководство к лабораторным занятиям по теории металлургических процессов, ГОНТИ, Л., 1939.
 Шенк Г., Физико-химия металлургических процессов (перевод), ч. I, ДНТБУ, Харьков, 1935.

ГЛАВА XII

ПИРОМЕТАЛЛУРГИЯ — ТЕПЛОТА

1. Топливо

Топливо представляет собой вещество, которое достаточно быстро горит на воздухе, так что тепло, выделяющееся в результате окисления, может быть использовано в промышленных целях. Процесс сгорания топлива называется горением. Термин **неполное сгорание** относится к горению, при котором сгорает не все топливо (например, когда в золе остается несгоревший углерод). Неполное сгорание означает, что не все топливо окисляется до его высшей степени (например, когда вместо CO_2 образуется CO).

Температурой воспламенения топлива называется температура, при которой начинается горение. Для какого-либо вещества температура воспламенения не является определенной величиной, а зависит от физических условий и атмосферного давления. Горение всегда сопровождается выделением тепла и света.

Зольность представляет собой несгорающее неорганическое вещество в твердом топливе. **Зола** (пепел) является остатком после сгорания топлива. Если вес золы больше зольности топлива, то разница является следствием наличия в золе несгоревшего углерода в результате неполного сгорания.

Теплопроизводящие элементы. Теплопроизводящие элементы, находящиеся в различных видах металлургического топлива, можно расположить в порядке их значения следующим образом: углерод, водород, сера, кремний, марганец, алюминий, фосфор. Сами металлы также могут быть применены как топливо, например в бессемеровском процессе в результате окисления марганца выделяется значительное количество тепла.

Углерод и водород являются главными из теплопроизводящих элементов и взятые вместе составляют основную массу горючего материала всех горючих газов как природных, так и промышленных, всех видов углей и кокса, а также и жидкого топлива. Углерод может находиться в топливе или в элементарной форме, как в случае древесного угля и кокса, или полностью в форме химических соединений, как в углеводородах и целлюлозе, или частично свободным и частично в форме соединений, как в битуминоз-

ных или бурых углях. Водород в некоторых видах газообразного топлива встречается в свободном состоянии, но он также находится в форме углеводов в газообразном, жидком и твердом топливе. Сера является важным и основным топливом в процессе бессемерования штейна, а также в обжиговых операциях.

Зола в топливе обычно состоит из кремнезема, извести и окиси железа, она не имеет тепловой ценности, а ее форма и количество часто значительно снижают ценность топлива. Жидкое топливо и горючие газы свободны от золы.

Классификация топлива. Ниже приводится классификация топлива с последующим кратким описанием наиболее главных видов.

I. Виды твердого топлива

A. Природное топливо

1. Древесное топливо
2. Торф
3. Бурые угли
4. Каменный уголь (битуминозный)
5. Антрацит

B. Обработанное топливо

1. Пылевидный уголь
2. Брикетированный уголь
3. Карбонизированное топливо
 - а) древесный уголь
 - б) кокс

II. Виды жидкого топлива

A. Природное топливо

1. Нефть

B. Обработанное топливо

1. Продукты дестилляции нефти
2. Каменноугольная смола

III. Виды газообразного топлива

A. Природное топливо

1. Природный газ

B. Обработанное топливо

1. Светильный газ (каменноугольный)
2. Светильный газ (нефтяной)
3. Доменный газ
4. Генераторный газ
 - а) водяной газ
 - б) карбюрированный воздух
 - в) смесь карбюрированного воздуха и водяного газа.

Древесное топливо. Применение древесного топлива в металлургии незначительно, за исключением отдаленных районов, где оно имеется в изобилии, а транспортные условия тяжелы. Свежесрубленное дерево содержит 40—50 % влаги, поэтому оно должно быть просушено, прежде чем будет использовано как топливо. Воздушносухое древесное топливо содержит 15—20 % влаги и обладает теплотворной способностью (тепло, выделяющееся при сжигании единицы топлива), равной 2780—3780 кал/кг. Совершенно сухое древесное топливо обладает теплотворной способностью, равной 3890—5000 кал/кг.

Древесный уголь. Древесный уголь представляет собой остатки, полученные в результате сухой перегонки дерева. Он является хорошим топливом и применяется в ряде специальных случаев, для которых требуется топливо высокой чистоты, поскольку он содержит мало золы и не содержит серы. Теплотворная способность древесного угля составляет около 6100 кал/кг. Тем не менее древесный уголь не рассматривается как важное металлургическое топливо.

Анализ каменного угля. Прежде чем перейти к рассмотрению различных видов угля, необходимо усвоить значение некоторых терминов, употребляемых при химических анализах твердого топлива. Чаще всего каменный уголь и кокс подвергаются техническому анализу. Технический анализ производится по стандартным методам, при помощи которых определяются следующие составные части угля:

- 1) твердый углерод (коксовый остаток),
- 2) летучие вещества,
- 3) влага,
- 4) зольность,
- 5) сера.

Влага определяется как потеря веса небольшой навески при нагревании ее в течение 1—1½ час. при 104—110°. Летучие вещества определяются посредством нагревания навески в 1 г в закрытом тигле при 950° в течение 7 мин.; потеря составит сумму процента летучих веществ и процента влаги. Зола является веществом, остающимся после сильного прокаливания пробы угля до полного выгорания всех горючих веществ. Процент твердого углерода равен: (100 — процент золы + процент летучих веществ + процент влаги). Содержание серы определяется обычным химическим методом. Сера может находиться или в золе, или в летучих веществах, или в том и другом.

Полный химический анализ топлива (или какого-либо другого вещества) дает процент каждого элемента, входящего в состав топлива, в отдельности. Этот анализ угля должен показывать процентное содержание кислорода, углерода, водорода, серы, железа и т. д.

Образование каменного угля. Очевидно уголь образовался из древесного и вообще растительного материала, отложившегося в болотах и топях; торф, бурый уголь, битуминозный уголь и антрацит представляют собой последовательные стадии изменения древесного материала до твердого, хрупкого антрацита. Частичное гниение первоначального древесного материала, сопровождавшееся давлением со стороны более поздних отложений и давлением пластов других горных пород, обусловили химические и физические изменения, которые привели к образованию угольных пластов. Древесное волокно состоит главным образом из целлюлозы, которая имеет формулу $(C_6H_{10}O_5)_x$ и содержит 44,5% С; 6,2% H₂ и 49,4% O₂. Сравните эти цифры с данными в табл. 34.

Таблица 34

Состав древесного топлива, торфа и углей (в пересчете на абсолютно сухое и свободное от золы вещество)

Сорта топлива	Данные технического анализа, %		Данные химического анализа, %					Теплотная способность в ккал/кг в пересчете на абсолютно сухое и свободное от золы вещество
	летучие вещества	коксоловый остаток (твердый углерод)	S	H	C _{общ.}	N	O ₂	
Древесное топливо	—	—	—	6,25	49,5	1,10	41,35	3230
Торф	70,06	29,94	1,71	5,44	55,37	2,95	33,53	5330
Бурый уголь	60,67	39,33	1,89	4,74	72,79	0,98	19,60	5400
Сухой длиннопламенный (суббитуминозный)	38,12	61,88	0,50	4,74	76,28	1,47	17,01	7200
Жирный или кузнечный (битуминозный)	30,25	69,74	1,06	5,39	87,00	1,37	5,18	8600
Коксовый (полубитуминозный)	16,12	83,88	2,52	4,37	89,07	1,40	2,64	8750
Тощий или полуантрацит	9,95	90,05	0,74	3,76	92,15	1,18	2,17	8800
Антрацит	1,29	98,71	1,00	1,77	94,39	0,71	2,13	8300

Данные в табл. 34 представляют анализы типичного древесного топлива, торфа и различных видов угля. Количество общего углерода возрастает по мере перехода от дерева к антрациту. Содержание же водорода и кислорода понижается. Летучие вещества состоят главным образом из соединений углерода с водородом и кислородом, и понижение содержания летучих веществ показывает, что почти весь углерод в конечном продукте (антраците) находится в форме твердого или свободного углерода.

Углерод и водород в угле обуславливают его тепловую ценность и теплота выделяется при соединении этих элементов с

кислородом воздуха. Если же уголь содержит значительное количество кислорода, его тепловая ценность понижается, потому что некоторая часть горючего материала уже окислена, а следовательно, не является годным как топливо. Обычно предполагают, что весь кислород в угле связан с водородом, так что количество водорода, действительно полезного для целей сжигания (в %), равно общему проценту водорода — $\frac{\text{процент кислорода}}{8}$, поскольку вода состоит из 8 частей кислорода и одной части водорода, так что количество водорода, связанного кислородом, равно $\frac{1}{8}$ от количества кислорода.

Очевидно самым важным явлением в процессе образования углей является процесс удаления кислорода, при этом весь углерод и большая часть кислорода переходят в форму, годную для употребления. Таблица 34 показывает, что в общем теплотворная способность топлива возрастает по мере уменьшения содержания кислорода в нем. Теплотворная способность углерода равна только 8100 кал/кг, против 34 500 кал/кг водорода, так что многие каменные угли имеют более высокую теплотворную способность, чем антрациты вследствие более высокого содержания водорода. Тем не менее эта повышенная тепловая ценность обусловлена не общим содержанием водорода, а лишь той частью, которая находится в форме, пригодной для сжигания.

В период образования угля многие посторонние вещества проникают в его массу и остаются в нем наряду с органическим материалом первоначального растительного вещества. Песок и другие минеральные зерна отлагаются вместе с растениями и после того, как угольный пласт оказывается погребенным под более поздними отложениями и сжат ими, через них просачиваются минерализованные растворы, отлагая в пластах угля ряд минералов. В результате этих процессов уголь содержит различные количества несгорающих неорганических веществ, наряду с некоторым количеством серы и часто небольшим количеством фосфора. Зола, остающаяся после полного сгорания угля, представляет собой смесь окислов, силикатов и сульфатов, соотношения которых могут быть самыми различными. Главными компонентами золы являются SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , CaO и в меньших количествах MgO , TiO_2 и щелочные соединения.

Сера встречается в угле в форме пирита FeS_2 , гипса CaSO_4 , а также в форме органической серы в соединениях с углеродом и водородом. Фосфор главным образом встречается в форме апатита $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$.

Компоненты золы не всегда находятся в тех же самых соединениях, как и в угле; так, например, окислы железа получают в результате сгорания FeS_2 , а CaO и MgO образуются за счет прокалывания карбонатов. Химический анализ золы является важным фактором, потому что очень часто после сгорания угля (или

кокса) зола становится частью шихты и может оказать влияние на шлак. Содержание серы и фосфора также является важным фактором, так как из-за большого содержания этих двух элементов многие угли не пригодны для металлургических процессов.

В дополнение к золе, сере и фосфору в углях всегда содержится некоторое количество влаги. Наибольшее содержание влаги характерно для торфа и наименьшее для антрацита.

В табл. 35 приведены фактические анализы материалов, перечисленных в табл. 34. Особенно следует отметить постепенное понижение влаги и скачкообразные колебания содержания золы и серы.

В тех случаях, когда зола в угле «свободна», т. е. находится в форме сравнительно больших кусков сланца, уголь может быть промыт или обогащен в целях уменьшения содержания золы.

Таблица 35¹

Фактические анализы (в %) различных видов топлива, приведенных в табл. 34

Сорт топлива	Влага	Летучее вещество	Коксовый остаток (твердый уголь)	Зола	S	H	C _{общ}	N	O ₂	Теплотворная способность кал/кг
Древесное топливо	—	—	—	—	—	6,25	49,50	1,10	43,15	3220
Торф	56,70	26,14	11,17	5,99	0,64	8,33	24,03	1,10	62,91	2000
Бурый уголь	34,55	35,34	22,91	7,20	1,10	6,60	42,40	0,57	42,13	3950
Сухой длиннопламенный (суббитуминозный)	24,28	27,63	44,84	3,25	0,36	6,14	55,28	1,07	33,90	5200
Жирный или кузнечный (битуминозный)	3,24	27,13	62,52	7,11	0,95	5,24	78,00	1,28	7,47	7750
Коксовый (полубитуминозный)	2,03	14,47	75,31	8,19	2,26	4,14	79,97	1,26	4,18	7850
Тощий или полуантрацит	3,38	8,47	76,65	11,50	0,63	3,58	78,43	1,00	4,86	7300
Антрацит	2,80	1,16	88,21	7,83	0,89	1,89	84,36	0,63	4,40	7400

¹ Haslam Robert T. a. Russell Robert P., Fuels and Their Combustion, New York, 1926.

Поведение угля при нагревании. Когда уголь, содержащий значительное количество летучего вещества, подвергается сухой перегонке (нагревается в закрытом сосуде без доступа воздуха), определенное количество летучего углерода отгоняется в форме химических соединений углерода, водорода и кислорода. Более легкие соединения, такие как метан CH₄ и другие углеводороды, удаляются в виде светильного (угольного) газа, а более тяжелые летучие соединения образуют каменноугольную смолу. Твердые остатки состоят из твердого углерода и золы. В случае коксования углей твердый остаток представляет собой кокс.

Торф. Этот вид топлива является скоплением компактного и частично разложившегося растительного вещества, содержащего высокий процент влаги и кислорода.

Лигнит, или бурый уголь. Это — ископаемый уголь, представляющий первую стадию превращения древесины. По своим качествам, как топливо, он превосходит торф, но значительно уступает каменным углям. Некогда бурые угли иногда могут играть важную роль в низкотемпературных процессах карбонизации, однако в настоящее время они мало применяются как металлургическое топливо. Сухой длиннопламенный (суббитуминозный) уголь (черный лигнит) является промежуточным между лигнитными и каменными (битуминозными) углями. Приблизительно половина мировой добычи твердого топлива падает на лигнит, в связи с этим в будущем он неизбежно будет играть все большую и большую роль.

Каменные (битуминозные)¹ угли. Эти угли являются единственным природным твердым топливом, которое играет важную роль в металлургических процессах. Битуминозные угли главным образом применяются в качестве исходного материала для производства кокса, угольного газа, пылевидного угля и генераторного газа.

Битуминозные угли содержат более высокий процент летучих веществ, а следовательно, горят длинным желтоватым пламенем. Эти угли обладают блестящим черным цветом и слоистой структурой, являясь достаточно твердыми и хрупкими.

Битуминозные угли подразделяются на коксующиеся и некоксующиеся угли. Много усилий было приложено к тому, чтобы найти метод для определения коксующих свойств угля на основе его анализа — летучих веществ, содержания золы, содержания кислорода и т. д., но безуспешно. Единственным путем для определения коксующих свойств угля является непосредственное испытание небольшой пробы угля путем сильного нагревания (сухой перегонки) в закрытом тигле. Если уголь смягчается и частично плавится в процессе нагревания и образует пористую массу кокса в тигле, то уголь является коксующимся. Если остаток после нагревания оказывается порошкообразным и зернистым, то уголь не пригоден для изготовления кокса.

Антрацит, или твердый уголь. Этот уголь, а также полуантрацит являются твердыми тяжелыми углями. Антрацит горит коротким голубым пламенем и для сжигания загружается толстым слоем, требуя значительного притока воздуха. Антрацит широко употребляется для отопления домов и не потребляется в заметных масштабах как металлургическое топливо. Антрацит не пригоден для производства кокса.

¹ Способность углей спекаться вызвана присутствием в них битумов, т. е. органических веществ, дающих при нагревании газы смолы. Спекющийся уголь нередко называют битуминозным. Автор книги применяет этот термин более широко, распространяя его на все каменные угли. *Прим. ред*

Металлургический кокс. Представляет собой практически универсальное топливо для шахтных печей (с дутьем) как в черной, так и в цветной металлургии.

Кокс получается в результате сухой перегонки битуминозного угля. Он представляет собой пористый серебристо-серый материал, обладающий прочностью на дробление в пределах от 21,09 кг/см² (кокс, получаемый старыми методами) до 63,27 кг/см² (ретортный кокс). Кокс содержит мало летучих веществ и водорода, но всегда содержит больше золы по сравнению с углем, из которого он получен. Содержание в коксе серы и фосфора зависит от количества этих элементов в исходном угле. Кокс, предназначенный для доменных печей, не должен содержать более 1% S. Кокс имеет температуру воспламенения около 700°, для сжигания он загружается толстым слоем и требует большого притока воздуха.

Раньше кокс производили путем сжигания угля в печах, по форме похожих на ульи. В этих печах уголь подвергали медленному горению до тех пор, пока он весь не превращался в кокс. Сгорание части угля, главным образом летучего вещества, обеспечивало процесс теплотой, необходимой для перегонки или коксования угля.

В настоящее время кокс получают путем дистилляции угля в нагреваемых до высокой температуры вертикальных печах. При этом процессе угольный газ, каменноугольная смола и другие ценные побочные продукты дистилляции улавливаются. Наряду с этим потери кокса значительно меньше, чем при старом способе, и получающийся кокс обладает большей механической прочностью.

В 1934 г. в США было произведено около 28 млн. т кокса в печах с улавливанием побочных продуктов и около 1 млн. т кокса было произведено старым методом, т. е. в печах без улавливания побочных продуктов. За тот же год в США свыше 14 млн. т кокса было израсходовано в доменных печах.

При плавке в шахтных печах топливо смешивается с твердой шихтой при загрузке в печь. Это топливо должно быть, во-первых, пористым, чтобы оно обеспечивало движение печных газов через шихту; во-вторых, оно должно быть и механически крепким для того, чтобы выдержать вес столба руды, флюса и топлива. Кокс является единственным топливом, которое удовлетворяет этим требованиям и благодаря этому является единственным топливом, употребляемым в шахтных печах (с дутьем).

Металлургический кокс имеет следующий примерный состав (в %):

Углерода	83 — 90
Золы	4 — 15
Летучих	0,5 — 4
Серы	0,5 — 3

Пылевидный уголь. Этот термин относится к порошкообразному углю. Следует различать понятия «пылевидный», «порошкообразный», «гранулированный» и «дробленый». Наиболее тонко измельченным является пылевидный уголь. Он измельчается настолько тонко, насколько это технически возможно. Для сжигания пылевидный уголь вдувается в топку вместе с воздухом и горит подобно газу.

В основном пылевидный уголь применяется благодаря следующим его преимуществам. Во-первых, он сгорает более совершенно и полно, чем кусковой уголь и при этом расходуется количество воздуха, более близкое к теоретическому, т. е. он требует меньшего избытка воздуха. Эти факты означают, что теплотворная способность и интенсивность угля возрастают. Во-вторых, пылевидный уголь делает возможным рентабельное использование рудничной угольной мелочи и более низких сортов угля.

Недостатка в исходном сырье для производства пылевидного угля нет, так как он может быть приготовлен почти из любого сорта известных углей. Следующая спецификация на него скорее желательна, чем необходима:

Летучие вещества	30%
Влага	2%
Низкое содержание золы	

Готовый пылевидный уголь должен быть измельчен однородно и тонко, а при сжигании хорошо смешан с воздухом. Смесь угольной пыли и воздуха должна непрерывно подаваться в нагретое топочное пространство.

Приготовление пылевидного угля происходит непосредственно на предприятиях, его потребляющих, потому что он не может храниться больше чем 48 час. из-за опасности самопроизвольного возгорания. Следовательно, пылевидный уголь должен готовиться для непосредственного употребления. Кусковой уголь дробится до средних размеров, сушится, если это необходимо, и затем тонко измельчается в шаровых мельницах или в других угольных измельчителях. К дробильным и измельчающим машинам для выработки этого угля предъявляется одно обязательное требование: они должны быть сделаны из такого металла, который не дает искр, потому что смесь угольной пыли и воздуха весьма взрывчата. Готовый пылевидный уголь удаляется из измельчителей при помощи всасывающего вентилятора, а посредством пневматики или шнековых транспортеров доставляется к потребляющим его агрегатам.

Пылевидный уголь может сжигаться только в сильно накаливаемой топке. Воздух, подаваемый в топку, должен быть предварительно нагрет, между тем уголь предварительно нагревать нельзя.

Ниже приводятся в суммированном виде некоторые достоинства и недостатки пылевидного угля.

Достоинства:

- 1) горит длинным пламенем;
- 2) обладает высокой эффективностью сгорания;
- 3) дает возможность потребления низкосортного топлива или угольной мелочи;
- 4) дешевле генераторного газа.

Недостатки:

- 1) смесь воздуха и угольной пыли взрывчата;
- 2) она не пригодна для хранения;
- 3) содержание золы часто весьма высоко и она может образовывать изолирующий слой на поверхности шихты.

Брикетированное топливо. Брикет представляет собой тонко измельченное топливо (уголь, дерево), которое смешивается со связывающим веществом и спрессовывается. Брикетированное топливо широко применяется в Европе, но в малой степени в США. Связывающее вещество вводится для того, чтобы можно было придать брикету соответствующую форму. Оно должно быть органическим веществом, повышающим теплотворную способность брикета. Самым обычным связывающим веществом, применяемым при брикетировании топлива, является пек. Иногда в этих целях применяются также нафталин, смола, асфальт и меласса.

Жидкое топливо. Нефть является очень ценным топливом для металлургии, поскольку она обладает более высокой теплотворной способностью, чем любое твердое топливо, не имеет золы совсем или содержит ее очень мало и легко транспортируется. Однако нефть образует с воздухом взрывчатые смеси и подвержена большим потерям от испарения. Сырая нефть широко потребляется в качестве металлургического топлива, в то время как большинство переработанных продуктов жидкого топлива (бензин, очищенное масло, каменноугольная смола) является очень ценным для ряда других целей и поэтому не может быть использовано в качестве топлива при металлургических операциях. Жидкое топливо для сжигания вдувается в распыленном виде в смеси с воздухом в разогретое топочное пространство. В целях обеспечения тонкого распыления и хорошего смешивания топлива с воздухом сконструировано много различных типов форсунок. Жидкое топливо горит длинным пламенем.

Газообразное топливо. Газообразное топливо во многих отношениях является наилучшим топливом с точки зрения легкости работы с ним и эффективности сгорания. Газообразное топливо не содержит золы. Ниже приводится краткий перечень наиболее важных видов газообразного топлива.

Естественный газ. Это самый лучший и главный из всех видов газообразного топлива. Он обладает самой высокой теплотворной способностью.

Главнейшими составляющими природного газа являются метан CH_4 и этан C_2H_6 ; кроме того, в нем содержатся небольшие количества H_2 , CO , CO_2 , N_2 и H_2O . Некоторые природные газы содержат также другие углеводороды (табл. 36).

Таблица 36

Состав топливных газов

Газы	Состав в объемных %									Теплотворная способность кал/м ³
	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_2H_4	CO	CO_2	H_2	O_2	N_2	
Угольный газ	34,0	—	—	6,6	9,0	1,1	47,0	—	2,3	4 984
Газ коксовых печей . .	28,5	—	—	2,9	5,1	1,4	57,4	0,5	4,2	4 236
„ „ „	33,9	—	—	5,2	6,1	2,6	47,9	0,6	3,7	4 788
Водяной газ	—	—	—	...	43,4	3,5	51,8	—	1,3	2 536
Карбюрированный вод- дяной газ	14,8	—	—	12,8	33,9	1,5	35,2	—	1,8	4 700
Нефтяной газ	27,0	—	—	2,7	10,6	2,8	53,5	—	3,4	4 100
Генераторный газ . . .	2,6	—	—	0,4	22,0	5,7	10,5	—	58,8	1 140
Доменный газ	—	—	—	—	26,2	13,0	3,2	—	57,6	815
Природный газ	—	31,8	67,7	—	—	—	—	—	0,5	20 185
„ „	—	79,4	20,0	—	—	—	—	—	0,6	15 228
„ „	32,3	67,0	—	—	—	—	—	—	0,7	120 15
„ „	83,5	12,5	—	—	—	0,2	—	—	3,8	8 419

Угольный, или коксовальный газ. Этот газ является очень хорошим топливом, вероятно, уступая по своей теплотворной способности лишь естественному газу. Коксовальный газ получается как побочный продукт при сухой перегонке каменного угля. Его основными составляющими являются метан (около 40%) и водород (около 50%).

Нефтяной¹ газ. Имеет примерно тот же состав, что и коксовальный газ. Получается в результате сухой перегонки (крекинга) нефтяных продуктов.

Генераторный газ. Газогенератор представляет устройство, в котором уголь или частично сжигается с кислородом, или разлагается паром. В первом случае углерод горит до CO :



и получающийся в результате этой реакции воздушный газ содержит 30% CO и 60% N_2 . Этот газ обладает низкой теплотворной способностью.

¹ Называется также «масляный».

Нагретый углерод разлагает пар следующим образом:



и получающийся в результате этой реакции водяной газ, или «голубой газ», содержит около 50% H_2 и 50% CO . Водяной газ обладает более высокой теплотворной способностью, чем угольный газ.

Реакция (1) является экзотермической и в ходе ее повышается температура реагирующей массы; реакция (2) является эндотермической и идет с подогревом извне. По этой причине большинство производителей газа изготавливают как воздушный, так и водяной газ с таким расчетом, чтобы процесс мог идти самопроизвольно. Если подавать совместно воздух и пар в надлежащих пропорциях, то образуется смесь воздушного и водяного газа. Если воздух и пар подаются периодически, то генератор производит воздушный и водяной газ попеременно.

Доменный газ. Этот газ практически идентичен воздушному газу.

Анализ жидкого и газообразного топлива. Анализ жидкого (нефтяного) топлива всегда дается в виде количественных химических анализов. Анализ газов заключается в последовательном поглощении или сжигании отдельных составляющих газа и измерении уменьшения объема после удаления каждого компонента. Окончательный анализ в этом случае дается в виде технического или рационального анализа, показывающего в процентах объем каждого из составляющих газа. Таким образом вместо сообщения процента водорода в газе анализ покажет проценты H_2 , H_2O , CH_4 , C_6H_6 .

Пламя. Всегда, когда сжигается газообразное, жидкое или твердое топливо, содержащее большое количество летучих веществ, образуется пламя. Пламя представляет собой просто зону сгорания, в которой горят летучие вещества. Кокс и антрацит горят без пламени, поскольку они содержат очень мало или вовсе не содержат летучих веществ. Водород и окись углерода горят голубым, почти бесцветным пламенем; однако любое топливо, содержащее углеводороды, горит светлым ярким желтым пламенем. Этот цвет объясняется наличием мелких частиц раскаленного горячего углерода, образующегося в результате разложения (крекинг) углеводородов.

Если пламя содержит избыток кислорода сверх теоретически необходимого количества, оно оказывает окислительное влияние на материалы, находящиеся в контакте с ним, и известно под названием окислительного пламени. Пламя, содержащее избыток восстановителей, называется восстановительным пламенем. Нейтральное пламя практически получить невозможно, и поэтому в любой пламенной печи должна быть или окислительная или восстановительная атмосфера.

2. Горение

При выборе топлива для металлургических целей должны быть приняты во внимание следующие весьма существенные моменты:

- 1) стоимость и доступность топлива;
- 2) пригодность топлива для данного процесса; например, доменная печь требует в виде топлива кокс, отражательные печи работают на длиннопламенных видах топлива (пылевидный уголь, жидкое топливо или газ);
- 3) чистота топлива, или умеренное содержание золы и вредных элементов — серы и фосфора;
- 4) теплотворная способность топлива, или количество выделяющейся теплоты при полном и совершенном сгорании единицы веса или объема топлива;
- 5) жаропроизводительная способность или температура, которая может быть получена при сгорании топлива.

Для характеристики условий горения в первую очередь представляют интерес следующие вопросы:

- 1) теоретически необходимое количество воздуха для сжигания единицы топлива;
- 2) потребляемое количество избыточного воздуха;
- 3) объем продуктов горения;
- 4) теплотворная способность топлива:
 - а) определенная экспериментально,
 - б) расчетная;
- 5) жаропроизводительная способность топлива:
 - а) определенная экспериментально,
 - б) расчетная.

Расчеты, связанные с пунктами 1, 2 и 3, основаны на законах стехиометрии и на простых газовых законах. Приводимый ниже пример показывает метод расчета. Заметьте, что избыток воздуха выражается в процентах к теоретически необходимому воздуху, а «продукты сгорания» означают все газы, выделяющиеся в процессе горения. Сюда же включается азот из воздуха, а также кислород и водород из избыточного воздуха.

Пример. При работе металлургической печи употребляется каменный уголь следующего состава (в %):

C	72,2	O	7,8
H	5,0	S	0,8
N	1,7	Зола	12,5

Зола из печи составляет одну четвертую часть несгоревшего углерода. Температура внешнего воздуха 22°, давление 751 мм. Потребляется 50%-ный избыток воздуха (т. е. сверх теоретически необходимого количества).

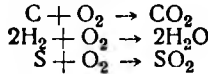
Требуется определить:

- 1) количество куб. метров воздуха (при нормальных условиях), теоретически необходимого для сжигания 1 кг угля;

- 2) количество куб. метров воздуха, фактически расходуемого при данных условиях;
 3) объемы продуктов сгорания (дымовые газы) в куб. метрах и их состав в процентах.

Решение

На основании следующих реакций:



$$\begin{aligned} \frac{0,125}{3} &= 0,042 \text{ кг несгоревшего С;} \\ 0,722 - 0,042 &= 0,680 \text{ кг сгоревшего С;} \\ \frac{0,680 \cdot 16}{12} \cdot 22,4 &= 20,35 \text{ м}^3 \text{ O}_2 \text{ для С;} \\ \frac{0,05 \cdot 16}{4} \cdot 22,4 &= 4,48 \text{ м}^3 \text{ O}_2 \text{ для Н;} \\ \frac{0,008 \cdot 16}{32} \cdot 22,4 &= 0,09 \text{ м}^3 \text{ O}_2 \text{ для S.} \end{aligned}$$

Общее количество необходимого кислорода 24,92 м³.

Общее количество кислорода в угле $\frac{0,078 \cdot 16}{32} \cdot 22,4 = 0,87 \text{ м}^3$.

Количество кислорода, потребленного из воздуха, 24,92—0,87 = 24,05 м³.
 теоретически необходимого воздуха (при нормальных условиях)

$$\frac{24,05}{0,21} = 114,5 \text{ м}^3; \quad (1)$$

114,5—24,05 = 90,45 м³ N₂ в теоретически необходимом количестве воздуха;
 114,5 · 1,5 = 172 м³ воздуха при нормальных условиях.

$172 \cdot \frac{295}{273} \cdot \frac{760}{751} = 188 \text{ м}^3$ воздуха, фактически требующегося при данных

условиях; (2)

$$\frac{0,017 \cdot 16 \cdot 22,4}{28} = 0,22 \text{ м}^3 \text{ N}_2 \text{ из угля;}$$

172—114,5 = 57,5 м³ избыточного воздуха;
 57,5 · 0,21 = 12,05 м³ O₂ в избыточном воздухе.

Продукты сгорания (при нормальных условиях)

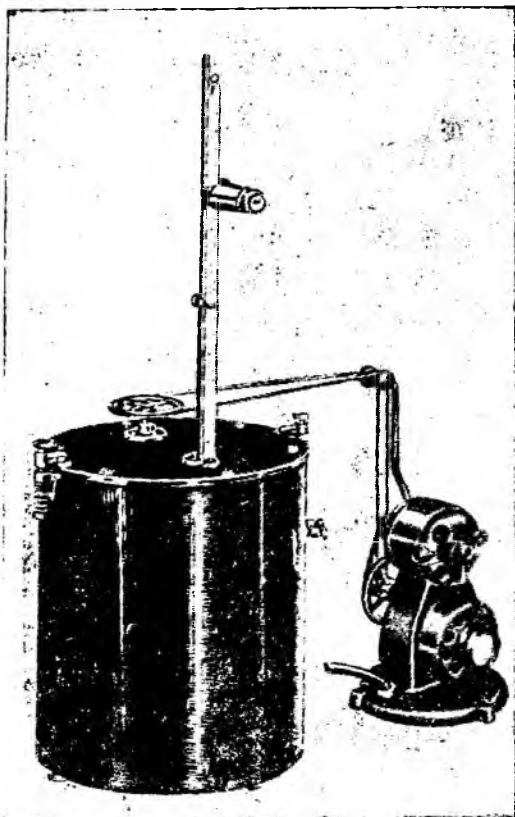
	CO ₂	H ₂ O	SO ₂	N ₂	O ₂
Продукты сгорания	20,35	8,96	0,09	0,22	—
Из теоретически необходимого количества воздуха . .	—	—	—	90,45	—
Из избыточного воздуха . .	—	—	—	45,45	12,05
Всего . . .	20,35	8,96	0,09	136,12	12,05

Объем продуктов сгорания
 CO₂ — 20,35 м³ = 11,50%
 N₂ — 136,12 » = 76,60%
 SO₂ — 0,09 » = 0,05%
 H₂O — 8,96 » = 5,10%
 O₂ — 12,05 » = 6,80%

$$\text{Всего . . . } 177,57 \text{ м}^3 = 100,05\% \quad (3)$$

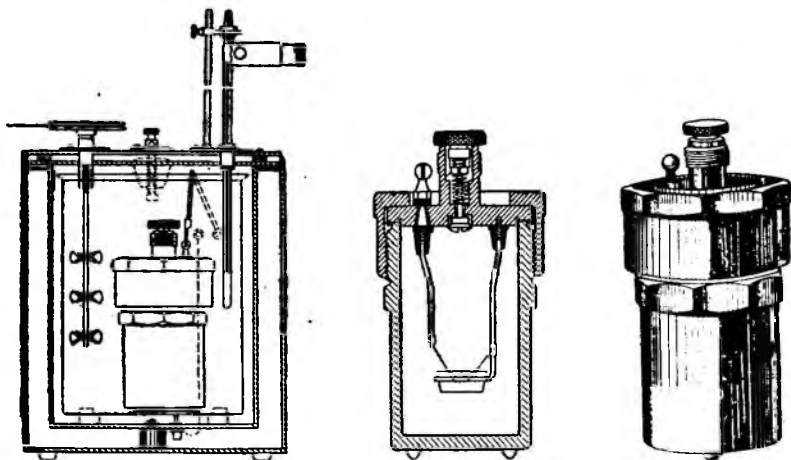
$$\frac{172}{16} = 10,75 \text{ м}^3 \text{ воздуха на 1 кг угля (при нормальных условиях).} \quad (4)$$

$$\frac{177,6}{16} = 11,08 \text{ м}^3 \text{ дымовых газов при нормальных условиях на 1 кг угля.} \quad (5)$$



Калориметрия. Тепло-
творная способность топ-
лива определяется экспе-
риментально путем сжи-
гания известного количе-
ства его в калориметре.
Твердое и жидкое топли-
во сжигается с этой
целью в калориметриче-
ской бомбе (фиг. 121), а
газообразное топливо
сжигается в газовом ка-
лориметре.

Калориметрическая
бомба представляет со-
бой стальной цилиндр,
выложенный внутри эма-
лью или платиной. В бом-
бе подвешена небольшая
чашечка, в которой поме-
щают испытуемое топли-
во. Чашечка подвешена
на двух железных прово-
лочках, соединенных с
двумя полюсами электри-
ческого тока. Бомбу гер-
метически закрывают и
вводят в нее кислород
под давлением в несколь-



Фиг. 121. Калориметр с кислородной бомбой

ко атмосфер. После этого нагруженную бомбу помещают в сосуд, содержащий известное количество воды, который в свою очередь окружен водяной рубашкой. Термометр Бэкмана (или какой-либо другой термометр, который показывает температуру с точностью до $0,01—0,02^\circ$) помещается во внутреннюю водяную ванну, а обыкновенный термометр вводится во внешнюю рубашку, пускается в ход пропеллер для перемешивания и все это устройство готово для испытания.

Внутренняя температура регистрируется через каждые 30 сек. Когда скорость изменения температуры (вследствие обмена теплотой между внешней

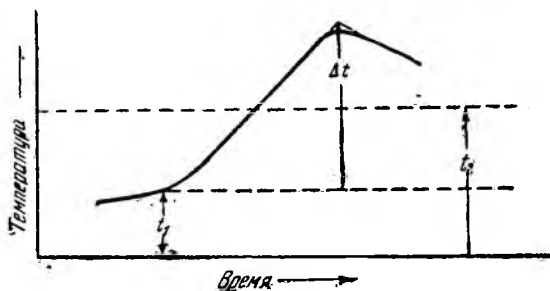
водяной оболочкой и водой, непосредственно окружающей калориметрическую бомбу) становится постоянной, включают ток, и железные проволочки загораются почти мгновенно, сжигая пробу топлива, находящегося в калориметрической бомбе. Выделившееся при этом тепло проходит сквозь стенки бомбы

в окружающую ее воду. На основе данных о повышении температуры этой воды рассчитывается количество тепла, выделившееся при сгорании топлива. На фиг. 122 показан вид кривой изменения температуры воды в калориметре в процессе испытания теплотворной способности топлива.

Теплота, получающаяся в результате сгорания топлива, повышает температуру воды, окружающей бомбу, а также самой бомбы, мешалки и калориметрического сосуда на величину Δt . За эту величину нельзя принять повышение температуры, показываемой самой высокой температурной точкой, потому что некоторое количество теплоты начинает теряться водой, как только ее температура делается выше температуры окружающей среды.

Если первоначальная температура воды, окружающей бомбу, приблизительно настолько ниже температуры внешней водяной оболочки, насколько повышается температура первой (как это показано на фиг. 117), то истинное повышение температуры Δt может быть найдено посредством экстраполяции, как указано на диаграмме. За более точными и разработанными методами расчета поправок на тепловые потери читатель должен обратиться к тому или иному научному и детальному курсу по калориметрии.

В современном адиабатическом калориметре в



Фиг. 122. Кривая калориметрического испытания время-температура

этих поправках нет никакой нужды. В калориметре этого типа имеются два чувствительных термометра — один непосредственно в калориметре, а другой во внешней водяной оболочке. Вода во внешней оболочке калориметра постоянно циркулирует, температура ее регулируется посредством смешения струи холодной воды со струей горячей воды. Регулируя водяными кранами, экспериментатор может держать показания обоих термометров на совершенно одинаковом уровне в течение сгорания топлива в бомбе. При таком положении вода, непосредственно окружающая калориметрическую бомбу, не теряет никакой теплоты и не приобретает ее из внешней водяной оболочки, и регистрируемое повышение температуры будет представлять собой истинную величину Δt .

Путем сжигания топлива с заранее известной теплотворной способностью (тростниковый сахар или нафталин) в калориметре может быть определен водяной эквивалент бомбы, мешалки и сосуда. Водяной эквивалент представляет собой число граммов воды, которое имело бы ту же самую теплоемкость; так например, если в сосуде калориметра находилось 2000 г воды, водяной эквивалент бомбы, мешалки и сосуда равнялся 500 г и повышение температуры $\Delta t = 1,04^\circ$; число калорий выделившегося тепла должно равняться: $(2000 + 500) \cdot 1,04 = 2600$ кал. Если при этом было потреблено 0,635 г топлива, то теплотворная способность или число калорий тепла, полученного при сжигании 1 г топлива, равнялось бы

$$\frac{2600}{0,635} = 4090 \text{ кал.}$$

Если теплотворная способность топлива (2600) была бы известна, то можно было бы рассчитать величину для водяного эквивалента (500).

Помимо указанных, должны быть сделаны также и некоторые другие второстепенные поправки. Например теплота, выделившаяся в результате сгорания железной проволоки, должна быть вычтена из общего количества теплоты; также должна быть вычтена и теплота, полученная за счет образования HNO_3 и H_2SO_4 .

Калориметрические бомбы, внутренние контакты и т. п. обычно делаются из иллиума или какого-либо другого металла с высоким сопротивлением коррозии. Некоторые калориметрические бомбы приспособлены для использования в них перекиси натрия в качестве окислителя вместо кислорода, например калориметрическая бомба Парра.

Газовые калориметры являются устройствами непрерывно-действующего типа. Газ сжигается с постоянной скоростью и все тепло поглощается водой, которая циркулирует через внутреннюю рубашку, помещенную над пламенем. Если температуру входящей

воды и температуру нагретой воды обозначить соответственно через t_2 и t_1 , то теплотворная способность 1 л равна:

$$\frac{(t_1 - t_2)}{v} g, \tag{1}$$

где g — число граммов воды, а v — число литров газа, протекшего за 1 сек.

Расчет теплотворной способности. Теплотворная способность топлива может быть вычислена в том случае, если известен полный рациональный анализ топлива, как показано в приведенном ниже примере расчета теплотворной способности газообразного топлива. Если теплотворные способности отдельных газов неизвестны, то они могут быть вычислены из теплот реакций окисления.

Пример. Требуется рассчитать теплотворную способность в калориях 1 м³ газа следующего состава (в %):

CH ₄ — 94,2	O ₂ — 0,6
C ₂ H ₄ — 0,8	CO — 0,8
CO ₂ — 0,4	N ₂ — 3,2

Теплотворная способность 1 м³ газов (Кал):

CO = 3 034
C ₂ H ₄ = 14 250
CH ₄ = 8 590

8 590 · 0,942 = 8090
14 250 · 0,008 = 114
3 034 · 0,008 = 24

Всего 8228 Кал/м³ газа.

Во всех калориметрических определениях продукты сгорания охлаждаются до комнатной температуры, а водяные пары при этом конденсируются, выделяя свою теплоту испарения (586 Кал/кг воды). На практике водяные пары удаляются в виде газа, а не конденсируются. Следовательно, величины теплоты сгорания (высшие, или калориметрические величины), получающиеся в результате калориметрических определений, должны быть уточнены путем вычитания теплоты парообразования воды, чтобы получить низшую, или практическую теплотворную способность. В приведенном выше примере расчета теплотворной способности газообразного топлива полученная величина представляет собой практическую (низшую) теплотворную способность, так как величины, приведенные для компонентов газов, также представляют собой их низшую теплотворную способность.

Для расчета низшей теплотворной способности угля может быть применена формула Дюлонга, приведенная ниже. Сдела-

но допущение, что сгорает только чистый водород. Коэффициенты представляют собой теплоты сгорания соответствующих элементов.

Низшая теплотворная способность равна:

$$8\ 100C + 34\ 200 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 2\ 200S - 586(9H + W), \quad (2)$$

где символы С, Н, О, S и W представляют соответственно долю килограмма углерода, водорода, кислорода, серы и воды на 1 кг угля. Результат, подсчитанный по этой формуле, выражается в больших калориях на 1 кг.

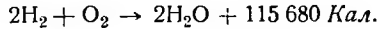
Формула Дюлонга применяется и к жидкому топливу в тех случаях, когда известен количественный анализ данного жидкого топлива. Теплотворная способность жидкого топлива прямо пропорциональна его удельному весу, выраженному в градусах Боме ($^{\circ}\text{Вё}$). Чем ниже вес жидкого топлива (больше число градусов Боме), тем выше теплотворная способность на 1 кг. Сырая нефть с удельным весом, равным 15°Вё , будет иметь теплотворную способность, равную $10\ 370\ \text{Кал/кг}$, в то время как при удельном весе, равном 45°Вё , нефть будет иметь теплотворную способность, равную $11\ 330\ \text{Кал/кг}$. В силу линейной зависимости теплотворная способность других сортов нефти может быть получена путем интерполяции. Когда рассматривается теплотворная способность, отнесенная к 1 л топлива, получается обратное явление. При удельном весе в 15°Вё нефть будет иметь теплотворную способность, равную $24\ 177\ \text{Кал/л}$, по сравнению с $20\ 047\ \text{Кал/л}$ для более высококоцевающейся нефти с удельным весом 45°Вё . Как правило, 1 л самой дешевой нефти будет иметь самую высокую теплотворную способность в Кал/л . Легкие масла, такие как газолин (например 60°Вё), имеют наивысшую теплотворную способность на 1 кг и наимизшую на 1 л.

Определение жаропроизводительной способности. Температура, достигаемая путем сжигания данного топлива, определяется практически посредством пирометров. Теоретический температурный максимум может быть вычислен нижеизложенным путем.

Для того чтобы рассчитать достигаемую температуру, мы должны знать массу и удельную теплоту материалов, которые поглощают тепло. Другими словами, мы должны знать коэффициент использования энергии для того, чтобы рассчитать коэффициент интенсивности. Теплота, выделяющаяся при сгорании топлива, может пойти на нагрев печных стен или может быть потеряна за счет излучения и теплопроводности; однако все продукты сгорания должны быть нагреты, и очевидно, что наивысшей возможной температурой является та, которая получается при условии, что все образующееся тепло сохраняется в продуктах сгорания и не переходит в какие-либо другие материалы. Сделав

это допущение, мы можем вычислить теоретический температурный максимум. Для иллюстрации рассмотрим следующий пример.

Пример. Требуется рассчитать теоретическую температуру кислородно-водородного пламени:



На каждые $44,8 \text{ м}^3 \text{ H}_2$ выделяется $115\,680 \text{ Кал}$ тепла. Это тепло переходит в $44,8 \text{ м}^3$ водяного пара. Средние теплоемкости газов (при постоянном давлении) обычно даются в больших калориях на 1 м^3 при нормальных условиях.

Средняя теплоемкость водяного пара равняется $0,373 + 0,000050 t$.

Пусть температура углерода равна теоретически максимальной температуре; следовательно, общий запас тепла в газах:

$$44,8 (0,373 + 0,000050 t) t \text{ Кал} = 16,7t + 0,00224 t^2 \text{ Кал.}$$

Поскольку все тепло переходит в газы, мы можем написать:

$$16,7t + 0,00224t^2 = 115\,680.$$

Решение для $t: t = 4350^\circ$.

Эта величина является весьма высокой, потому что данное значение теплоемкости воды не является неизменным при очень высоких температурах, главным образом вследствие того, что часть воды диссоциирует и, следовательно, поглощает тепло.

Какова температура воздушно-водородного пламени?

Расчет производится тем же путем, что выше, с той лишь разницей,

что теперь мы имеем $22,4 \cdot \frac{0,79}{0,21} = 84,2 \text{ м}^3$ азота, переходящего в продукты.

Он поглощает:

$$84,2 (0,302 + 0,000022t) t \text{ Кал,}$$

или

$$25,4 t + 0,00185 t^2 \text{ Кал.}$$

Следовательно, общее количество теплоты, поглощаемой газами, равно:

$$\begin{aligned} & 25,4 t + 0,00185 t^2 \\ & + 16,7 t + 0,00224 t^2 \\ \hline & 42,1 t + 0,00409 t^2 \end{aligned}$$

и решение уравнения $42,1 t + 0,00409 t^2 = 115,680$ дает, что $t = 2240^\circ$.

В обоих приведенных выше примерах мы допускали, что как водород, так и кислород (или воздух) были холодными (при 0°). Если же один или оба газа предварительно нагреты, то их теплосодержание должно быть прибавлено к теплотворной способности топлива. Если мы сжигаем водород в воздухе, предварительно нагретом до 500° , теплосодержание воздуха (N_2 и O_2 имеют одинаковые теплоемкости) составляет:

$$106,6 (0,302 + 0,000022 \cdot 500) 500 = 10\,660 \cdot 5 \cdot 0,313 = 16\,700 \text{ Кал.}$$

Следовательно, теплотворная способность топлива:

$$115\,680 + 16\,700 = 132\,380 \text{ Кал}$$
 и наше уравнение будет:

$$42,1t + 0,00409t^2 = 132\,380,$$

откуда

$$t = 2450^\circ.$$

Максимальная температура никогда не может быть практически достигнута, однако понятие о ней освещает следующие два

вопроса о топливе: 1) показывает высший предел температуры данного топлива и 2) является методом сравнения относительных тепловых интенсивностей различных видов топлива. Изучение этого вопроса освещает причины попыток потреблять количество воздуха, как можно более близкое к теоретически необходимому количеству — не больше и не меньше.

3. Пирометрия

Мы уже упоминали о влиянии температуры и отмечали, что введение надлежащего контроля температуры играет большую роль при металлургических операциях.

Конечно, если мы хотим контролировать температуру, мы должны также иметь способ ее точного измерения. Рассмотрим некоторые наиболее употребительные типы пирометров — приборов для измерения высоких температур. Для измерения обычных температур служат приборы, которые называются термометрами. В определенных пределах температур эти два термина (пирометры и термометры) взаимозаменяемы и отличие между ними поэтому не играет особой роли.

Теплота и температура. Температура не может быть измерена непосредственно. Все приборы для определения температуры фиксируют изменения в свойствах нагреваемого объекта. По этим замерам может быть вычислена температура.

Нужно иметь в виду, что даже при применении термометров со шкалой Цельсия используется расширение определенного объема ртути. Для того чтобы было ясно, что мы подразумеваем под «теплом» и «температурой», необходимо рассмотреть несколько определений.

«Тепло» и «температура» — термины неравнозначные, несмотря на широко распространенную противоположную точку зрения.

Выражение «градусы тепла» не имеет смысла. Тепло представляет собой энергию, связанную с беспорядочным движением атомов и атомных групп. За единицу тепла мы принимаем калорию, т. е. количество тепловой энергии, необходимое для того, чтобы поднять температуру 1 г воды от 19,5 до 20,5°. Всякое количество тепла измеряется в калориях.

В этом определении мы предполагаем, что термин «температура» уже определен и в данном случае примем это допущение. Тепло — это вид энергии; энергия всех видов определяется двумя переменными: фактором емкости и фактором интенсивности. Например, если мы измеряем кинетическую энергию движущегося тела, то находим, что она зависит от массы тела и его скорости или

$$КЭ = \frac{mv^2}{2} = \frac{1}{2} (mv) v. \quad (4)$$

Здесь фактор емкости представлен количеством движения mv , а фактор интенсивности — скоростью V . Мы можем увеличить общую кинетическую энергию тем или иным путем. Если мы удвоим массу, то вместе с тем удвоим и кинетическую энергию, так как мы увеличиваем фактор емкости; если мы увеличим скорость, то кинетическая энергия увеличится в квадрате, так как мы увеличиваем одновременно и фактор емкости и фактор интенсивности.

Электрическая энергия представляет собой другой вид энергии; величина электрической энергии в джоулях определится по формуле:

$$J = VQ, \quad (5)$$

где V — напряжение, выраженное в вольтах, а Q — количество электричества, выраженное в кулонах. В этом случае напряжение представляет собой фактор интенсивности, а количество электричества — фактор емкости. Если какой-либо из этих факторов увеличится, величина энергии увеличится в соответствующей степени. Равным образом, если какой-либо из двух факторов исчезнет, энергия будет равна нулю независимо от величины другого фактора.

При измерении тепловой энергии мы должны подобно этому указывать на два фактора — тепловую емкость тела и температуру, которая представляет собой фактор интенсивности и тепловой энергии. Мы уже упоминали о следующем факте и опять обращаем на него внимание, так как он имеет чрезвычайную важность. Теплосодержание зависит от массы тела и удельной теплоемкости.

Если 1 кг Си нагреть на 10° , то потребное количество калорий составит:

$$(1000 \cdot 0,08) \cdot 10 = 800 \text{ кал},$$

где 0,08 — теплоемкость меди.

Если мы нагреваем такой же кусок меди на 20° , фактор интенсивности удваивается и теплосодержание будет равно:

$$(1000 \cdot 0,08) \cdot 20 = 1600 \text{ кал}.$$

Если мы удвоим фактор емкости, взяв 2 кг Си, содержание теплоты при нагревании на 10° будет:

$$(2000 \cdot 0,08) \cdot 10 = 1600 \text{ кал}.$$

Влияние температуры на физические свойства вещества. Мы уже указывали, что увеличение тепловой энергии атомов и электронов обусловливается увеличением температуры, причем происходят определенные изменения в физическом составе вещества.

Из ряда свойств вещества, на которые температура оказывает влияние, для измерений температуры могут быть использованы следующие:

- 1) объем (при постоянном давлении);
- 2) давление (в ограниченных пределах);
- 3) электрическое сопротивление;
- 4) фазовое состояние вещества;
- 5) теплосодержание;
- 6) давление свободного электронного газа;
- 7) свойства лучистой энергии.

Нормальный водородный термометр. Для того чтобы мы могли определить температуру, необходимо выбрать наиболее характерные свойства определенного вещества и использовать их в качестве основы для определения.

Идеальный газ подчиняется следующему закону

$$PV = RT, \quad (6)$$

где P — давление;

V — объем газа;

T — абсолютная температура;

R — газовая постоянная, величина которой зависит от единиц, употребляемых для измерения.

По свойствам к идеальному газу ближе всего подходит водород, и стандартная температурная шкала выражается в единицах давления при постоянном объеме водорода.

Допуская, что водород ведет себя подобно идеальному газу при постоянном объеме, можно написать, что:

$$P = KT, \quad (7)$$

и тогда температурная шкала Цельсия определится следующим образом.

Если давление водорода будет равно 100 мм рт. ст. при температуре таяния льда, то эта температура принимается равной нулю. Температура кипения воды при барометрическом давлении в 760 мм рт. ст. принимается за 100° (P_{100}); тогда изменение давления на 1 градус Цельсия будет равно:

$$\frac{P_{100} - P_0}{100} = a. \quad (8)$$

Числовое значение какой-либо температуры соответственно будет равно:

$$t = \frac{P_t - P_0}{a}. \quad (9)$$

Это определение дает нам шкалу температуры, а также стандартный термометр для точного измерения температуры.

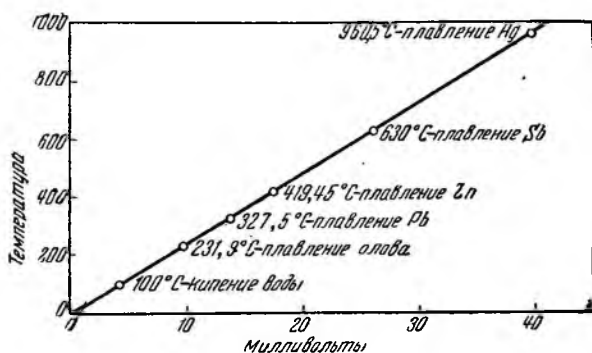
Мы можем также сказать, что те изменения в температуре, которые производят равные изменения в давлении при постоянном объеме водорода, должны считаться за равные температурные интервалы.

Ввиду того что водород не отвечает полностью свойствам идеального газа, водородный термометр дает отклонения от «истинной температуры».

Теоретически точная температурная шкала — это термодинамическая шкала, или шкала Кельвина, которая основана на определенных термодинамических принципах и не зависит от физических свойств вещества. Она отличается от водородной шкалы очень незначительно при обычных температурах (на $0,032^\circ$ при 250°).

Нормальный водородный термометр очень сложен; при пользовании им нужно вводить множество поправок на изменение объема сосуда, где находится водород, а также на изменение барометрического давления; вследствие этого он не может быть применен для обычных измерений температуры.

Обычно водородные термометры применяются для определения точек плавления и замерзания чистых веществ, с последующим применением полученных данных для градуировки пирометров, других типов.



Фиг. 123. Кривая градуировки для температуры

Градуировка. Все пирометры и термометры должны быть градуированы перед их употреблением. В качестве индикаторов могут служить милливольтметры, потенциометры, мостик Уитстона или некоторые другие приборы.

При градуировании должно быть установлено соотношение между измеряемыми единицами (милливольты, омы, величина удлинения) и соответствующими температурами.

После того как градуирование окончено, индикатор снабжается шкалой, по которой температуры читаются непосредственно, или же отдельно вычерчивают кривую градуировки (фиг. 123) и температуры отсчитывают по этой кривой.

Есть два метода градуировки — первичная градуировка, при которой фиксируется температура кипения и плавления чистых веществ для определения соответствующих точек на кривой градуировки, и вторичная градуировка, при которой сверяют пирометр с другим, уже калиброванным прибором.

В случае, если нужно вновь градуировать прибор, уже снабженный шкалой, последнюю обычно не исправляют, но отдельно

строят кривую или таблицу. Эти исправления учитывают при чтении первоначальной шкалы.

Ниже приведены температуры плавления и кипения некоторых элементов, которые обычно применяются при первичной градуировке:

Температура, °С	
замерзания воды	0
кипения воды	100
плавления олова	232
» свинца	327
кипения серы	445
плавления сурьмы	630
» меди	1083
» никеля	1452

Температурные шкалы. Различные температурные шкалы отличаются друг от друга величиной делений и различием между нулевыми точками.

Наиболее употребительные шкалы, это шкалы Цельсия и Фаренгейта. Пересчет с одной шкалы на другую может быть произведен по следующим формулам:

$$F = \frac{9}{5} C + 32, \quad (10)$$

$$C = \frac{5}{9} (F - 32), \quad (11)$$

где F — показания по шкале Фаренгейта,

C — по шкале Цельсия.

Абсолютная шкала — это температурная шкала, при которой за нулевую точку принят абсолютный нуль или -273°C .

Хотя наиболее употребительна абсолютная шкала по Цельсию (шкала Кельвина), но иногда применяется абсолютная шкала по Фаренгейту (шкала Ранкина).

4. Контактные пирометры

Различные типы температурных измерительных приборов могут быть разделены на 2 класса.

1. Приборы, в которых используется изменение физических свойств в зависимости от изменения температуры.

2. Приборы, которые определяют температуру по количеству лучистой энергии, выделяемой нагретым телом.

Приборы первого класса требуют, чтобы некоторая часть их была в контакте с нагретым телом; следовательно, прибор должен выдерживать температуру нагретого тела. Приборы этого типа называются контактными пирометрами. Пирометры второго типа действуют на расстоянии и не требуют физического контакта между пирометром и нагреваемым объектом.

Ртутные термометры. В домашних ртутных термометрах, наиболее часто встречающихся, для указания температуры используется способность жидкости расширяться. Шкала обычных ртутных термометров градуируется от -40 до 350° , так как ртуть в этих термометрах находится в замкнутом пространстве под давлением для того, чтобы препятствовать ее испарению. Вообще же верхний предел нагревания такого термометра лежит у температуры размягчения стекла (650°).

Благодаря своей портативности и простоте ртутные термометры часто используются на котельных установках и при рафинировании свинца, где температура не превышает указанных пределов.

Эти термометры, однако, не так точны, как некоторые другие приборы, которые используются в этих же пределах температуры.

Пирометры сопротивления. Пирометры сопротивления (или термометры) основаны на

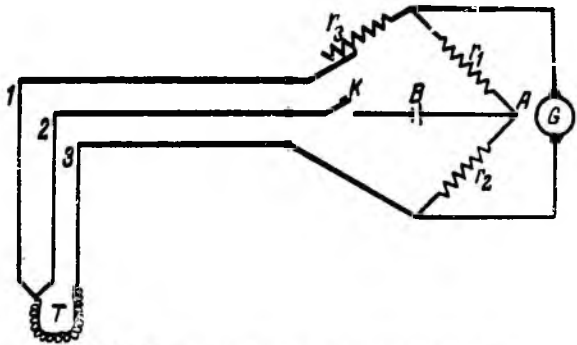
том принципе, что электропроводность металлов изменяется в зависимости от температуры. Наиболее обычный пирометр этого типа основан на изменении сопротивления платиновой проволоки, нагретой до измеряемой температуры.

Рассмотрим метод измерения сопротивления платиновой проволоки при употреблении пирометров этого типа. Обычно при этом используют мостик Уитстона или Кельвина с компенсационными проводниками.

На фиг. 124 показана схема такого мостика с тремя компенсационными проводниками. Виток T , равномерно нагреваемый до желаемой температуры, соединен тремя проводниками с батареей B и тремя сопротивлениями r_1 , r_2 и r_3 ; r_1 и r_2 — постоянные сопротивления, причем $r_1 = r_2$, а r_3 — переменное сопротивление.

Когда ключ K замкнут, ток из батареи разветвляется у точки A и идет по двум противоположным направлениям $2-1-r_3-r_1$ и $2-T-3-r_2$. Когда сопротивления обеих цепей равны, гальванометр стоит на нулевой точке.

Изменяют сопротивление r_3 до тех пор, пока стрелка гальванометра не перестанет отклоняться. Тогда сопротивление T будет равно сопротивлению r_3 . Для того чтобы это было верно, необходимо, чтобы сопротивления проводников 1 , 2 и 3 были равны.



Фиг. 124. Схема мостика сопротивления

Поэтому компенсационные проводники должны быть точно одной длины, диаметра и состава. Так как они расположены рядом, они все подвергаются одинаковому нагреву.

Пирометры сопротивления, вероятно, наиболее точные из всех пирометров. Они дают ошибку менее 0,05% в интервале до 1000°.

Платиновые пирометры сопротивления могут применяться для измерения температур от —273 до 1000°. При более низких температурах вместо платины иногда применяют никелевые и медные сплавы. Пирометры сопротивления могут также применяться для определения средних температур при удлинении витка.

Несмотря на свою высокую точность, пирометры сопротивления используются редко, за исключением применения их в лаборатории. Причины ограниченного применения их в промышленности следующие:

1. Платина стоит очень дорого. Платиновая проволока может быть легко испорчена при перегреве или разрушиться вследствие вредного действия газов, поэтому обычно применяют более дешевые, хотя и менее точные пирометры.

2. Некоторые изменения сопротивления могут происходить благодаря неполному контакту, что соответствующим образом сказывается на точности прибора, поэтому требуется очень тщательная работа с такими пирометрами.

3. Приборы для измерения сопротивления должны быть сконструированы так, чтобы практически ток не протекал через рабочую обмотку; в случае же если через обмотку потечет хотя бы малый ток, температура значительно изменится. Соответствующие изменения в устройстве мостика обычно слишком сложны и дороги.

Платиновые температуры. Часто делают предположения, что сопротивление платины прямо пропорционально температуре, и уравнение, связывающее сопротивление и температуру, читается так:

$$R_t = R_0 (1 + \alpha_0 t), \quad (12)$$

где R_t — измеряемое сопротивление при t° ; R_0 — сопротивление при 0° и α_0 — нулевой температурный коэффициент сопротивления.

α_0 может быть определено при помощи R_{100} — сопротивления при 100° , так что

$$\begin{aligned} R_{100} &= R_0 (1 + \alpha_0 100); \\ R_{100} &= R_0 + \alpha_0 100 R_0; \\ \alpha_0 &= \frac{R_{100} - R_0}{100 R_0}. \end{aligned} \quad (13)$$

Температуры, подсчитанные по уравнению (12), называются платиновыми температурами; эти температуры получаются из предположения, что сопротивление платины прямо

пропорционально температуре. Такое же допущение мы делали и тогда, когда давали определение стандартной водородной шкале, а именно, что давление водорода было прямо пропорционально температуре.

В действительности, однако, кривая сопротивления платины в зависимости от температуры изменяется не по прямой линии, а по кривой, и точное выражение для температур в интервале от -40° до 1000° будет:

$$R_t = R_0 (1 + \alpha t + \beta t^2), \quad (14)$$

где

$$\alpha = 0,00392; \beta = 0,000000588.$$

При допущении, которое мы делали в определении констант R_0 и α_0 , платиновые температуры совпадают с истинной температурой только при температурах от 0° до 100°C . Если мы обозначим t_{Pt} — температуру платины и t — соответствующую истинную температуру, равенство может быть написано следующим образом:

$$R_t = R (1 + \alpha_0 t_{\text{Pt}}) = R_0 (1 + \alpha t + \beta t^2),$$

но при 100°

$$t = t_{\text{Pt}}$$

поэтому

$$\begin{aligned} 100\alpha_0 &= 100\alpha + 100^2\beta \\ \alpha_0 &= \alpha + 100\beta \\ 1 + \alpha t_{\text{Pt}} + 100 \beta t_{\text{Pt}} &= 1 + \alpha t + \beta t^2 \\ t_{\text{Pt}} (\alpha + 100 \beta) &= \alpha t + \beta t^2 \\ t_{\text{Pt}} &= \frac{\alpha t + \beta t^2}{\alpha + 100\beta} = t + \frac{\beta(t^2 - 100t)}{\alpha + 100\beta}. \end{aligned} \quad (15)$$

Так как значения α и β известны, данные платиновые температуры могут быть превращены в истинную температуру, и наоборот.

Термопары. Термоэлектрический эффект основан на эффектах Томсона и Пельтера, но так как мы интересуемся больше применением этого эффекта, чем обсуждением физических законов, на которых основан этот эффект, мы ограничимся общим описанием.

Предположим, что мы имеем две проволоки меди и никеля соответственно соединенных, как показано на фиг. 125. Металл, который употребляется для спайки, не должен оказывать никакого действия на свойства спая при нагревании в пределах измеряемых температур.

Две проволоки из разного материала образуют цепь (термопару). Если мы будем поддерживать температуру одного спая (холодный спай) равной t_1° и нагревать другой спай (горячий

спай) при t_2° , по цепи будет проходить ток; на прохождение тока будет указывать гальванометр, а существующая разность потенциалов может быть измерена вольтметром. Это и есть действие термоэлектрического эффекта, на котором основан принцип действия термопары.

Происходит это вследствие того, что изменение скорости свободного электрического потока с температурой различно для каждого металла или сплава.

Теоретически для изготовления термопары могут быть использованы любые два металла или сплава, но практическое рассмотрение таких факторов, как стоимость, величина возникающей э. д. с., сопротивление металла коррозии, температуры плавления металлов — ограничивают их выбор.

Наиболее употребительны металлы или сплавы для термопар:

1. Термопары из благородных металлов:

Pt + сплав Pt с 100% Rh (термопара Ле-Шателье).

2. Термопары из пар следующих основных металлов:

Константан	60% Cu и 40% Ni
Железо	
Копель	55% Cu и 45% Ni
Алюмель	94% Ni, 2% Al, 3% Mn и 1% Si
Хромель	90% Ni и 10% Cr
Медь	

Электродвижущая сила в милливольтгах, возникающая в термопаре, зависит от разности температур между горячим и холодным спаем:

$$E = f(t_2 - t_1). \quad (16)$$

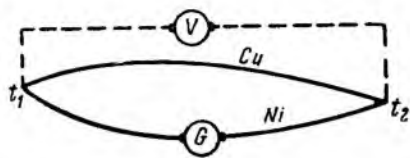
Градуировка термопары требует выяснения этой зависимости и выражается или эмпирической формулой, или кривой, связывающей милливольты с температурой.

Если t обозначает разницу в температурах между холодным и горячим спаем, соотношение между E и t для большинства термопар может быть выражено следующим равенством:

$$E = a + bt - ct^2. \quad (17)$$

Значения a , b и c могут быть определены градуированием при различных температурах

Устройство термопары. На фиг. 126 показана схема устройства термопары обычного типа. Основными частями такой термо-

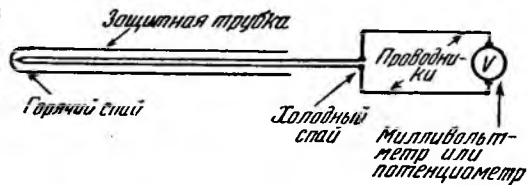


Фиг. 125. Схема простого присоединения термопары к гальванометру

пары являются горячий спай, холодный спай, проводники и милливольтметр.

Милливольтметр показывает разность потенциалов в конечных точках. Разность потенциалов пропорциональна величине потенциалов холодного и горячего спаев или, иначе говоря, при измерении величины потенциалов будет измеряться разность температур между горячим и холодным спаем. Если холодный спай находится при 0° , то разность температур покажет температуру горячего спаев в градусах Цельсия. Если термопара была проградуирована так, что холодный спай имел температуру 0° , а при работе холодный спай находится при более высокой температуре, то для наблюдаемой температуры должны быть внесены соответствующие поправки.

Если сопротивление проволок термопары в термоэлектрическом пирометре равно r_1 , сопротивление проводников — r_2 и сопротивление гальванометра — R , тогда общее сопротивление цепи будет $r_1 + r_2 + R$ и часть полной э. д. с., которую покажет милливольтметр, представит собой падение



Фиг. 126. Схема устройства термопары

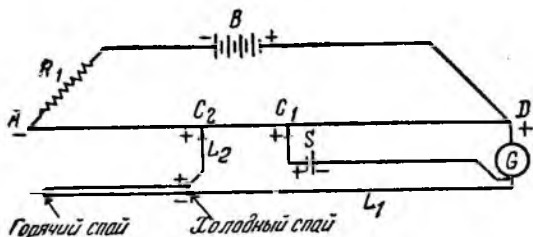
$$\frac{R}{R + r_1 + r_2}$$

Если сопротивление милливольтметра высокое (около 150 ом), небольшие изменения в величинах r_1 и r_2 не будут сильно сказываться на отсчете. В таких случаях длина проводников и проволока термопары может быть изменена без серьезного влияния на показания прибора. В случае, если милливольтметр обладает низким сопротивлением (от 2 до долей ома), установка должна каждый раз вновь градуироваться при употреблении новой термопары и проводников.

Для избежания затруднений, возникающих в результате употребления различных проводников, а также действия тока на термоэлектрические свойства термопары, для определения электродвижущей силы пары часто используют потенциометры. Этот прибор измеряет э. д. с. тока, направленного против известной э. д. с. В случае отсутствия в цепи внешнего тока, на отсчеты прибора будут влиять такие факторы, как сопротивление проводников. Принцип действия потенциометра будет ясен из следующего краткого описания реохордового потенциометра (фиг. 127).

Падение потенциалов на однородном проводнике AD можно получить желательной величины (э. д. с. возникает благодаря

наличию батареи B) при помощи сопротивления R_1 . Так как проволока AD однородна по составу и поперечному сечению, падение потенциала вдоль какого-либо отрезка пропорционально длине этого отрезка. Величину потенциала измеряют при помощи скользящего контакта C_1 до тех пор, пока гальванометр не покажет полного отсутствия тока. Падение потенциала в термопаре определяют, передвигая контакт C_2 до тех пор, пока ток не перестанет протекать через гальванометр G .



Фиг. 127. Схема, иллюстрирующая принцип действия потенциометра

Для выяснения величины неизвестной э. д. с. ее сравнивают с точно известным потенциалом стандартного элемента S . Для иллюстрации приводим несколько примеров. Предположим, что проводник AD имеет 200 см длины и что C_1D равно 110 см. Вольтаж элемента равен 1,018 в.

Тогда падение потенциала по AD равно:

$$\frac{1,018 \cdot 200}{110} = 2,25 \text{ в.}$$

Если C_2D равно 163 см, падение потенциала в цепи термопары равно:

$$\frac{2,25 \cdot 163}{200} = 1,836 \text{ в.}$$

Нужно иметь в виду, что простой потенциометр не может применяться для работы с термопарой, так как он имеет низкий вольтаж (практически всегда меньше — 65 мВ или 0,065 в).

Термопары обычно продаются полным комплектом вместе с милливольтметром или потенциометром, которые градуируются на фабрике и имеют шкалы с непосредственным отсчетом температуры. Поэтому в случае надобности можно работать на новых термопарах — с прежними индикаторами, не производя новой градуировки.

При промышленном употреблении термопар применяются различные методы для защиты холодного спая от изменений температуры и горячего спая — от расплавленного металла, горячих газов и т. д. Стандартные промышленные термоэлектрические пирометры обычно заключены в защитную трубку с головкой на конце для прикрепления проводников к паре. Головка часто снабжена водяными трубками для поддержания постоянной температуры холодного спая. Проводники термопары обычно изоли-

рованы друг от друга при помощи огнеупорной глины, а защитная трубка сделана из металла, который не плавится и не разрушается при условиях измерения (железо, никром, никель, хромель). Защитные трубки из металла часто оказываются более пригодными в работе, чем неметаллические трубки из огнеупоров, потому что они легко переносят резкие изменения температуры и их относительно высокая теплопроводность уменьшает «температурное отстаивание» прибора.

На металлургических предприятиях чаще всего из всех видов пирометров для замеров температуры употребляются термопары. Наибольшее распространение имеет термопара Ле-Шателье. Она может применяться в пределах температуры до 1500°. Термопары медь—константан используются при температурах около 500°. Железо—константан до 900°, а термопары из сплавов хромель и алюмель — приблизительно до 1100°. Наиболее точны термопары из благородных металлов, но для многих целей вполне удовлетворительными являются термопары из основных металлов.

Термоэлектрические элементы. В определенных случаях, когда бывает необходимо увеличить э. д. с. термоэлектрического пирометра, особенно для измерения температур в небольшом интервале, применяются термоэлектрические элементы. Они состоят из нескольких термопар, соединенных вместе, так что общая э. д. с. равна сумме э. д. с. отдельных термопар.

Калориметрические пирометры. Температура печи может быть измерена определением удельной теплоемкости куска металла (меди, никеля, платины), нагретого до температуры печи. Для определения удельной теплоемкости нагретый кусок металла бросают в определенный объем воды, а затем по повышению температуры воды подсчитывают теплосодержание. В следующем примере приведен такой расчет.

Пример. Цилиндрический брусок металла весом в 100 г со средней удельной теплоемкостью 0,1 вынимают из горячей печи и бросают в объем воды весом в 2000 г. Температура воды при этом поднимается на 5°. Требуется определить температуру печи.

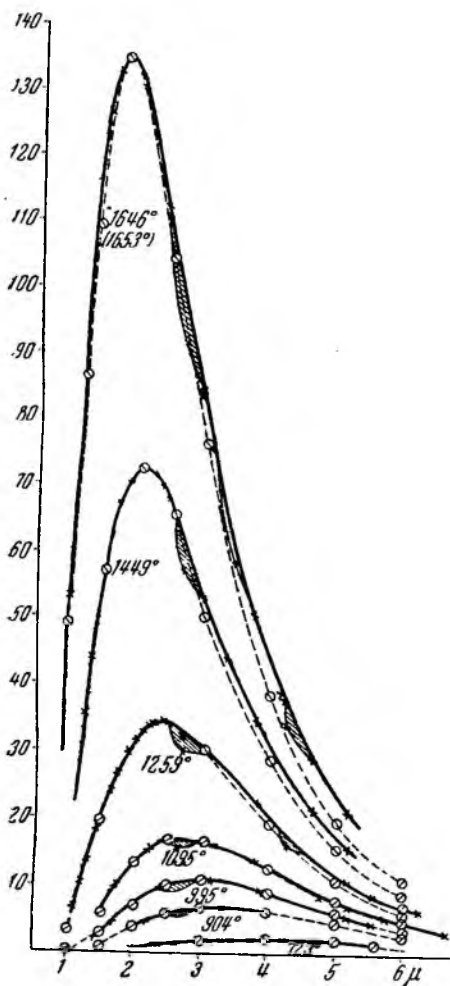
Решение. Тепло, приобретенное водой, равно:

$$2000 \cdot 5 \cdot 1 = 10\,000 \text{ кал.}$$

Если температура печи выше температуры воды, то $100 \cdot t \cdot 0,1 = 10\,000$

$$t = \frac{10\,000}{10} = 1000^\circ.$$

Пирометры плавления. Принцип действия жидких пирометров основан на том, что если какой-либо металл, например медь и серебро, поместить в печь и наблюдать за тем, чтобы серебро находилось в расплавленном состоянии, а медь в твердом, температура печи будет поддерживаться постоянной и колебаться в интервале 960—1083°. Другими словами, жидкие пирометры не



Фиг. 128. Интенсивность распределения волн определенной длины при излучении черным телом в зависимости от температуры

в виде лучистой энергии или в виде электромагнитных волн. Эти волны представляют собой совокупность волн различной длины и называются спектром. Энергия каждой волны определенной длины и общая энергия спектра зависят: 1) от абсолютной температуры излучающего тела и 2) от излучающей способности его поверхности.

Количество энергии или интенсивность отдельных волн опре-

указывают точной температуры, но дают возможность поддерживать температуру в определенных пределах.

Наиболее употребительными из пирометров плавления (жидких пирометров) являются конуса Зегера. Они представляют собой маленькие треугольные пирамиды, полученные смещением различных количеств кремнезема, извести, окиси натрия, окиси калия, глинозема и т. д., так что каждый определенный конус оплавляется при соответствующей температуре. Температура оплавления зависит не только от состава конуса, но также от размера частиц (см. раздел «Температура плавления шлаков»).

Температура, при которой конуса наклоняются (или «плачут») до тех пор, пока их вершины не коснутся уровня основания, принимается за температуру размягчения. Конуса Зегера широко используются в керамической промышленности. Температуры оплавления их имеют интервалы в 20° и они применяются в пределах температур $600\text{—}2000^\circ$.

5. Пирометры, использующие лучистую энергию излучения раскаленных тел

Свойства лучистой энергии.

Все тела непрерывно излучают часть своей тепловой энергии

деленной длины, а также полного спектра, определяются пирометром и указывают температуру излучающего тела.

Излучение черного тела. Если на тело падают лучи, они могут: 1) быть отражены, 2) пройти через тело и 3) быть поглощены телом (превращены в тепловую энергию). Мы определяем черное тело, как тело, которое не отражает и не пропускает через себя лучи, но поглощает все падающие на него лучи. Можно показать, что наиболее совершенный поглощающий материал имеет также наибольшую интенсивность излучения. Мы здесь вводим понятие черного тела потому, что все законы излучения основаны на свойствах излучения черного тела.

Мы не даем полного обзора свойств черного тела, но обращаем внимание на применимость наших основных формул только к излучению черного тела. Позднее мы займемся излучением нечерных тел.

Распределение энергии в спектре. На фиг. 128 показано распределение энергии в типичном спектре черного тела. Следует заметить, что для каждой температуры имеется соответствующая кривая, причем ординаты (представляющие собой величины энергии волн обычной длины) и площади под кривыми (вся спектральная энергия) увеличиваются с повышением температуры; максимальная точка движется по направлению к наиболее коротким волнам. При излучении тела возникают тепловые и световые волны. В действительности же эти волны отличаются только по длине волны. Различные типы электромагнитных волн следующие:

Волны	Длины волн λ , см
γ -лучи	$0,005 \rightarrow 0,150 \cdot 10^{-8}$
X-лучи	$0,10 \rightarrow 150 \cdot 10^{-8}$
Ультрафиолетовые	$100 \rightarrow 3700 \cdot 10^{-8}$
Видимые (световые)	$3700 \rightarrow 7000 \cdot 10^{-8}$
Инфракрасные (тепловые) .	$0,00007 \rightarrow 0,04$
Радиолучи	$0,04 \rightarrow 10 \cdot 10^6$

Различные длины волн видимого спектра производят ощущение различных цветов — от красного (наиболее длинная волна — 7000 Å) до фиолетового (наиболее короткая — 3700 Å). Ангстрем равен 10^{-8} см и обозначается Å. Длины волн могут быть также измерены в микронах μ (10^{-4} см) или в миллимикронах $m\mu$ (10^{-7} см). Один ангстрем равен 10^{-4} μ .

Определение температуры по цвету нагретого тела. Черное тело меняет свой цвет, если его температура становится выше температуры, при которой начинает выделяться видимая лучистая энергия. После того как тело начнет давать видимое излучение, цвет излучающего тела может быть использован для приблизительной оценки его приблизительной температуры. По шка-

ле Хау установлено следующее соотношение между цветом тела и его температурой (в °С):

Едва заметный красный	475
Темнокрасный	550—625
Чистый вишневокрасный	700
Светлокрасный	850
Оранжевый	900
Чистый желтый	950—1000
Светложелтый	1050
Белый	1150 и выше

Практики могут точно устанавливать температуру при помощи цвета нагретого тела, однако приведенная шкала не может быть использована всяким желающим, так как различные наблюдатели имеют неодинаковое мнение относительно оттенков цвета. Кроме того, освещенность или темнота окружающего также влияют на кажущийся цвет видимого цвета.

Радиационные пирометры. Все количество излучаемой черным телом энергии в секунду подсчитывается по формуле Стефана-Больцмана

$$W = \sigma A (T^4 - T_0^4), \quad (18)$$

где α — постоянная, равная $5,735 \cdot 10^{-21}$ при W , выраженном в ваттах;

A — площадь излучающей поверхности в $см^2$;

T и T_0 — абсолютные температуры (по шкале Кельвина) нагретого тела и окружающих предметов.

На этой формуле основан принцип действия всех радиационных пирометров.

На фиг. 129 и 130 показан пирометр излучения Фери. Лучи от нагретого тела попадают в отверстие цилиндрической трубки и отражаются от вогнутого (параболического) зеркала на спай термпары. Падающие лучи нагревают спай, его температура поднимается, вследствие чего возникает э. д. с., которая приводит в движение стрелку милливольтметра.

Установим соотношение, которое существует между отклонением гальванометра D и температурой излучающего тела, предварительно сделав следующие допущения:

а) отклонение D пропорционально э. д. с., возникающей в гальванометре;

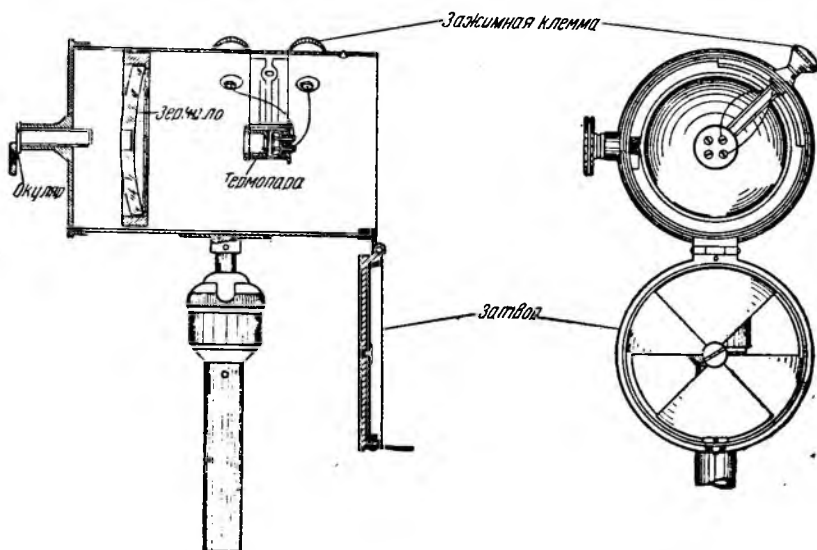
б) соотношение э. д. с. — температура изменяется линейно, а поэтому

$$D \approx (T_2^1 - T_1^1);$$

в) температура спаи термпары подчиняется закону охлаждения Ньютона, который устанавливает, что температура пары



Фиг. 129. Радиационный пирометр Фери. Общий вид



Фиг. 130. Радиационный пирометр Фери. Поперечный разрез

выше окружающей среды ($T'_2 - T'_1$) и пропорциональна скорости поступающего тепла. Спай термопары принимают за черное тело, т. е. предполагают, что спай поглощает всю попадающую на него энергию, так что мы можем написать:

$$D \sim \text{э. д. с} \sim (T_2^1 - T_1^1) \sim (T^4 - T_0^4), \quad (19)$$

$$D = aT^4 + b, \quad (20)$$

где a и b — константы.

Если T_0 мало по сравнению с T , то b можно пренебречь, и мы будем иметь:

$$D = aT^4 \quad (21)$$

или

$$\lg D = A + 4 \lg T. \quad (22)$$

Отложив $\lg D$ против $\lg T$, получим прямую линию, направленную под углом, тангенс которого равен 4.

Практически было проверено, что это очень близко к истине и поэтому градуирование по двум точкам дает полное градуирование прибора.

Роль расстояния от источника излучения. Если пирометр излучения находится достаточно близко к источнику, так что отражение нагреваемого объекта полностью покрывает спай, тогда расстояние не оказывает влияния на температуру.

Если расстояние от источника до пирометра удваивается, количество энергии, получаемой зеркалом, составит $\frac{1}{4}$ от первоначального количества. В то же время отражение на спай также уменьшается до $\frac{1}{4}$ своего первоначального размера. Это значит, что количество энергии, приходящееся на 1 мм спая, постоянно.

Нечерные тела. При измерении температуры тел при помощи пирометров излучения необходимо принять во внимание полную интенсивность излучения поверхности E . E определится следующим образом:

$$E = \frac{\text{энергия лучеиспускания данного тела}}{\text{энергия лучеиспускания черного тела при той же температуре}}$$

Здесь E всегда менее 1. Если E равно 1, излучающее тело представляет собой черное тело. Интенсивность излучения нечерных тел, или энергия излучения в секунду, определится по равенству:

$$W = E \sigma A (T^4 - T_0^4). \quad (23)$$

Если для измерения температуры нечерных тел пользуются пирометром излучения, то такой пирометр будет указывать температуру, которую имело бы тело, если бы оно было черным телом.

Обозначим температуру черного тела T_p . Тогда из определения, данного выше:

$$E = \frac{T_p^4 - T_1^4}{T_A^4 - T_1^4}, \quad (24)$$

где T_A — истинная температура тела.

Соотношение между истинной и наблюдаемой температурой будет:

$$T_p = \sqrt[4]{ET_A^4 + (1 - E)T_1^4}. \quad (25)$$

Объекты, заключенные внутри закрытых печей, теоретически приближаются к черным телам, причем интенсивность излучения таких тел может быть принята за единицу. Объекты, помещенные в открытых печах, особенно в случае, если тела имеют хорошо отражающие поверхности, обладают меньшей интенсивностью излучения.

В табл. 37 указаны величины E для некоторых наиболее распространенных веществ:

Таблица 37
Полная интенсивность излучения различных поверхностей

Материал	E	Температура, при которой измеряется E , °C
Полированная латунь	0,04	50
	0,59	600
Графит	0,90	50
	0,92	400
Листовое железо	0,56	50
	0,89	1200

Заметим, что полная лучеиспускательная способность материала увеличивается при повышении температуры. При высокой температуре все тела приближаются к черным телам, потому что их поверхности становятся шероховатыми благодаря быстрому передвижению атомов.

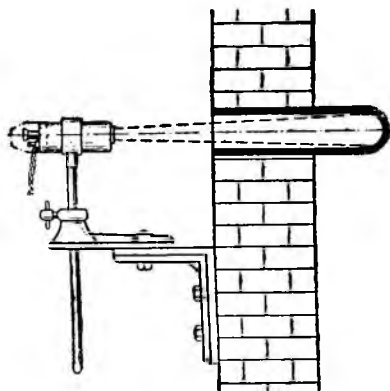
Влияние поглощающей среды. Радиационные пирометры не могут применяться, если наблюдение нужно проводить через стекло, дым, или даже облака бесцветного CO_2 , так как эти вещества поглощают большие количества инфракрасных или тепловых лучей, даже тогда, когда они пропускают видимый свет. Для того чтобы использовать радиационные пирометры при очень высоких температурах, их часто снабжают затворами или диафрагмой, которая пропускает определенную часть падающих

лучей. Действие такого затвора на отсчет температуры можно видеть из следующего простого примера.

Допустим, что T представляет наблюдаемую температуру, $(1 - N)$ — первоначальная площадь, N — открытая площадь и T_A — истинная температура, т. е. та температура, которая наблюдалась бы при открытом затворе; тогда истинная температура может быть вычислена по наблюдаемой температуре согласно следующему равенству:

$$\frac{T_P^4 - T_1^4}{T_A^4 - T_1^4} = N. \quad (26)$$

В некоторых случаях закрытая трубка заделывается в стенке печи и измерения ведутся путем направления фокуса пирометра непосредственно в трубку (фиг. 131).



Фиг. 131. Трубка, установленная в стенке печи, служит направляющей для пирометра излучения

Длинная узкая трубка может быть принята за черное тело, причем в этом случае на пирометр не будут действовать печные газы и дым.

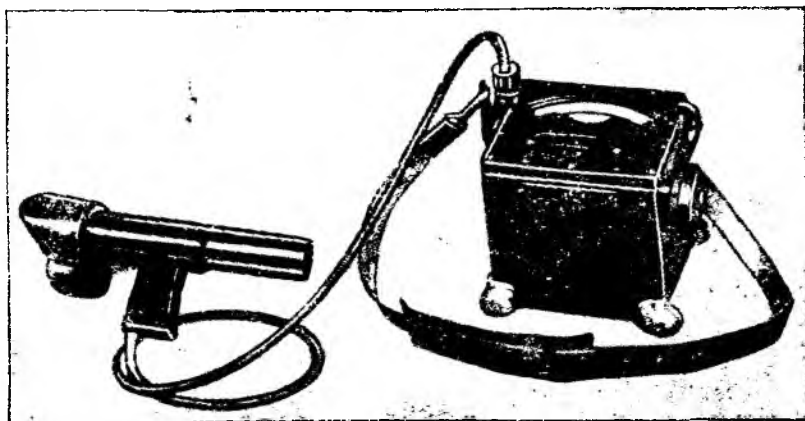
Другой тип радиационного пирометра (ардометр) представляет собой прибор, не требующий никаких вспомогательных устройств. В этом приборе милливольтметр находится в самой трубке пирометра, а лучистая энергия концентрируется при помощи объектива из кварца или плавленого шпата. В данном случае применение последних более желательно, чем применение отражающего зеркала.

Оптический пирометр. Оптические пирометры отличаются от

радиационных тем, что они используют только узкий пучок света, а не полный спектр излучающего объекта. Наиболее употребительным типом оптического пирометра является пирометр накаливания, представленный на фиг. 132 и 133.

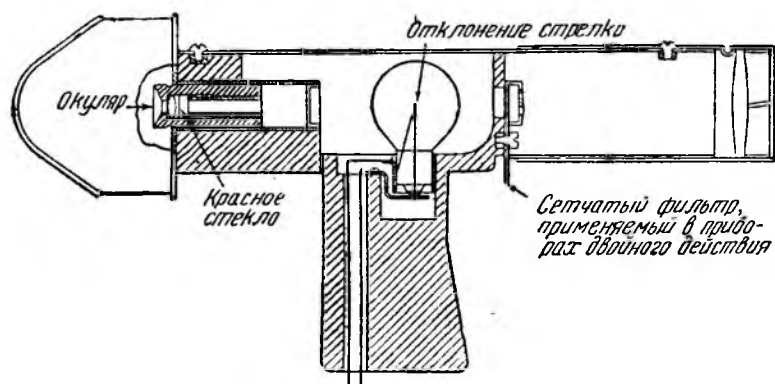
Основные части оптического пирометра следующие: зрительная труба с U-образной лампой накаливания F , обычной фокальной плоскостью объектива L и окуляром. Перед окуляром установлен фильтр из красного стекла, который поглощает все падающие лучи за исключением небольшого пучка волн с длиной волны $\lambda = 6300 \text{ \AA}$ ($0,63 \text{ \mu}$). При работе труба наводится на источник высокой температуры и наблюдатель видит изображение нити накаливания наложенным на изображение источника

света. Если теперь отрегулировать ток, протекающий через нить накаливания (при помощи реостата, соединенного с батареей) таким образом, чтобы изображение нити накаливания исчезло на



Фиг. 132. Оптический пирометр Лидс и Нортруп. Общий вид

фоне нагреваемого предмета (момент исчезновения см. фиг. 134), то это будет значить, что тепловой источник и нить накаливания при этой температуре и при $\lambda = 0,63$ имеют одинаковую интенсивность излучения.



Фиг. 133. Оптический пирометр Лидс и Нортруп. Поперечный разрез

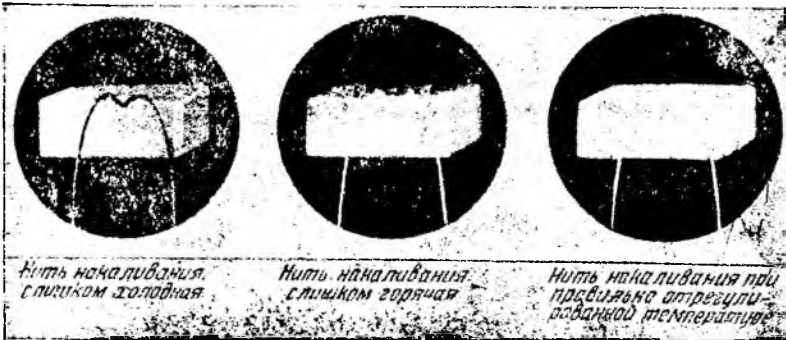
Это последнее утверждение основано на законе Вина:

$$\rho_{\lambda} = c_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{c_2}{T}}. \quad (27)$$

В этом уравнении λ представляет собой интенсивность излу-

чения для волн длиной λ , T есть абсолютная температура источника, а c_1 , c_2 и e — константы.

Ток, протекающий через миллиамперметр, измеряет температуру нити накаливания, а следовательно, и температуру источника. Мы можем сделать некоторые допущения и вычислить соотношение между отклонением стрелки миллиамперметра и температурой теплового источника, но опыт показывает, что этот закон практически не выдерживается, так что оптические пирометры должны градуироваться не только в пределах опыта, но и выше.



Фиг. 134. Внешний вид нагреваемого предмета и нити накаливания в оптическом пирометре

Излучение нечерного тела. Для измерения температуры нечерного тела аналогично радиационным пирометрам могут быть применены также и оптические пирометры, но вычисления в этом случае несколько отличаются, так как законы излучения нечерного тела не вполне тождественны законам излучения черного. Как и прежде, необходимо знать излучение источника, но оно представляет собой монохроматическое излучение, которое определится по следующей формуле:

$$E_{\lambda} = \frac{I_{\lambda} \text{ (действительная)}}{I_{\lambda} \text{ (черного тела)}} = \frac{c_1 \lambda^{-5} e^{\left(\frac{-c_2}{T_P}\right)}}{c_1 \lambda^{-5} e^{\left(\frac{-c_2}{T_A}\right)}}, \quad (28)$$

где T_P — наблюдаемая или кажущаяся температура и T_A — истинная температура.

$$E_{\lambda} = e (c_2/\lambda) \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_P} \right)$$

$$\frac{c_2}{\lambda} \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_P} \right) = \ln E_{\lambda}$$

$$\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_P} = \frac{\lambda}{c_2} \ln E_\lambda. \quad (29)$$

Но для большинства оптических пирометров $\lambda = 0,63 \text{ м}$ и постоянная $c_2 = 14\,320$, следовательно:

$$\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_P} = \frac{0,63 (2,302)}{14\,320} \lg E_\lambda = \frac{\lg E_\lambda}{9\,874}. \quad (30)$$

Если E_λ известно для данного источника, истинная температура может быть вычислена по наблюдаемой температуре. Излучение E нельзя смешивать с полным лучеиспусканием, используемым пирометром излучения. Влияние E не так велико, как можно было бы ожидать. Для тела с $E_\lambda = 0,5$ при наблюдаемой температуре 1500° ошибка составляет только около 100° .

Материалы, поглощающие лучистую энергию, и пределы применения оптических пирометров. Если известен коэффициент поглощения какого-либо материала для красного света ($0,63 \text{ м}$), то в случае оптического пирометра влияние стекла (определенного сорта) на температуру, указываемую этим пирометром, может быть вычислено. Для пирометров же излучения мы этого сделать не можем, так как поглощаются волны всевозможных длин, а поэтому коэффициент поглощения будет меняться в зависимости от длины поглощаемой световой или тепловой волны. При прохождении излучающего потока интенсивностью I через слой материала с толщиной dx интенсивность уменьшится на какую-то величину dy . Величина dy пропорциональна dx ; если коэффициент поглощения для данного материала есть μ и интенсивность I , то

$$\frac{dy}{I} = - \mu I dx, \quad (31)$$

т. е. dy уменьшается, если x увеличивается.

$$\begin{aligned} \frac{dy}{I} &= - \mu dx \\ \ln I &= - \mu x + c, \end{aligned}$$

но когда $x = 0$ и I равно первоначальной интенсивности I_0 , то

$$\begin{aligned} \ln I &= \mu x + \ln I_0 \\ \ln I - \ln I_0 &= - \mu x \\ \ln \frac{I}{I_0} &= - \mu x \\ \frac{I}{I_0} &= e^{-\mu x}. \end{aligned} \quad (32)$$

Но $\frac{I}{I_0}$ представляет собой часть интенсивности, которая про-

ходит через сетчатый фильтр и играет такую же роль, как E_λ в уравнении (29), а поэтому:

$$\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_P} = \frac{-\mu x \lambda}{c_2}, \quad (33)$$

где x есть толщина сетчатого фильтра в см, а μ — коэффициент поглощения для красного света.

Количество падающих лучей может быть также уменьшено посредством просверленного диска или диафрагмы, так же, как и в пирометре излучения. Если отношение открытого пространства ко всему пространству равно R , тогда R будет иметь такое же действие, как E_λ и

$$\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_P} = \frac{\lg R}{9874}. \quad (34)$$

Применение сетчатого фильтра или диафрагмы на оптических пирометрах или диафрагмы на пирометрах излучения дает все возможности использовать эти приборы для измерения неограниченно высоких температур.

Самопишущие пирометры. Если пирометр установлен для контроля непрерывной работы, например плавильной печи, обжиговой печи, шахты доменной печи или какой-либо другой нагреваемой камеры, желательно, чтобы пирометр был самопишущим. Все имеющие наибольшее распространение пирометры (табл. 38) могут быть снабжены самопишущими автоматическими приспособлениями, за исключением только оптических пирометров (и, конечно, конусов Зегера).

Таблица 38

Современные приборы для измерения температур

Название прибора	Интервалы измеряемых температур, °С	Какое свойство используется
Ртутный стеклянный термометр	— 39 — 525	Расширение жидкости
Ртутный термометр из расплавленного кварца	— 39 — 800	То же
Термометр, основанный на расширении газа (N_2)	— 130 — 540	Расширение газа
Термометр, основанный на расширении металла	0 — 500	Расширение твердого тела
Пирометр сопротивления	— 180 — 1000	Изменение электрического сопротивления
Термоэлектрический пирометр (термопара) Ле-Шателье	0 — 1500	Термоэлектрический эффект
Термоэлектрический пирометр (из обычных металлов)	0 — 1000	То же
Конуса Зегера	600 — 2000	Плавление (размягчение)
Радиационный пирометр	400 и выше	Полная лучистая энергия
Оптический пирометр	от 650 и выше	Лучистая энергия (монокролическая)

В некоторых случаях пирометры действуют совместно с реле, контролирующим питание печи топливом, благодаря чему температура поддерживается постоянной в определенных пределах.

6. Передача тепла

Те законы, которые мы рассматривали при изучении теплопроводности металлов, применяются также и для других материалов. Вопрос теплопроводности неметаллических огнеупоров может рассматриваться с двух точек зрения: если огнеупоры представляют собой вместилище для топлива и шихты (как например в ватержакетных печах), они должны иметь низкую теплопроводность, чтобы сохранять как можно больше тепла; с другой стороны, если огнеупоры применяются для передачи тепла шихте (например муфели) то они должны обладать хорошей теплопроводностью. Данные по тепловому сопротивлению различных материалов приводятся в табл. 39.

Тепловая энергия может передаваться от тела к телу тремя различными путями, как показано ниже. Тепло направляется только от тела, более нагретого к более холодному. Тепло не может направляться против термического градиента тепла (второй закон термодинамики).

1. **Пр о в о д и м о с т ь.** Столкновение движущихся атомов, молекул и электронов заставляет тепловую энергию тела передаваться с одного конца тела на другой. Величина скорости передачи тепла измеряется теплопроводностью, понятие о которой мы уже дали в главе IV.

2. **К о н в е к ц и я.** Когда тепло передается от твердого тела к жидкости или газу, в последних возникает струя конвекции. Это движение способствует передаче тепла от твердого тела; если жидкость приводится в движение внешними силами, конвекция значительно ускоряется. Такая «форсированная конвекция» используется для охлаждения металлических поверхностей при помощи струи воды или вдувания струи воздуха через радиаторы (наиболее совершенные конвекторы). В месте соприкосновения твердой и жидкой фаз имеется тонкий слой жидкости или газа, который не двигается с потоком конвекции. Эта пленка имеет относительно высокое тепловое сопротивление. При подсчетах потерь через конвекцию часто делается допущение, что этот слой имеет равную толщину и для его теплопроводности дается определенное значение. Принимают, что толщина такого слоя равна единице (1 см).

3. **И з л у ч е н и е.** При колебании частиц всех тел возникает энергия излучения в виде электромагнитных волн. В разделе «Пирометрия» мы уже упоминали о законах лучеиспускания. Потери через лучеиспускание незначительны при комнатных температурах, но они увеличиваются при повышении температуры.

При высоких температурах потери через лучеиспускание достигают значительной величины.

Таблица 39

Тепловое сопротивление различных материалов

Материал	Сопротивление в термических омах на 1 см ³	Температура, при которой велось определение, °С
Железо	1,65	—
Графит	9,7	—
Магнетитовый кирпич	41,0	1135
Огнеупорный	56—69	1135,0
Бокситовый	74,0	1000
Листовой асбест	555	65
Сосновое дерево	876	150
Пробка	2 480	25
Воздух	3 965	25
Вакуум	17 000	150

УПРАЖНЕНИЯ

1. Почему 26 г ацетилену при сгорании выделяют больше тепла, чем 24 г С и 2 г Н?

2. Вычислите по формуле Дюлонга теплотворную способность угля такого состава (в %):

С—64	Н ₂ О—8,3
О—10,9	Зола—11,8
Н—5,0	

3. Вычислите теплотворную способность воздушного (СО, N₂) и водяного газа (Н₂, СО) в калориях на 1 м³.

4. Вычислите максимальную температуру водяного газа при его сгорании в воздухе, если избыток воздуха составляет 50%, причем воздух предварительно нагрет до 800°.

5. Перечислите те виды топлива, которые могут быть предварительно нагреты, и те, которые не могут быть нагреты. Объясните причины.

6. Уголь, состав которого был приведен в примере 2, сгорает полностью, причем продукты сгорания содержат 4% О. В каком избытке был взят воздух для сжигания?

7. Если топливо состоит главным образом из углерода, объем дымовых газов может быть принят приблизительно равным объему израсходованного воздуха. Объясните, почему это так.

8. В таблицах приведены два значения теплоты образования воды, а именно:

Н ₂ О — пар — 57 840
Н ₂ О — жидкость — 68 380

Вычислите количество тепла, потребного для испарения 1 г воды в калориях.

9. Газ, содержащий 20% по объему H_2 (причем остальное составляет CO и N_2), сжигается в газовом калориметре. Температуры притекающей и вытекающей воды соответственно равны $12,16$ и $21,60$. При протекании 4 кг воды через калориметр, сгорает 19,15 л газа (объем был замерен при 10^0 и 730 мм рт. ст.). Вычислите наименьшую теплотворную способность газа и процентный состав газа.

10. Количество тепла, выделенного при реакции $H + H \rightarrow H_2$, составляет 50 400 кал.

Вычислите теоретическую максимальную температуру атомарного водородного пламени.

11. Три проводника соединены так, что тепловой поток проходит через все три проводника последовательно, причем удельная теплоемкость проводников соответственно равна k_1 , k_2 и k_3 , а толщина их равна b_1 , b_2 и b_3 . Определите проводимость пластинки площадью в 1 $см^2$, заключенной между этими тремя проводниками.

12. Серебряная пластинка площадью в 10 $дм^2$ и толщиной в 2,5 см проводит в 1 час 577 257 г кал тепла; разница температур между двумя противоположными концами пластинки равна $0,1^0$. Вычислите коэффициент теплопроводности k_1 .

13. При наблюдении по термометру сопротивления были получены следующие значения сопротивлений: сопротивление тающего льда 11,0—15,247 ом над кипящей водой при давлении 760 мм и 28,887 ом над кипящей серой при давлении 760 мм ($444^0,55$). Найдите значение α и β по эмпирическому уравнению:

$$R = R_0 (1 + \alpha t + \beta t^2).$$

14. По результатам задачи 13 определите, что было бы с платиновыми температурами при погружении этого термометра в расплавленное олово (232^0).

15. Истинная температура некоего источника равна 950^0 . При наблюдении через поглощающее лучи стекло толщиной 4 мм видимая температура окажется равной 890^0 . Какова величина коэффициента лучепоглощения данного материала, если длина волны, при которой применяют пирометр, равна 0,63 μ ?

16. При направлении оси пирометра излучения на поверхность расплавленного металла он показывает температуру 900^0 , в то время как термопара указывает температуру 960^0 . Если показания приборов безошибочны, каково полное излучение поверхности?

17. Почему в оптическом пирометре можно применять стеклянные линзы для получения изображения, а в радиационном пирометре их применять нельзя?

18. Полное излучение некоторой поверхности равно 0,86. Если пирометр излучения показывает температуру 1750°, какова будет истинная температура поверхности?

19. Вычислите в ваттах потери через лучеиспускание поверхности площадью в 20 см² при 1000°, причем величина излучения поверхности составляет 0,04. Воспользуйтесь формулой

$$W = 5,735 E_{\lambda} \left[\left(\frac{T_2}{1000} \right)^4 - \left(\frac{T_1}{1000} \right)^4 \right]$$

и докажите, что такая же формула приведена в тексте. Температура окружающей среды равна 20°.

20. Стандартные нормальные условия 273° К и 760 мм рт. ст. Выразите их в английских единицах абсолютной температуры по шкале Фаренгейта и в дюймах ртутного столба.

21. Кубик металла весом в 100 г теплоемкостью $S = 0,2925 + + 0,000019 t$ помещен в печь. Через некоторое время он приобретает температуру печи. Кубик вынимают из печи и бросают в объем воды весом в 500 г. Температура металла поднимает температуру воды на 2°. Какова была температура печи?

ЛИТЕРАТУРА

- Butts Allison, A Textbook of Metallurgical Problems, New York, 1932.
 Cork James M., Heat, New York, 1933.
 Eavenson Howard N., Coal Through the Ages; Seeley W., Mudd Funt, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1935.
 Eavenson Howard N., Mineral Fuels and Civilization, Mining and Metallurgy, Vol. 16, № 340, April 1935.
 Haslam Robert T. a. Russell Robert P., Fuels and Their Combustion, New York, 1926 (русский перевод, М. 1934).
 Nealey J. B., How Gas Fuel Has Been Applied at the Tooele Smelter, Mining and Metallurgy, Vol. 14, № 321, September 1933.
 Nealey J. B., Monterrey Smelter Uses Natural Gas; Engineering and Mining Journal, Vol. 134, № 6, June 1933.
 Smart R. A., Characteristics of Some Fuel Fired Furnace Control Systems, Metals and Alloys, Vol. 4. October 1933.

ЛИТЕРАТУРА НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

(дополнение редактора)

- Кульбуш Г. И., Электрические пирометры, 1932.
 Лисовский Д. И., Контроль пирометаллургических процессов, 1938.
 Михайленко А. Я., Топливо и металлургические печи, 1938.
 Окнов М. Г., Топливо и его сжигание, 1934.
 Попов М. М., Термометрия и калориметрия, 1934.
 Стадников Г. Л., Химия угля, 1932.
 Чернобаев Д., Топливо, его горение и общие методы расчета заводских печей, 1933.

ГЛАВА XIII

ПИРОМЕТАЛЛУРГИЯ — ПРОЦЕССЫ

1. Виды пирометаллургических процессов

Вначале мы дадим краткие определения основных типов процессов, после чего рассмотрим их в должной последовательности в совокупности со смежными вопросами.

Сушкой называется процесс удаления воды из материала. Нам должны интересовать:

- 1) сушка неизмельченной руды, концентратов и флюсов;
- 2) сушка дутья для доменных печей.

К а л ь ц и н и р о в а н и е — этот термин применяется к процессу разложения карбонатов под действием тепла.

Обжиг — процесс, при котором неизмельченная руда или концентрат окисляется кислородом атмосферного воздуха.

Первоначальным назначением большей части обжиговых операций было окисление сульфидных минералов в окислы или сульфаты. При обжиге шихта состоит из твердого материала и ни одна часть не переходит в жидкое состояние. При агломерации происходит частичное плавление, в результате которого тонкоизмельченный твердый материал превращается в пористый кэк, однако и при этом не наблюдается сколько-нибудь значительного плавления твердого материала. Имеются следующие три вида обжига:

Обжиг в многоподовой печи.

Обжиг во взвешенном состоянии.

Агломерация (обжиг со спеканием) на машинах Дуайт-Ллойда.

С п е к а н и е представляет собой процесс, при котором тонко раздробленный (измельченный) твердый материал агломерируется в пористый ячейковидный кэк. Для этой операции обычно применяется машина Дуайт-Ллойда. Спекание может происходить, но может также и не происходить одновременно с операцией обжига (обжиг со спеканием).

П л а в к о й называют одну из следующих двух операций:

- 1) восстановительная плавка,
- 2) плавка на штейн.

В каждой из этих плавок шихта состоит из твердого материала — руды или концентрата, флюса и горючего, а продукты плавки всегда находятся в жидком состоянии. Восстановительная

плавка дает загрязненный примесями жидкий металл и жидкий шлак; плавка на штейн дает жидкий штейн и жидкий шлак.

Во многих случаях термин «плавка» применяется в более широком смысле в отношении всех пирометаллургических операций. Пирометаллургические установки обычно называются плавильными заводами. Дистилляционный процесс получения цинка из цинковых руд называется цинковой плавкой и т. д.

Бессемерование (конвертирование) представляет собой процесс, при котором жидкий металл и примеси окисляются продуванием воздуха через них. Эта операция производится в своеобразной печи, называемой конвертером. Бессемерование применяется в двух важных случаях: 1) бессемерование чугуна для окисления и удаления углерода, кремния (и фосфора в основном процессе); 2) бессемерование штейнов для окисления и удаления серы и железа. Бессемерование характеризуется тем, что материал должен быть в расплавленном состоянии и что окислительные реакции обеспечивают необходимое тепло, так что никакого дополнительного горючего не требуется.

Дистилляция представляет собой процесс испарения извлекаемого металла с последующей конденсацией его в жидкое состояние. Основными металлами, извлекаемыми дистилляцией, являются цинк, ртуть и кадмий.

Огневое рафинирование включает в себя ряд процессов, имеющих целью очищение содержащего примеси металла, получаемого при плавке, а также при бессемеровании цветных металлов.

Рафинирование имеет дело с жидкими металлами. Этот процесс в общем основан на окислении — примеси окисляются и превращаются в соединения, которые легко могут быть отделены от очищенного жидкого металла.

2. Огнеупоры

Для проведения пирометаллургических процессов необходимо наличие соответствующей аппаратуры (печей, конвертеров, обжиговых печей), в которой под действием высокой температуры могут происходить химические реакции. Строительные материалы, подвергающиеся воздействию высокой температуры и расплавленной разъедающей жидкости, известны под названием огнеупорных материалов, или огнеупоров. Большая часть обычных огнеупоров изготавливается в виде кирпичей стандартной или специальной формы и применяется для сооружения печей, футеровки конвертеров и пр. Монолитные огнеупоры, как, например, поды отражательных печей, получают спеканием гранулированного огнеупора после укладки его на место.

Требования, предъявляемые к хорошим огнеупорам. В зависимости от того применения, для которого огнеупоры предназ-

начаются, они должны обладать некоторыми из нижеперечисленных качеств или же всеми ими:

1. Должны иметь высокую температуру плавления.
 2. Должны противостоять внезапным изменениям температуры. Растрескивание огнеупоров под действием внезапных изменений температуры называется раскалыванием. Магнезитовые кирпичи, например, очень легко раскалываются.
 3. Должны сопротивляться истиранию.
 4. Должны отличаться механической прочностью.
- Крепость, сопротивление истиранию и воздействию высоких температур — наиболее важны.
5. Должны противостоять разъеданию.
 6. Себестоимость их должна быть достаточно низкой.
 7. Должны отличаться достаточной пластичностью (глины).
 8. При применении в электропечах они должны отличаться низкой электропроводностью.
 9. Должны обладать необходимой теплопроводностью.
 10. Должны обладать низким коэффициентом теплового расширения (и сжатия).

Вообще огнеупоры должны состоять из чистых окислов в большей мере, чем из смесей или соединений двух или большего количества окислов. Наиболее употребительными солями, применяемыми в качестве огнеупоров, являются силикаты алюминия и хромит $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Обе эти соли имеют очень высокие температуры плавления.

Огнеупорные материалы. Большая часть промышленных огнеупоров содержит одно из следующих веществ:

$x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2$	Fe_2O_3 или Fe_3O_4
Al_2O_3	$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$
SiO_2	Углерод (графит)
CaO	Металлы
MgO	

Температуры плавления огнеупоров. Температуры плавления некоторых огнеупоров следующие (°C):

Кремнезема	1750
Каолина	1740
Бокситового кирпича . . .	1600—1820
Глинозема	2050
Магнезитового кирпича . .	2165
Хромита	2050—2200
Карборунда	Не размягчается при 2240°
Углерода	Твердый при 3600°

Не следует забывать, что огнеупоры зачастую весьма размягчаются при значительно меньшей температуре (т. е. ниже температуры плавления).

В связи со сказанным выше интересны температуры, характерные при некоторых металлургических процессах ($^{\circ}\text{C}$):

Плавка меди	1000—1100
Ретортная плавка цинка	1400—1600
Бesseмерование	1600
Температура у фурм в доменных печах	1900
Электрическая дуга	3600

Классификация огнеупоров. В этом разделе мы наметим классификацию различного рода огнеупоров, после чего более подробно остановимся на главных из них.

I. Кислые огнеупоры

А. Глиноземистые материалы. Их применение обуславливается неплавкостью силиката алюминия. Они должны содержать минимум свободного кремнезема, так как последний снижает температуру плавления этого огнеупора.

Эти материалы бывают трех родов:

- 1) порода в естественном состоянии,
- 2) приготовленная масса (огнеупорная глина),
- 3) обожженный кирпич (огнеупорный кирпич).

Б. Кремнекислые материалы. Содержат в основном SiO_2 и должны содержать минимум металлических окислов и щелочей. Обычно они применяются в следующих формах:

- 1) порода в естественном состоянии,
- 2) приготовленная масса,
- 3) обожженный кирпич,
- 4) электрически сплавленный кварц,
- 5) кварцевый кирпич (динасовый),
- 6) кварц для футеровки металлургических печей (ганистер),
- 7) кварцит.

II. Основные огнеупоры

А. Алюминиевые окислы. Они разделяются на два крупных разряда:

1. Бокситы и бокситовый кирпич.
2. Алунд (электрически сплавленный боксит).

Б. Окислы кальция и магнезия. Обычные виды их получают с помощью калцинированием:

- 1) магнезита для получения MgO ,
- 2) известняка для получения извести,
- 3) доломита для получения смеси извести и MgO .

В. Окислы железа. Применяются главным образом для процессов передела с получением ковкого железа.

III. Нейтральные огнеупоры

Это такие огнеупоры, которые не поддаются разрушительному воздействию ни кислот, ни оснований и применяются для замены основных огнеупоров в случае очень сильного разъедающего воздействия. Иногда огнеупоры, изготовленные из сили-

ката алюминия, относят к группе нейтральных, однако при воздействии основных шлаков они реагируют как кислые вещества.

А. Формы углерода.

1. Графит.
2. Древесный уголь
3. Кокс.

Б. Хромит.

В. Искусственные огнеупоры. Большая часть этих огнеупоров изготавливается в электропечах и применяется в производствах специального назначения. К этому разделу относятся следующие три типичных огнеупора.

1. Карбид циркония.
2. Карбид титана.
3. Карбид кремния.

Г. Металлы. В качестве огнеупоров обычно применяются следующие металлы: Fe, Cu, Mo, Ni, Pt, Os, Ta, Th, Ti, W, V и Zn.

Д. Прочие. В качестве огнеупоров иногда применяются также следующие материалы:

1. Бетон.
2. Тальк.
3. Серпентин.

IV. Более редкие огнеупоры

Ниже дается перечень более редких огнеупоров и их примерные температуры плавления ($^{\circ}\text{C}$):

Be_2O_3	2200	ThO_2	2470
CeO_2	1950	TiO_2	1350
La_2O_3	1840	V_2O_3	2400
Ta_2O_5	1875	ZrO_2	2570

Эти огнеупоры применяются главным образом для изготовления тиглей для экспериментальных работ.

Огнеупоры из огнеупорных глин. Хорошая огнеупорная глина состоит из алюмо-силикатов и небольших количеств других минералов, таких, как кварц, полевой шпат и слюда. Наиболее важным свойством глин является их пластичность или способность поглощать воду, образуя пластичную замазкоподобную массу, которая может легко принимать придаваемую ей форму. Когда влажная глина высыхает, она теряет некоторое количество поглощенной ею воды и образует крепкую, твердую приданную ей форму, отличающуюся достаточной прочностью. Когда затем просушенная глина обжигается путем нагревания примерно до 1300° , поглощенная ею вода и химически связанная вода из силикатов испаряется и остается твердое вещество спекается в твердую, крепкую огнеупорную массу, состоящую в основном из безводного силиката глинозема.

Глины с высокой пластичностью известны под названием жирных глин. Они поглощают воду в количестве около 35%

от их собственного веса. Тошгие глины — непластичны и поглощают всего лишь около 14% воды. Пластичность глинами утрачивается при обжиге.

Производство кирпича из огнеупорных глин характеризуется рядом моментов, общих для всякого производства кирпича из огнеупорного материала. После измельчения и смешивания с водой и шамотом (если это нужно) глине формовкой придается необходимая форма, после чего она просушивается. Сушка обычно осуществляется медленным пропусканием вагонеток, груженных сырым кирпичом, через тоннельную кирпичеобжигательную печь, где наличие горячих газов обеспечивает сушку. Для сушки обычно требуется 24—36 часов. Просушенный кирпич обжигается путем пропускания его через специальную печь. Нагревание и охлаждение должны идти очень медленно. Обычно практикуется постепенное нагревание в течение 3—5 дней, до тех пор пока не будет достигнута температура 1280—1350°. После этого кирпич 2—3 дня держат при этой температуре, после чего 3 дня дается на его остывание.

При обжиге глины она испытывает сжатие, которое выражается обычно в процентах сокращения линейных измерений. Кирпич при формовке изготавливается больших размеров, чем следует, что предусматривает усадку кирпича при его сушке. Из жирных глин получаются более твердые и более прочные кирпичи, чем из тощих глин. Однако усадка зачастую оказывается столь значительной, что в кирпиче образуются трещины и, применяя только жирные глины, оказывается очень трудным получить кирпич хорошей формы. Вследствие этого к глиняной смеси иногда добавляют отошающее вещество. Так называется всякий непластичный материал (обычно получаемый в результате измельчения старого обожженного огнеупорного материала), применяемый для снижения усадки кирпича. В некоторых огнеупорах, в особенности при формовке крупных изделий, 50—64% сырья может состоять из этой зернистой части. Усадка тощих глин составляет около 2%, жирных глин 12%, глин среднего качества 5—6%. Наилучший огнеупорный кирпич должен иметь примерный состав силлиманита $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ или же муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Во всех видах огнеупорного материала, в которых два твердых вещества могут вступить в реакцию и образовать шлак с низкой температурой плавления, размеры частиц должны быть возможно более крупными.

Кирпич из огнеупорной глины широко применяется в строительстве разного типа печей. Это наиболее распространенный тип огнеупора. Иногда огнеупорная глина применяется для изготовления пода печей. Глина нагревается на месте сооружения пода и постепенно просушивается, потом обжигается под действием теплоты печи. Эта процедура дает монолитный огнеупор в отличие от пода из огнеупорного кирпича.

Огнеупорный кирпич укладывается не в густой раствор, как обычный (красный) кирпич. Применяемый раствор должен иметь примерно тот же состав, что и самый кирпич, и должен применяться в ограниченном количестве. Обычно этот раствор изготовляется из огнеупорной глины, песка и воды.

Динасовый кирпич. Динасовый кирпич изготовляется путем обжига измельченного кремнезема с присадкой примерно 2% извести для связи. Сформованный кирпич быстро просушивается и после этого обжигается около 20 дней при температуре 1450—1470°. Хороший динасовый кирпич должен содержать 96—98% свободного SiO_2 , 2% извести и остальное — глинозем.

Динасовый кирпич отличается высокой огнеупорностью, пористостью, твердостью и чрезвычайно трудно поддается резке. По цвету он — желтый и весь покрыт коричневыми пятнами. Кирпич должен укладываться в раствор, состоящий из песка и глины в соотношении 60 : 40.

При кирпичной кладке в печах должна быть предусмотрена возможность теплового расширения кирпича. Для этого обычно через некоторые промежутки в футеровке укладываются деревянные полоски. Когда температура в печи повышается, эти полоски выгорают и дают кирпичу возможность расширяться.

При применении динаса следует помнить, что SiO_2 имеет три кристаллические модификации. При 870° кварц переходит в тридимит, который при 1470° переходит в кристобалит. При переходе кварца в тридимит расширение составляет 13,6%, суммарное же расширение при переходе кварца в кристобалит составляет 16,8%. Хорошо обожженный динасовый кирпич должен состоять почти исключительно из тридимита и кристобалита. Кремнезем плавится при 1700° и размягчается при 1500°. Природный кварц растрескивается при 570° вследствие испарения мелких капель воды, содержащихся в минералах.

Магнезитовый кирпич изготовляется из кальцинированного магнезита и является наиболее распространенным основным огнеупором. Обожженный кирпич отличается шоколадно-коричневым цветом, вызываемым находящимися в нем примесями (окисью железа, способствующей спеканию). Магнезитовый кирпич должен укладываться с очень тонкими швами из раствора льняного масла или же смолы и магнезии (окиси магния).

Магнезитовый кирпич очень восприимчив к внезапным (резким) изменениям температуры и легко раскаляется.

Бокситовые огнеупоры. Боксит представляет собой гидрат окиси алюминия, который после обезвоживания дает Al_2O_3 . Бокситы, применяемые как огнеупоры, обычно имеют форму кирпичей, процесс изготовления которых в основном тот же, что и для изготовления обычного огнеупорного кирпича.

Известь. Обожженная известь почти не представляет ценности как огнеупор в связи с ее сильно выраженной тенденцией

к поглощению воды и CO_2 . Кальцинирование доломита дает смесь CaO и MgO , которая оказывается вполне подходящим огнеупором.

Хромит. Хромит FeCr_2O_4 представляет собой один из лучших нейтральных огнеупоров, но отличается двумя существенными дефектами: 1) он относительно дорог и 2) поглощает штейн или металл с образованием огнеупорной массы, из которой металл не может быть извлечен плавкой. Хромитовые огнеупоры обычно применяются в виде хромитового кирпича.

Углерод. Наиболее огнеупорным материалом из всех известных является графит. Он не становится жидким и сублимация его не начинается при температуре ниже 3600° . Графит может быть получен из естественных месторождений или изготовляется в электропечи. Графит обладает следующими достоинствами:

1) он представляет собой нейтральный огнеупор и противостоит воздействию как кислот, так и оснований; однако легко поддается воздействию окислителей, в особенности при высоких температурах;

2) теплопроводность его сравнительно высокая, что же касается электропроводности, то это единственный обычный электропроводящий огнеупор; это качество делает графит незаменимым в целом ряде электротермических процессов.

Металлы. В известных случаях металлы могут применяться как огнеупоры в комбинации с охлаждающей их водной ванной или струей. Сравнительно низкая температура плавления металлов уравнивается высокой теплопроводностью, которая обеспечивает возможность быстрого перехода теплоты к охлаждающей воде.

Шлаки и огнеупоры. Тип огнеупора, который следует использовать в данной печи, зачастую определяется в зависимости от характера получаемого шлака. Большая часть огнеупоров не поддается вредному воздействию расплавленного металла и штейна, но кислые и основные окислы в шлаках могут вступать в реакцию со стенками печи и ошлаковывать их. В тех случаях, когда шлак кислый, применяется и кислый огнеупор. Для основных шлаков применяется основной огнеупор. Шлаки с высоким содержанием основных компонентов будут быстро вызывать разведение кислого огнеупора, но почти никакого химического воздействия не окажут на основной огнеупор. Подобным же образом кислый шлак будет быстро разрушать основной огнеупор.

Теплопроводность огнеупора. Большей частью огнеупорные материалы оказываются сравнительно плохими проводниками тепла. В тех случаях, когда огнеупор применяется для кладки печей, в которых загруженный материал нагревается изнутри, теплопроводность огнеупора должна быть возможно более низкой в целях сохранения теплоты. Если теплота, сообщаемая загруженному материалу, должна будет передаваться через огнеупорные стенки (как это имеет место, например, в цинковых ретор-

тах), теплопроводность огнеупора должна быть максимально высокой. Однако при учете основных моментов при выборе типа огнеупора (стоимость, температура плавления, химический состав и пр.) обычно огнеупоры с различной теплопроводностью имеют очень мало преимуществ по отношению друг к другу. Асбест, кизельгур и прочие изоляционные материалы в отдельных случаях применяются для изготовления внешнего теплоизоляционного слоя, однако эти материалы не могут подвергаться воздействию очень высоких температур и не рассматриваются как огнеупоры.

3. Сушка и прокаливание (кальцинирование)

Часто руда, концентрат или флюс, присылаемые на плавильный завод, содержат влагу, которая должна быть удалена до того, как материал будет направлен в обработку. Сушилкой в этом случае может служить сама обжиговая или плавильная печь, и сушка, как особая самостоятельная операция, оказывается необходимой лишь в следующих случаях:

1) когда загрузка влажного материала в печь будет значительно снижать эффективность процесса в связи с необходимостью дополнительного тепла, требующегося для испарения воды;

2) когда применяемый технологический процесс требует использования сухого материала; так например, конвертерные флюсы, применяемые при бессемеровании меди, должны быть просушены, так как влага, содержащаяся в конвертерных флюсах, при реакции с жидким штейном приводит к взрывам.

Сушка обычно производится в сушильной или в обжиговой печи, сконструированной таким образом, что влажный материал приходит в соприкосновение с горячим газом или с воздухом. Сушилка должна быть сконструирована так, чтобы все твердые частицы соприкасались с горячими газами. Подвод тепла к сушильной печи необходим с двойной целью:

1) для поднятия температуры жидкой воды, а тем самым для повышения давления ее паров и скорости испарения и

2) для восполнения скрытого теплоиспарения, поглощаемого при парообразовании.

Необходимо также обеспечить вытяжку газа с достаточной быстротой для предупреждения концентрации водяных паров до того состояния, когда начинает конденсироваться жидкая вода.

Следующий пример освещает некоторые факты, связанные с операцией сушки. Необходимо отметить применение при сушке принципа противотока.

Пример. Руда просушивается пропусканием горячих отходящих газов снизу вверх через сушильную печь, сконструированную таким образом, что руда поступает сверху и выгружается у основания. Газы, проходящие вверх через печь, составляют до 10 000 м³/час (при нормальных условиях) и со-

держат 15% водяных паров, остальное — CO_2 , N_2 и O_2 . Сырая руда содержит 13% влаги, которая полностью испаряется. Температура входящих газов 500° , выходящих 100° . При выходе газы на 28% насыщены водяными парами. Барометрическое давление 740 мм.

Требуется определить вес руды, просушенной за сутки (в тоннах).

Решение. Газы, входящие за 24 часа, содержат:

$$10\,000 \times 24 \times 0,15 = 36\,000 \text{ м}^3 \text{ Н}_2\text{О (пар при нормальных условиях).}$$

При 100° давление паров воды 760 мм и парциальное давление H_2O в газах, выходящих из сушилки, $760 \times 0,28$ мм, равно 213 мм.

Объем неконденсируемого газа, входящего в сушилку за 24 часа:

$$10\,000 \times 24 \times 0,85 = 204\,000 \text{ м}^3;$$

в соответствии с законом Дальтона содержание всякого газа в смеси пропорционально его парциальному давлению. Давление под действием неконденсируемых газов, выходящих из сушилки:

$$740 - 213 = 527 \text{ мм.}$$

Объем паров H_2O в газах:

$$204\,000 \cdot \frac{213}{527} = 82\,500 \text{ м}^3.$$

Количество воды, удаляемой из руды:

$$82\,500 - 36\,000 = 46\,500 \text{ м}^3 \text{ Н}_2\text{O},$$

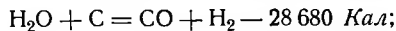
$$46\,500 \cdot \frac{18}{22,4} = 37\,400 \text{ кг Н}_2\text{O}.$$

Количество сырой руды, высушиваемой в течение суток:

$$\frac{37\,400}{0,13} = 288\,000 \text{ кг} = 288 \text{ т.}$$

Температура, поддерживаемая в сушилке, должна быть достаточно высокой для того, чтобы вызвать быстрое испарение, но не настолько, чтобы могли начаться другие реакции, как, например, обжиг сульфидных частиц. Конечно, до тех пор, пока руда будет влажной, ее температура не сможет подняться выше 100° .

Сушка газов. Наиболее существенным применением сушки газа в металлургии является сушка воздуха (дутье) в доменных печах. При температуре зоны плавления печи (около 1600°) вода под действием горячего углерода разлагается

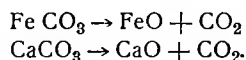


так как эта реакция является сильно эндотермической, она поглощает теплоту и снижает температуру зоны плавления. Это влияние влаги в дутье настолько вредно, что для многих из современных печей применяют только предварительно подогретый воздух.

Применяются два способа для устранения водяных паров из воздуха. Наиболее обычным способом является пропускание влажного воздуха через сушильную среду: серная кислота, хлористый кальций и др. Другим способом является охлаждение

воздуха до такой температуры, что почти все водяные пары конденсируются.

Кальцинирование. Кальцинирование представляет собой разложение карбонатов на металлические окислы и CO_2 в соответствии со следующими реакциями:

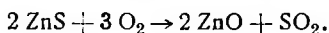


Эти реакции — эндотермические, и карбонаты должны быть нагреты выше известной температуры, для того чтобы могло начаться кальцинирование. Операция кальцинирования подобна операции сушки, с той разницей, что поддерживаемая температура должна быть более высокой и количество используемой теплоты — больше. Кроме того, должны быть приняты меры к тому, чтобы обеспечить удаление CO_2 , во избежание обратной реакции.

Кальцинирование известняка в целях получения гашеной извести называется иногда *гашением*. Термин «кальцинирование» зачастую применяется для обозначения процесса устранения всех летучих компонентов путем нагрева (CO_2 , H_2O , органические вещества и пр.). Этот процесс отличается, однако, от обжига тем, что обжиг обычно связан с некоторым окислением материала.

4. Обжиг и спекание

Обжиг в основном представляет собой окислительный процесс, и в большинстве случаев его первоначальным назначением является окисление сульфидных минералов:



Обработка подобного рода, называемая окислительным обжигом, является наиболее распространенным типом обработки руды. В качестве окисляющего агента при обжиге всегда применяется воздух.

Восстановительный обжиг заключается в нагревании руды или концентрата в восстановительной среде до тех пор, пока не произойдет восстановление. Хлорирующий обжиг применяется с целью перевода определенных металлов в хлориды путем обжига в контакте с Cl_2 , HCl , NaCl или CaOCl_2 . Оба эти типа обжига применяются в отдельных случаях, но большого значения они не имеют. Сульфатизирующий обжиг представляет собой разновидность окислительного обжига.

Физико-химические основы обжига. Практически все минералы в сульфидных рудах являются горючими. Например на руднике Бьютт имеются забой, в которых пожар, начавшийся в высокосульфидных зонах, продолжался в течение ряда лет. По

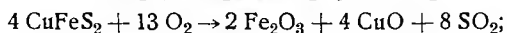
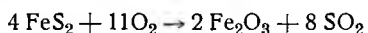
этой причине некоторые полупродукты с высоким содержанием сульфидов (богатые руды и концентраты) зачастую могут быть обожжены за счет своей собственной теплоты.

В ряде других случаев собственной теплоты недостаточно и необходимо введение дополнительного горючего в обжиговую печь для поддержания требуемой температуры.

Обжиг за счет собственной теплоты зависит от трех факторов:

- 1) от типа наличных сульфидов,
- 2) от количественного содержания сульфидных минералов в руде или концентрате,
- 3) от типа применяемой обжиговой печи.

Основной целью большей части обжиговых операций является окисление сульфидных частиц в окислы или сульфаты, необходимые для последующих операций. Окисление должно быть проведено без сплавления шихты. Другим поводом для применения обжига является необходимость удаления некоторых примесей и превращения шихты в пористые спекшиеся куски. Вне зависимости от типа применяемой обжиговой печи сульфидные частицы должны быть подвергнуты воздействию встречного потока воздуха и воспламенены. Когда воздух встречается с нагретыми частицами, они начинают гореть в соответствии со следующими реакциями:



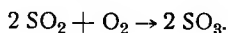
SO_2 уносится потоком воздуха.

Реакции при обжиге начинаются на поверхности частиц и по мере их развития образующиеся окислы принимают вид пористого покрова. Для того чтобы O_2 продолжал реагировать с сульфидами и для того чтобы SO_2 удалялся, газы должны пропускаться через слой окислов, чтобы обеспечить доступ O_2 к внутренней части зерен. Это означает, что по мере того, как слой окислов становится толще, реакция стремится перейти в обратимую, поскольку концентрация O_2 снижается, концентрация же SO_2 повышается. В результате этого устранение серы зачастую оказывается затруднительным. Однако это обстоятельство может иметь и практическое применение, так как в отдельных случаях, как, например, при обжиге медных сульфидов для плавки на штейн, необходим обжиг с частичным удалением серы.

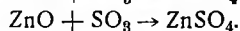
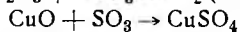
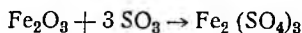
Регулируя скорость пропускания руды через обжиговую печь, оказывается возможным получение продукта с любым содержанием серы. Обжиг, при котором удаляется вся сера, называется обжигом на мертво или же полным обжигом.

Другой важной химической реакцией, происходящей в ряде обжиговых операций, является сульфатизация или образо-

вание металлических сульфатов, а не окислов. Горячие SiO_2 и Fe_2O_3 , всегда имеющиеся в наличии при обжиговых операциях, действуют в качестве катализатора, способствующего реакции:



Некоторое количество SO_2 , образующейся при горении серы, связываясь с O_2 , образует SO_3 . SO_3 в свою очередь вступает в реакцию с металлическими окислами, образуя сульфаты:



Факт образования или необразования сульфатов находится в зависимости: 1) от парциального давления SO_3 в газах обжиговой печи и 2) от температуры, определяющей диссоциацию сульфатов. Всякий данный сульфат образуется лишь тогда, когда парциальное давление SO_3 больше, чем упругость диссоциации сульфата. В табл. 40 и 41 приводятся упругости диссоциации некоторых сульфатов при различных температурах.

Таблица 40

Упругость диссоциации сульфатов ¹

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$		$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$		$\text{CuSO}_4 \rightleftharpoons \text{CuO} + \text{SO}_3$		$(\text{CuO})_2 \cdot \text{SO}_3 \rightleftharpoons 2\text{CuO} + \text{SO}_3$		$\text{ZnSO}_4 \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{SO}_3$	
температура °C	упругость мм	температура °C	упругость мм	температура °C	упругость мм	температура °C	упругость мм	температура °C	упругость мм
553	23	572	28	546	43	600	62	675	5
570	33	621	51	588	55	653	98	690	6
592	45	681	120	615	70	686	123	720	24
614	70	702	180	642	98	705	139	750	61
634	113	720	261	665	130	728	173	775	112
650	149	731	356	700	233	745	209	800	189
660	182	742	480	714	324	775	298	—	—
680	286	748	692	725	460	805	542	—	—
690	401	—	—	731	647	—	—	—	—
699	560	—	—	—	—	—	—	—	—
707	715	—	—	—	—	—	—	—	—

¹ Fulton C. H., Principles of Metallurgy, N. Y., 1910.

Таблица 41

Парциальное давление SO_3 , необходимое для образования некоторых основных сульфатов ¹

Температура °C	Парциальное давление SO_3 , мм			
	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CuSO}_4 \cdot (\text{CuO})_2\text{SO}_3$	$(\text{CuO})_3 \cdot \text{SO}_3$	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{ZnO}$
550	12,0	27	—	—
600	22,5	29	29	—
650	61,5	40	33	—
700	244,0	99	35	1,0
750	—	—	52	8,7
800	—	—	104	28,5

¹ Fulton C. H., Principles of Metallurgy, N. Y., 1910.

Образованию сульфатов способствуют: низкая температура обжига и высокая концентрация SO_3 . Вообще высокая температура обжига будет разлагать сульфаты на окислы и SO_3 .

В отдельных операциях образование сульфатов является желательным, а в других совершенно нежелательным.

Обжиг в многоподовых печах. Многоподовая обжиговая печь имеет форму цилиндра с вертикальными стенками и рядом горизонтальных подов, расположенных один над другим (фиг. 135). Воздух входит снизу и нагревается при соприкосновении с обожженным материалом. Если обжиг требует дополнительного топлива, то для одного или нескольких нижних подов предусматривается дополнительная форсунка. Руда или концентрат поступает сверху и последовательно падает с одного пода на другой до тех пор, пока не выгружается через нижний. При продвижении руды вниз сульфидные частицы обжигаются во время соприкосновения с нагретым воздухом. Часто первый под служит просто для целей сушки.

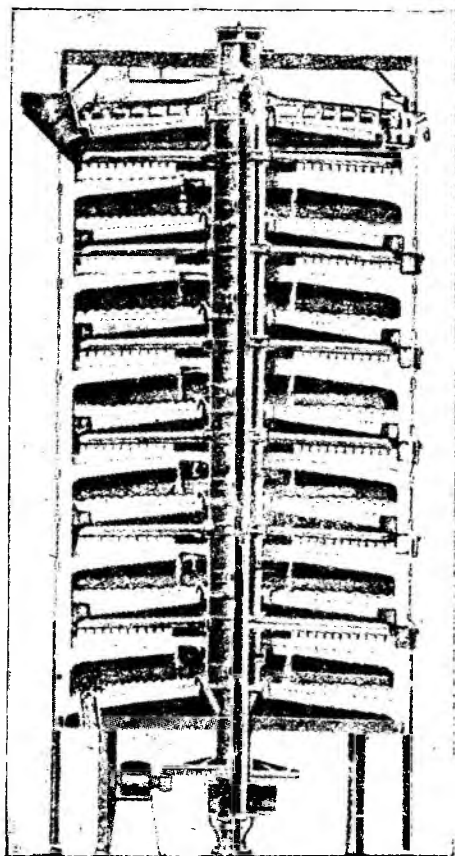
При подовом обжиге только частицы, находящиеся на поверхности, соприкасаются с воздухом. Необходимо перемешивать или перегревать руду на поду в целях ускорения окисления. Это достигается медленным вращением лап с гребками, которые не только перемешивают шихту, но также передвигают ее в направлении к отверстию, через которое материал падает на следующий под.

Многоподовая обжиговая печь содержит целый ряд круглых

горизонтальных подов, поддерживаемых стальным кожухом и вращающимся центральным валом, на котором насажены лапы с гребками. Температура в печи этого типа не должна подниматься настолько, чтобы вызывать сплавление или спекание шихты. Типовая многоподовая печь имеет в диаметре около 8 м и число подов от 6 до 12. Такая печь может обжигать 100—200 т материала в сутки, в зависимости от количества серы, подлежащей удалению. Металлические лапы с гребками в этих печах делаются полыми, чтобы обеспечить возможность воздушного или водяного охлаждения их.

Обжиг во взвешенном состоянии. Давно известно, что большая часть обжига в подовых обжиговых печах происходит в течение короткого интервала, в то время, когда руда падает с одного пода на следующий, так как по мере того, как сульфидные частицы падают в воздухе, вся поверхность их подвергается воздействию кислорода. При этом окисление их происходит чрезвычайно быстро. В тех случаях, когда вся операция обжига протекает при падении частиц в нагретом воздухе, процесс именуется *обжигом во взвешенном состоянии*. Этот процесс имеет к подовому обжигу почти такое же отношение, как сжигание пылевидного угля к сжиганию кускового угля на колосниках, с той лишь разницей, что при подовом обжиге воздух проходит над рудной шихтой, а не через нее.

Обжиг во взвешенном состоянии требует, чтобы руда или концентрат были тонко измельчены и поэтому потери в обжиговой печи, повидимому, всегда значительны. Обжиг по этому методу протекает очень быстро, и установки для обжига во взвешенном состоянии значительно более производительны, чем подовые обжиговые печи того же размера.



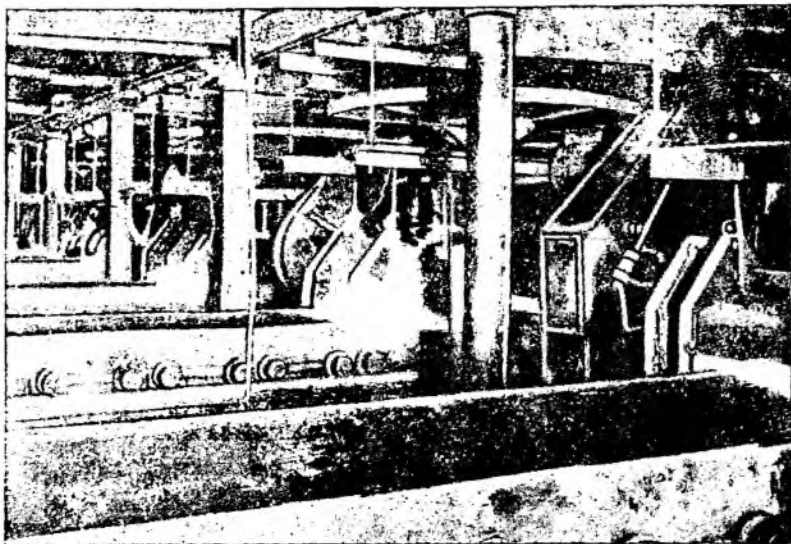
Фиг. 135. Обжиговая многоподовая печь Никольс-Герресгофа

Обжиг с дутьем. В многоподовых обжиговых печах воздух циркулирует под действием естественной тяги и не форсируется при его прохождении через шихту. При обжиге с дутьем шихта, подвергаемая обжигу, не перегребається, и через нее проходит струя воздуха. Более ранние попытки провести обжиг с дутьем оканчивались неудачей, так как реакция оказывалась настолько быстрой, что интенсивное прогревание либо сплавляло сульфиды (штейн), либо вызывало образование жидкого шлака. В обоих случаях сплавленный материал преграждал путь движению воздуха (дутья) и портил всю операцию обжига. Впервые успешно провели обжиг с дутьем Хентингтон и Геберлейн, которые решили эту проблему смешением известного количества известняка с шихтой. При этом затрата теплоты на нагревание с разложением CaCO_3 понижала температуру до такого уровня, что расплавление шихты было предупреждено. В процессе Хентингтона-Геберлейна применялись обжиговые котлы с колосниковыми днищами. Это — метод с периодической загрузкой; в настоящее время он в значительной мере заменен методом Дуайт-Ллойда с непрерывной загрузкой и с нижней тягой, с просасыванием.

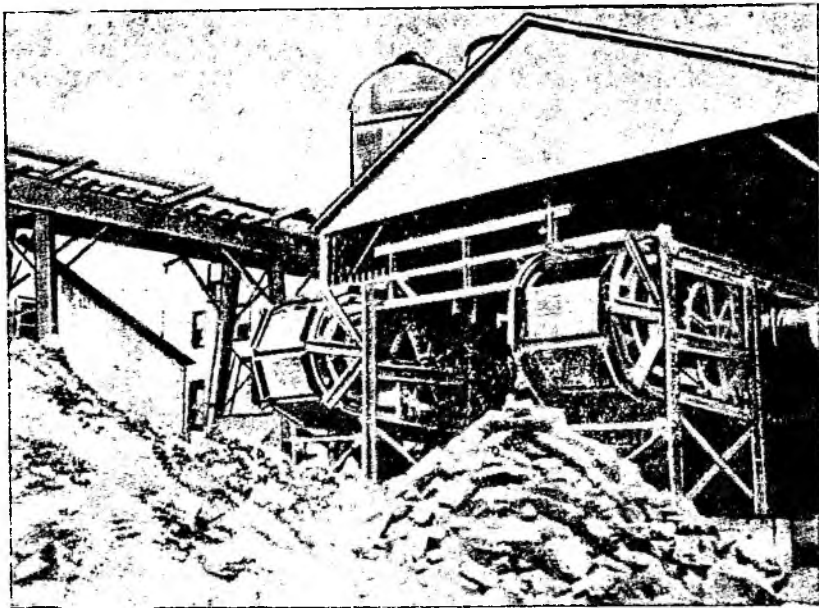
В прямолинейной машине Дуайт-Ллойда (фиг. 136) шихта подвергается смешиванию, смачивается водой и разравнивается на движущихся паллетах с колосниковыми днищами. По мере движения шихты вперед она проходит над всасывающей воздушной камерой и в то же время верхний слой зажигается пламенем от небольшой зажигательной печи. После того как верхний слой сульфидов начнет гореть, реакция продолжается по направлению книзу до тех пор, пока зона горения не опустится сквозь всю шихту.

При обжиге с дутьем температура зоны горения очень высока (около 1000°), в то время как сырая руда или концентрат ниже этого слоя, а также и обожженный продукт над этим слоем относительно холодны. Узкая зона горения постепенно перемещается по всей толщине слоя сверху донизу. Скорость движения паллет регулируется таким образом, что происходит полный обжиг материала до того, как этот материал будет выгружен.

Высокая температура в зоне горения вызывает частичное сплавление шихты, однако очень малая толщина слоя шихты и охлаждающее действие дутья предупреждают чрезмерное разжижение. Агломерационный обжиг вызывает спекание шихты. Сплавление со следующим за ним быстрым охлаждением дутья превращает шихту в пористый, ячеистый синтер (агломерат). В подовой обжигательной печи вся шихта подвергается спеканию до тех пор, пока она находится в печи, на машинах же Дуайт-Ллойда лишь небольшая зона руды спекается в каждый данный отрезок времени. Конструкция печи Дуайт-Ллойда обеспечивает возможность спекания и разгрузки продукта спекания. Однако, если бы спекание в какой-то мере имело место в



а



б

Фиг. 136. Спекательная машина Дуайт-Ллойда:

а — шихта на ленте проходит под зажигательную печь; б — разгрузочный конец машины

подовой печи, то материал прилипал бы к подам и к гребкам и серьезно снижал бы эффективность обжиговых операций.

Спекание. В процессе Дуайт-Ллойда происходит обжиг со спеканием, и термин «спекание» применяется ко всякому подовому процессу, в результате которого происходит агломерация тонких частиц. Спекание не обязательно должно быть одновременно и обжигом. Мелкая окисленная железная руда, например, может быть смешана с углем и агломерирована на машине Дуайт-Ллойда. Стандартная машина Дуайт-Ллойда имеет следующие размеры: ширина 1,06 м, длина 6,7 м. Производительность ее составляет 100—160 т/сутки.

Обжиг в других целях. Кроме основного назначения обжига, т. е. превращения сульфидов металлов в окислы или сульфаты, которые могут поддаваться последующей химической обработке, обжиг может преследовать одну или более из следующих целей:

1) устранение примесей путем улетучивания определенных окислов, как то SO_2 , SO_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , TeO_2 , SeO_2 ;

2) образование хлоридов путем обжига в контакте с каким-либо хлорирующим веществом;

3) образование сульфатов регулированием подачи воздуха и температурного режима при окислительном обжиге;

4) восстановление некоторых окислов металла путем нагревания в контакте с углем или иными восстановителями (восстановительная плавка); обжиг зачастую применяется для превращения немагнитных соединений в магнитные перед магнитным обогащением; восстановительным обжигом, например, немагнитный Fe_2O_3 может быть превращен в магнитный Fe_3O_4 ;

5) изменение физического состояния материала (спекание).

Продукты обжига. Ячеистый, пористый эка, получаемый при агломерационном обжиге, называется с и н т е р о м (агломератом), мелкий же порошкообразный продукт от обжига в подовой печи или от обжига во взвешенном состоянии называется о г а р к о м. В связи с тем, что в современных установках производится обжиг большого количества мелкого флотационного концентрата, в настоящее время наблюдается стремление к тому, чтобы:

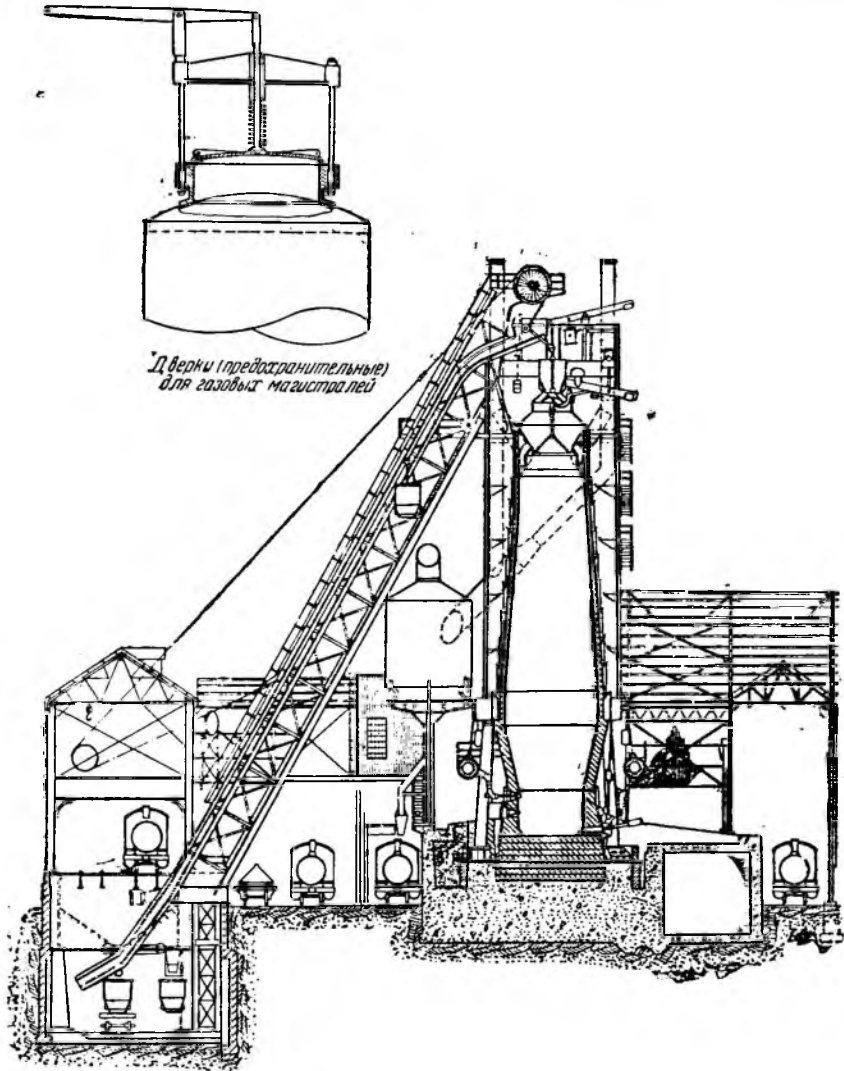
1) агломерационным обжигом или спеканием готовить шихту для плавки в шахтной печи и 2) обжигом в подовой печи или обжигом во взвешенном состоянии готовить шихту к выщелачиванию и плавке в отражательной печи.

Обжиг руд и концентратов с высоким содержанием сульфидов часто производится в две стадии. Первичный обжиг осуществляется очень быстро и обеспечивает удаление основной массы серы. Вторичный обжиг дает готовый огарок или синтер. При двукратном пропускании материала через машины Дуайт-Ллойда первичный агломерат для вторичного пропускания его через машину должен быть подвергнут дроблению¹.

¹ Об обжиге сульфидных руд см. книгу проф.-докт. Смирнова В. И., Окислительный обжиг медных руд и концентратов, Свердловск, 1938. Ред.

5. Плавка

Восстановительная плавка железных руд. Доменная печь (фиг. 137 и 138) состоит из трех основных частей: из горна,

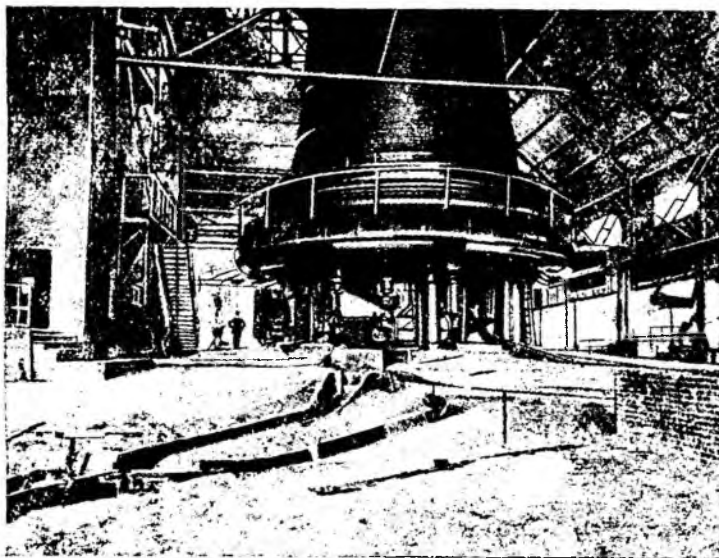


Фиг. 137. Современная доменная печь (разрез)

заплечиков и шахты. Сечение печи круглое. Диаметр шахты в направлении сверху вниз несколько увеличивается, чтобы сделать спуск твердой шихты более легким и предупредить

дить возможность ее заедания. Заплевичики представляют собой зону плавки с наивысшей температурой в печи. Здесь происходит плавление восстановленного железа и образование жидкого шлака. Заплевичики имеют уклон кверху, что вызывается тремя причинами:

1) уклон дает возможность частичного расширения горячих газов, получающихся от сгорания у фурм, с последующим охлаждением; это ведет к задержке большого количества тепла в зоне плавки, где это тепло наиболее нужно;



Фиг. 138. Нижняя часть доменной печи. От печи идут желоба, по которым горячий металл течет в специальные вагонетки

2) сужение от верхней части заплевичиков до верхней части горна делается с учетом сокращения в объеме материала, наблюдающегося при расплавлении пористой твердой шихты;

3) наклонные стенки заплевичиков воспринимают действие веса части шихты, так что общий вес не ложится целиком на горно.

Последнее соображение является наиболее существенным из всех указанных, и во всех доменных печах заплевичики делаются подобным образом. В печах современного типа уклон стенок в заплевичиках значительно круче, чем в печах более старого типа, а в отдельных случаях печи могут иметь заплевичики с отвесными стенками. Подобные конструктивные изменения оказались возможными в результате лучшего распределения дутья и применения при этом более высоких давлений, так как давление дутья частично воспринимает на себя вес шихты.

Существенное значение имеют следующие конструктивные особенности:

1. Шахта опирается на стойки, не связанные с заплечиками и горном. В силу этого не вся тяжесть печи ложится полностью на горн, что делает возможным удаление горна и заплечиков в целях их ремонта или замены.

2. Фурмы расположены таким образом, что дутье поступает в нижнюю часть заплечиков.

3. Фурмы расположены таким образом, что прямо присоединяются через вспомогательные трубы к общей трубе, проходящей вокруг всей печи и распределяющей дутье по фурмам.

4. Фурмы снабжены пустотелыми металлическими охлаждаемыми плитами, внутри которых поддерживается постоянная циркуляция воды с целью охлаждения стен печи и предотвращения возможного расплавления огнеупорного кирпича и прогорания фурм.

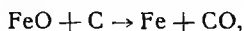
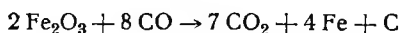
5. Шихта загружается сверху (как и во всех шахтных печах) при помощи так называемых двойных конусов; шихта может вводиться в печь без выпуска из печи газов.

6. Внутренняя часть печи выложена высокосортным огнеупорным кирпичом.

Высота средней доменной печи 27 м, диаметр наибольшей ее части 7 м. Суточная производительность составляет около 1000 т чугуна. Работа печи должна быть непрерывной, и после задувки печь должна работать день и ночь до тех пор, пока футеровка не износится и не потребует замены. Период времени между сменной футеровок называется *кампанией*. Обычная продолжительность непрерывной работы средней домны составляет три года, причем за это время печь может дать 1 млн. т чушкового чугуна и переработать около 3,5 млн. т шихты.

Шихта доменной печи состоит из руды, флюсов и кокса, смешиваемых в соответственной пропорции и загружаемых через верх печи. Дутье подается через фурмы, расположенные в нижней части печи. По мере движения шихты вниз кокс у фурм сгорает в СО, и восходящие газы, богатые СО, главным образом и восстанавливают металл. Повидимому, большая часть кокса остается неизменной до тех пор, пока не достигает фурм. Как раз над фурмами расположена *зона плавления*, являющаяся наиболее горячей частью печи. Именно здесь и происходит превращение шихты в жидкое состояние. Ниже фурм расположен горн, в котором жидкий продукт плавки собирается и из которого он выпускается через определенные промежутки времени.

Шихта состоит почти исключительно из окислов (силикаты и прочие соли могут быть рассматриваемы как соединения кислых и основных окислов, что нами уже отмечалось). Углерод и СО восстанавливают окислы металла. Таким образом в домнах протекают следующие реакции:



и восстановление совершенно заканчивается, прежде чем шихта достигает зоны плавления, причем железо остается в виде твердого, губчатого, металлического железа. В зоне плавления и восстановленный металл и невосстановленные окислы переходят в жидкое состояние. Назначение добавок флюса к шихте — образование плавкого шлака с невосстановленными окислами (примеси или пустая порода) в руде или концентрате.

Поскольку пустой породой является по большей части SiO_2 , основным флюсом служит CaCO_3 , при этом получается CaO , прежде чем флюс достигнет зоны плавления. В дальнейшем мы более подробно остановимся на вопросе о шлаке, однако в данный момент мы должны лишь напомнить о том, что шлаки плавятся легче и скорее, чем чистые кислые или основные окислы. Решающим принципом при всех пиromеталлургических операциях, связанных с плавкой, является то, что восстановленные элементы переходят в металл; окисленные элементы переходят в шлак или образуют шлак, если его прежде не было. Это означает, что обе жидкие фазы, образующиеся при восстановительной плавке, — расплавленный металл и шлак — расслаиваются.

В домнах шихта содержит окислы железа (рудные минералы) SiO_2 , P_2O_5 , Al_2O_3 , MnO , MgO (примеси в руде и коксовая зола) и CaO (из известкового флюса). При режиме, имеющем место в домнах, окислы железа полностью восстанавливаются, так же как и $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{MnO}$ и SiO_2 , восстанавливаются частично, но Al_2O_3 , CaO и MgO остаются неизменными. В соответствии с этим чушковый чугун содержит железо, фосфор, марганец и кремний (не кремнезем) вместе с углеродом, растворенным из кокса. Шлак содержит CaO , MgO , MnO , Al_2O_3 , SiO_2 , причем CaO и SiO_2 содержатся в значительных количествах, и шлак из домны в основном представляет собой расплавленный силикат кальция, в котором растворены MnO , MgO и Al_2O_3 .

Функции доменной печи двоякие:

1) восстановление окислов металла, подлежащего извлечению и

2) плавка всей шихты с целью разделения на металл и шлак.

Удельный вес расплавленного железа настолько превосходит удельный вес шлака, что эти две несмешивающиеся жидкости легко разделяются в горне печи.

Металл, полученный при восстановительной плавке, никогда не бывает чистым, и для удаления примесей возникает необходимость в рафинировании чугуна. Будет ли окисел восстановлен или нет, это зависит от химического сродства соответственного

металла к кислороду, а также от количества наличного окисла и от степени восстановительной атмосферы печи.

Восстановительная плавка свинцовых руд. Печи для выплавки свинца меньше, чем домны и обычно делаются не круглого, а прямоугольного сечения. Фурмы у них ¹ отсутствуют по торцам и расположены вдоль ее длинных сторон. Высота свинцовой печи среднего размера 4,5 м (от летки до загрузочной площадки), длина 3—5,5 м, ширина 1 м, производительность печи 150—250 т шихты в сутки.

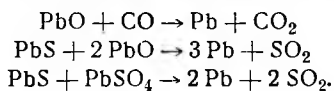
Нижняя часть печи (аналогичная заплечикам) или зона плавки свинцовых печей обычно изготавливается из пустотелых металлических кессонов вместо огнеупорных кирпичей. По этим кессонам пропускается вода с целью охлаждения, почему такие печи и называются ватержакетами. Из огнеупорного кирпича делается футеровка шахты печи. Шахта имеет небольшой уклон, расширяясь кверху, так как верх печи представляет собой наиболее широкую ее часть — в этом отличие ватержакетов от доменных печей, у которых максимальное сечение в верхней части заплечиков. Фурмы расположены в нижней части кессонов.

Свинцовые ватержакеты работают при более низкой температуре, чем домны и дают более слабую восстановительную атмосферу. Дутье для домен практически всегда подается предварительно подогретым, а в ватержакеты для выплавки свинца и других цветных металлов дутье подается холодным.

В домнах чугун и шлак выпускаются прямо из леток, а свинцовые ватержакеты обычно имеют сифонные устройства, через которые расплавленный свинец выпускается из горна. Шлак из свинцовых ватержакетов удаляется через летку, часто его пропускают через один-два передних горна или отстойника, что обеспечивает возможность отделения увлекаемого шлаком металла или штейна. Имеются следующие три фактора, определяющие эффективность разделения расплавленных продуктов, получаемых из ватержакета:

- 1) удельные веса жидкостей;
- 2) время (продолжительность отстаивания);
- 3) вязкость шлака.

Шихта для свинцового ватержакета состоит из агломерата, флюса и кокса. Агломерат содержит свинец в виде окислов и силикатов, а некоторое количество в виде сульфидов и сульфатов. Восстановление окислов происходит в верхней части печи; шлак образуется в зоне плавки, и два расплавленных продукта собираются в горне. Приводим некоторые характерные реакции:



¹ В случае печей прямоугольного сечения.

Другие легко восстанавливающиеся металлы (медь, сурьма, мышьяк, висмут, олово и пр.) выплавляются вместе со свинцом. Все железо, кальций, магний и другие металлы остаются окисленными и, соединяясь с кремнеземом, образуют шлак, который в основном представляет собой силикат кальция и железа с содержанием некоторого количества Al_2O_3 и других растворенных окислов. Если в шихте содержится цинк, он остается окисленным и уходит в шлак.

Восстановительная плавка меди. Прямая выплавка металлической меди из окисленных медных руд уже потеряла свое значение в США главным образом по двум причинам:

1) запасы качественных окисленных руд фактически исчерпаны, и плавка на штейн в значительно большей степени подходит для плавки сульфидных руд;

2) черновая медь, полученная в результате восстановительной плавки, представляет собой весьма загрязненный продукт и требует рафинирования.

Ватержакеты, применяемые для восстановительной плавки медных руд, подобны шахтным печам для выплавки свинца.

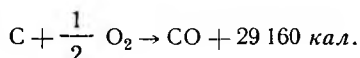
Шахтная печь. Практически все восстановительные плавки производятся в шахтных печах, в то время как плавка на штейн может производиться или в отражательных, или в шахтных печах. Мы суммируем некоторые характерные особенности шахтных печей и затем сравним их с отражательными печами.

1. Шахтная печь требует применения пористого горючего, которое допускало бы циркуляцию газов, поднимающихся из зоны плавления, но которое было бы достаточно крепким, чтобы воспринять тяжесть шихты. Горючее должно гореть без пламени. Кокс и древесный уголь — единственные виды горючего, обладающие подобной характеристикой и практически применимые для шахтных печей. В Америке применяется почти только кокс, так как древесный уголь стоит дороже и обладает меньшей механической крепостью. Производились некоторые попытки использовать такие виды топлива, как пылевидный уголь или нефть, подавая их через фурмы; однако сколько-нибудь широкого применения этот способ не получил.

2. Руда и флюсы, загружаемые в шахтную печь, должны иметь форму достаточно больших кусков и не должны содержать более допустимого процента мелочи. Мелкое топливо, вне зависимости от его качества, не может быть применено, так как подобный материал имеет склонность забивать свободные проходы и затрудняет движение газа, а также потому, что в этом случае чрезмерно велики потери в форме пыли. Крупный пористый синтер, получаемый на машине Дуайт-Ллойда, представляет собой превосходный материал для ватержакета; порош-

кообразные огарки от обжига не являются пригодными для этой цели.

3. При шахтной плавке большая часть кокса не окисляется до тех пор, пока не достигает фурм, где сгорает по следующей реакции:



Теплота этой реакции поглощается газами CO и N₂ и передается твердому материалу шихты, почти доводя ее до оплавления. Затем CO проходит через шихту и восстанавливает окислы металлов. Обычно принято думать, что весь кислород, поступающий через фурмы, соединяется с углеродом и образует CO, и если известно количество дутья, подаваемого в единицу времени, возможно подсчитать вес углерода, сгоревшего у фурм за это время.

Каждая плавка в шахтной печи имеет свою «критическую температуру», выше которой все время должна поддерживаться температура в зоне плавления до тех пор, пока жидкий продукт не стечет в горн и не будет должным образом выпущен. Обычно критическая температура — это та наиболее низкая температура, при которой шлак течет свободно, поскольку температура плавления шлака обычно более высока, чем температура плавления металла или штейна. Предположим, например, что в домне необходимо производить выпуск чугуна и шлака при температуре 1500° и что температура газов, образовавшихся при сгорании углерода у фурм, достигла 2000°. Очевидно тепло, содержащееся в газах, имеющих температуру выше 1500°, будет достаточным для выполнения собственно плавки, так как если бы температура этих газов была равной 1500° или меньше, то они не могли бы отдать такое количество тепла, чтобы поднять температуру твердого или жидкого материала до 1500°.

Количество калорий тепла в печных газах, рассчитанное на основе критической температуры, представляет собой меру способности печи проплавлять шихту. Если бы температура газов при сгорании у фурм была всего лишь, допустим, 1400°, то никакой плавки не произошло бы, как бы долго ни происходил процесс плавки и сколько бы горючего ни было сожжено. Мы просто осуществляли бы циркуляцию большого количества горячего газа через полутвердую шихту.

Поскольку при плавке в шахтной печи важны лишь последние несколько сот градусов, легко понять, почему принимаются все меры к поддержанию равномерно высокой температуры в зоне плавления, в особенности при плавке чугуна. Предварительное подогревание дутья может поднять температуру в зоне плавления всего лишь примерно на 500°, однако, поскольку повышение происходит выше критической температуры, это может удвоить проплав шихты.

Вся теплота, необходимая для нагревания инертного азота воздуха до критической температуры, теряется, поскольку это касается зоны плавления, что указывает на выгоду употребления дутья, обогащенного кислородом; это, однако, в настоящее время не практикуется, так как стоимость кислорода крайне высока.

4. В шахтных печах использован принцип противопоточного движения, причем холодная шихта движется в направлении, противоположном направлению движения горячего газа. Как следствие, газы, выходящие из верхней части печи, оказываются относительно холодными, потому что большая часть их тепла была поглощена двигающейся вниз шихтой.

Плавка на штейн. В металлургии меди и никеля стандартным методом является плавка на штейн, вместо восстановительной плавки.

Шихта для загрузки в печь при плавке меди на штейн обычно состоит из медного огарка с достаточным количеством флюса для ошлакования пустой породы. В огарке содержатся медь, железо, пустая порода и некоторое количество серы, так как не вся сера удаляется при обжиге.

Медь, больше чем какой-либо иной из металлов, имеет химическое сродство с серой, и после расплавления шихты вся медь соединяется с серой, образуя Cu_2S . Некоторая часть избыточной серы окисляется до SO_2 и удаляется в виде газа. Другая же часть, соединяясь с железом, образует FeS .

Два этих сульфида Cu_2S и FeS взаиморастворимы в жидком состоянии, и этот раствор сульфидов называется **штейном**. В то же время части железа (FeO), извести, кремнезема, глинозема и пр., соединяясь, образуют жидкий шлак, который не смешивается со штейном. Шлак и штейн образуют два жидких слоя и выпускаются из печи таким же образом, как выпускается шлак и металл при восстановительной плавке.

Плавка на штейн представляет собой наиболее простую операцию, так как все материалы, участвующие в реакциях, присутствуют в шихте. После того как шихта переходит из твердого состояния в жидкое, ее компоненты, взаимно вступая в реакцию, образуют штейн и шлак. В данном случае нет необходимости в восстановительном воздействии углерода или CO , и горючее, применяемое в печах, производящих плавку на штейн, оказывается необходимым лишь для образования тепла в достаточном количестве для расплавления шихты.

К а ч е с т в о ш т е й н а (содержание меди) и вес получаемого штейна на 1 т шихты, выраженный в процентах, определяются исключительно содержанием серы в шихте, что в свою очередь зависит от применения предварительного обжига. Для иллюстрации этого положения приведем следующий пример.

$$\text{Вес штейна: } 26,5 \text{ кг на } 100 \text{ кг огарка, или: } 26,5 \cdot \frac{1000}{100} = 265 \text{ кг/т огарка.}$$

Содержание меди в штейне:

$$\frac{8}{26,5} \cdot 100 = 30,2\% \text{ Cu.}$$

Отражательная печь. Этот тип печи наиболее распространен в пирометаллургии. Отражательные печи бывают различных видов и размеров и применяются для плавки и рафинирования цветных металлов и для получения мартеновской стали.

Наиболее крупными из отражательных печей являются печи для плавки меди на штейн (фиг. 139). Эта печь состоит из длин-



Фиг. 139. Внутренний вид отражательной печи для плавки меди на штейн

ного пода или ванны с монолитной огнеупорной лещадью, выложенной из огнеупорного кирпича, и из свода, также сложенного из огнеупорного кирпича. На одном конце печи помещаются форсунки, работающие на длиннопламенном топливе. Во время работы печи пламя заполняет все пространство над ванной. Шихта, загруженная в печь, нагревается исключительно под действием излучения пламени, сам же факел пламени должен быть отрегулирован таким образом, чтобы он не ударял непосредственно в шихту или же в огнеупорный кирпич (торцы, боковые стены и свод). Если пламя — окислительное, то может происходить некоторое окисление шихты, обычно же химическое взаимодействие между газами пламени и шихтой бывает незначительным. Шихта должна содержать в себе все компоненты, необходимые для реакции. Таким образом, например,

при восстановительной плавке олова в отражательной печи нагревание осуществляется отраженным пламенем, но к шихте должен быть примешан мелкий антрацит, необходимый для восстановления SnO_2 .

Горючее для отражательных печей применяется длиннопламенное. В отражательных печах ранней конструкции имеются колосниковые топки для сжигания кускового угля или дров. Пламя омывает поры и идет дальше над ванной, увлекаемое естественной тягой. Такие печи сооружались короткими вследствие сравнительно небольшой длины пламени. Современные печи работают на нефти, дающей возможность вдувать пламя в печь при помощи форсунок, установленных в торцевом конце печи. Основными видами топлива для отражательных печей служат натуральные и искусственные газы, нефть и пылевидный уголь.

Сравним некоторые характерные черты отражательных и шахтных печей.

1. Загрузка отражательной печи производится через отверстие в своде или в боковых стенках, и как только шихта попадает на под, горящие газы пламени ее уже не касаются. Это значит, что мелкий материал, такой как огарок, может успешно переплавляться в отражательной печи. Плавка меди на штейн первоначально производилась в шахтных печах, однако наличие значительного количества мелочи в шихте привело к замене плавки в шахтных печах плавкой в отражательных печах¹.

Зачастую желательно бывает вводить в плавильную печь жидкий материал (шлак от рафинировки и пр.). Это легко может быть достигнуто в отражательной печи, в шахтную же печь загружать жидкий материал затруднительно. В ряде рафинировочных операций большое количество материала поступает в печь в жидком состоянии, а отражательная печь хорошо приспособлена для плавки как жидкой, так и твердой шихты.

2. Горючее для отражательной печи должно давать длинное пламя в противоположность коксовому топливу шахтной печи, дающему короткое пламя.

3. Зона плавления отражательной печи захватывает практически всю печь, и в соответствии с этим газы от сгорания поступают в вытяжные окна при очень высокой температуре. Теплоотдача газов в отражательной печи составляет всего лишь 10—15%. В шахтной печи она значительно выше (30—50%), так как холодная шихта движется навстречу восходящим газам из зоны плавления. Большинство отражательных печей снабжено специальным оборудованием для использования уносимого газами тепла, как-то: регенераторами или паровыми котлами, работающими на отходящих газах.

¹ Широкий переход на отражательную плавку преимущественно вызван флотацией и, как следствие этого, переходом на плавку флотационных концентратов. *Прим. ред.*

Плавка на штейн в шахтной печи. Плавка на штейн может проводиться как в шахтной печи, так и в отражательной при том условии, что физическое состояние шихты является подходящим. Первоначально весь медный штейн производился в шахтных печах, шахтные печи и до сих пор применяются для плавки на медноникелевые штейны.

Эти печи сходны с шахтными печами для выплавки свинца, и эксплуатация их происходит таким же образом с той лишь разницей, что кокс применяется только для получения тепла и расплавления шихты. Здесь наблюдается лишь незначительное окислительное воздействие на шихту или оно вовсе не имеет места. Атмосфера в печи нейтральная или окислительная, т. е. не восстановительная, как в шахтных печах для плавки свинца и чугуна.

Особый вид плавки на штейн известен под названием «пиритной плавки». Этот вид плавки применяется для медных руд, хотя в настоящее время этому способу уже не придается особенно большого значения. Пиритная плавка применяется для плавки богатой пиритной руды с небольшим содержанием медных минералов. Шихта состоит из сульфидных минералов и кремнистого флюса, никакого дополнительного горючего не применяют. Плавка производится в шахтных печах. Тепло, развивающееся в результате сгорания FeS_2 в FeO и SO_2 , и последующее соединение FeO и SiO_2 с образованием шлака, обеспечивает необходимую температуру в печи. Медные сульфиды вместе с некоторым количеством железных сульфидов образуют штейн. При полупиритной плавке кроме пирита в печь добавляется кокс. Пиритная плавка иногда называется окислительной, так как пирит окисляется под действием кислорода воздуха. Такое наименование, однако, способно внести путаницу в понятия, так как металл, подлежащий извлечению (медь), не окисляется, а фактически восстанавливается из его соединений. В пиритной плавке, однако, печные газы являются сильно окислительными, а не восстановительными, как это имеет место в шахтных печах для плавки свинца и чугуна.

6. Шлаки

Шлаки могут быть ориентировочно подразделены на две группы — плавильные шлаки и оборотные шлаки. К первой группе относятся шлаки, получаемые в результате плавки в шахтных или в отражательных печах. Эти шлаки неизменно представляют собой силикаты и являются отвальным продуктом. В отдельных случаях усовершенствование техники плавки сделало возможным производить рентабельную плавку шлаков, которые одно время рассматривались, как не представляющие ценности. Иногда оказывается возможным обработкой свинцовых шлаков добиться извлечения из них цинка, кроме того, шлак

может быть использован в качестве дорожно-строительного материала, в качестве сырья для производства портланд-цемента и шлаковой стеклянной ваты. В огромном же большинстве случаев эти шлаки обычно направляются в отвал.

Оборотными шлаками являются конвертерные шлаки и шлаки рафинировочных печей. Обратные шлаки всегда подвергаются дополнительной переработке в целях извлечения содержащихся в них металлов. Помимо силикатов, эти шлаки могут содержать в себе значительные количества других солей.

Термином «шлак» (если при этом не будет какого-либо пояснительного примечания) мы будем обозначать плавильный шлак.

Свойства шлаков. Хорошие шлаки должны отличаться следующими свойствами.

1. Необходимой температурой плавления. Шлак должен быть достаточно плавким, чтобы полностью расплавляться в печи, однако не настолько плавким, чтобы вытекать, прежде чем шихта будет достаточно прогрета.

2. Достаточно малым удельным весом. Шлаки должны обладать малым удельным весом, чтобы они могли легко и полно отделяться от расплавленного металла или штейна. Средний удельный вес шлаков примерно 3,0. Для магниевых шлаков он может быть равным даже 2,0, а для шлаков свинцовых шахтных печей он может быть равным 3,6.

3. Небольшой вязкостью. Шлак должен быть не вязким по той же причине, по какой он не должен иметь большой удельный вес, т. е. чтобы обеспечить быструю сегрегацию расплавленных продуктов в печи. Помимо того, вязкий шлак увлекает с собой частицы металла или штейна, такой шлак с трудом вытекает и его выпуск затрудняется.

4. Низкой способностью растворять металлы и штейны. Расплавленный шлак не должен растворять в себе прочие продукты плавки. Большая часть силикатных плавней не обладает сколько-нибудь значительной растворяющей способностью в отношении восстанавливаемых металлов или сульфидов, и потери металла в шлаке обычно происходят вследствие механического увлечения частиц шлаком или вследствие несовершенного восстановления окислов металлов, которые растворяются в шлаке.

Классификация шлаков

I. Кислые шлаки

А. Железистые, получаемые при плавке и бессемеровании цветных металлов

Б. Шлаки, получаемые в доменных печах

II. Основные шлаки рафинировочные

А. Бораты

Б. Глетовые шлаки

В. Фосфаты

Г. Фториды

Д. Аллюминаты

Силикаты классифицируются химиками и минералогами как соли двух кислот — ортокремневой $H_4SiO_4(2H_2O \cdot SiO_2)$ и метакремневой $H_2SiO_3(H_2O \cdot SiO_2)$. Кроме этих имеются еще две кислоты: H_6SiO_5 и $H_8SiO_3O_{10}$; однако соли их настолько редки, что эти кислоты не имеют даже названий.

Расплавленные шлаки представляют собой продукт плавки одной или большего количества солей, образующихся в результате замещения водорода в этих кислотах металлами.

Металлургическая классификация кислых шлаков основывается на степени их силицирования или степени кислотности, что определяется весовым отношением кислорода кислоты к весу кислорода в основных компонентах; так, например, шлак $CaFeSiO_4$ (CaO, FeO, SiO_2) содержит две части кислорода в кислоте (SiO_2) и две части кислорода в основаниях (CaO, FeO).

Соответственно

$$\frac{\text{кислород в кислотах}}{\text{кислород в основаниях}} = \frac{2}{2} = 1,$$

таким образом степень (индекс) кислотности данного шлака равна 1.

Шлак, степень кислотности которого менее 1, является субсиликатным; моносилкат имеет степень кислотности, равную 1; бисилкат — 2; трисилкат — 3 и т. д. (табл. 42):

Таблица 42

Классификация силикатов

Степень кислотности	Металлургическое наименование	Химическое или минерало-химическое наименование	Характерные примеры; степень кислотности в скобках
< 1	Субсиликат	—	$\left\{ \begin{array}{l} 4 CaO \cdot SiO_2 (1/2) \\ 4 FeO \cdot SiO_2 (1/2) \\ 3 FeO \cdot SiO_2 (2/3) \end{array} \right.$
1	Моносилкат	Ортосилкат	$\left\{ \begin{array}{l} 2 CaO \cdot SiO_2 (1) \\ 2 FeO \cdot SiO_2 (1) \end{array} \right.$
1,5	Сесквисилкат (полуторасилкат)	—	$\left\{ \begin{array}{l} 4 CaO \cdot 3SiO_2 (1,5) \\ 4 FeO \cdot 3SiO_2 (1,5) \end{array} \right.$
2	Бисилкат	Метасилкат	$\left\{ \begin{array}{l} CaO \cdot SiO_2 (2) \\ FeO \cdot SiO_2 (2) \end{array} \right.$
3	Трисилкат ¹	—	$\left\{ \begin{array}{l} 2 CaO \cdot 3SiO_2 (3) \\ 2 FeO \cdot 3SiO_2 (3) \end{array} \right.$

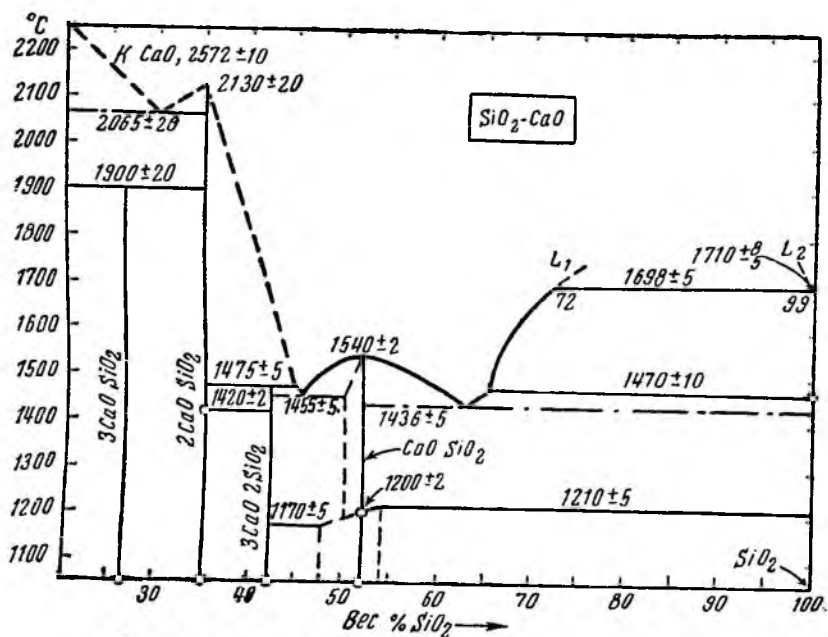
¹ Образуется лишь в бессемеровском конвертере.

Степень кислотности шлака не всегда соответствует цифрам, приведенным выше. Так шлак со степенью 1,3 будет промежуточным.

Содержание кремнезема может изменяться при неизменности степени кислотности, как это видно из следующих шлаков, степень кислотности которых равна 1.

Состав шлака	% SiO ₂
2 CaO SiO ₂	34,9
2 FeO SiO ₂	29,4
2 BaO SiO ₂	16,4

Температура плавления шлаков. Все окислы и силикаты, обнаруживаемые в шлаках, в расплавленном состоянии являются взаиморастворимыми. Шлаки подобны сплавам в том отношении,



Фиг. 140. Диаграмма состояния системы SiO₂-CaO

что они не имеют определенных точек плавления, а затвердевают или плавятся в пределах определенного температурного интервала. В соответствии с этим температура плавления шлака может быть найдена из кривой «температура-состав» или из диаграммы состояния его компонентов.

При затвердевании шлаки образуют твердые растворы, механические смеси и аморфную твердую массу, или стекло. Большая часть шлаков затвердевает в виде стекла, в особенности при

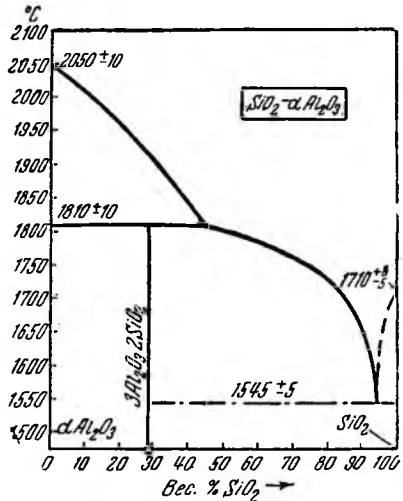
быстром остывании. Однако при отделении кристаллов от шлака они оказываются всегда определенными, хорошо распознаваемыми силикатными минералами. Состав твердого шлака не представляет большого интереса с точки зрения металлурга, так как большая часть операций в металлургических печах производится таким образом, что шлак выпускается в расплавленном состоянии и обычно направляется в отвал.

Линия или поверхность ликвидуса является основным моментом, который в первую очередь должен учитываться в диаграммах состояния шлаков, и температура плавления каждого данного шлака определяется как температура, при которой шлак становится совершенно жидким, что обозначено на диаграмме точкой пересечения ординаты состава с линией ликвидуса.

В качестве иллюстрации приведем несколько типичных диаграмм состояния шлака, а именно: CaO-SiO_2 ; $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (фиг. 140, 141, 142). Следует отметить, что температура плавления должным образом выбранного шлака может быть значительно ниже, чем температуры плавления компонентов — окислов. Это и является основной причиной введения флюсов в шихту плавильных печей.

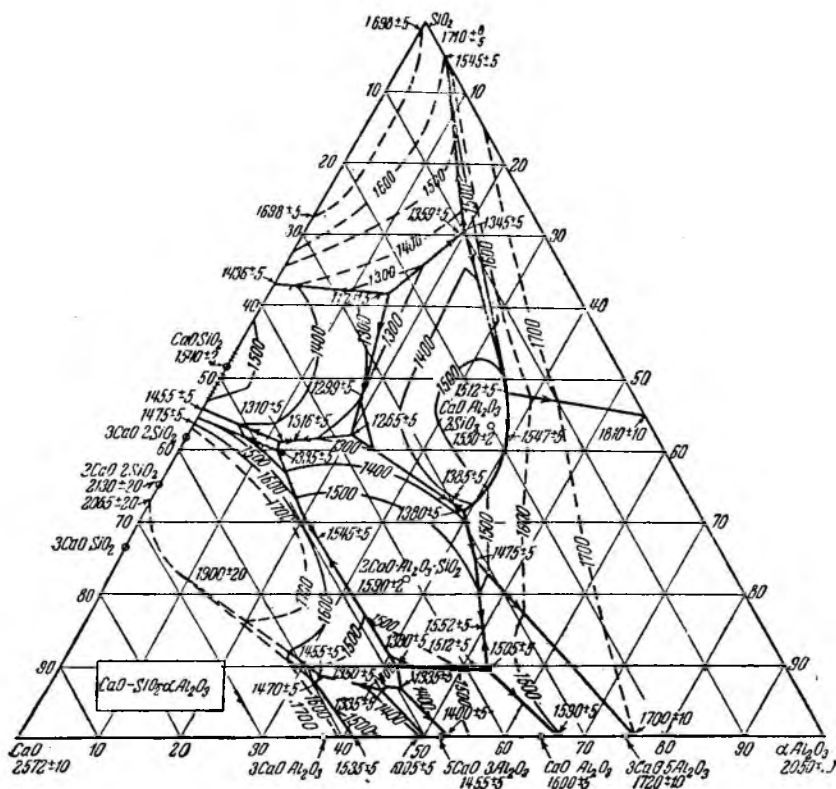
Температуры шлакообразования. Так как материалы в шихте плавильных печей состоят из механической смеси шлакообразующих окислов, а не из уже образовавшегося шлака, шлак при температуре плавления не переходит в жидкое состояние, и шихту приходится нагревать выше этой температуры, а именно до температуры шлакообразования, при которой и происходит переход шлаков в жидкое состояние. Чтобы иллюстрировать значение температуры шлакообразования, рассмотрим простую эвтектику свинец-сурьма.

Если мы имеем кусок твердого сплава эвтектического состава, он будет плавиться при 247° (фиг. 31), однако, если нагреть 88 г чистого свинца и 12 г чистой сурьмы вместе в одном тигле (каждый металл должен иметь форму отдельного целого куска), то смесь не будет плавиться при 247° . Может оказаться необходимым производить нагревание до температуры плавления свинца (327°), прежде чем жидкость начнет образовываться. Однако, как только образуется какая-то эвтектическая жидкость, оба металла начнут растворяться в ней и остальная часть плавки



Фиг. 141. Диаграмма состояния системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

может произойти при 247° , но это не обязательно произойдет таким образом, если не пройдет достаточное время для того, чтобы оба металла в достаточной мере растворились. Принцип этого явления мы можем суммировать, констатируя, что температура, необходимая для образования жидкого свинцово-сурь-



Фиг. 142. Диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (проекция поверхности ликвидуса)

мяного сплава, содержащего 12% Sb, зависит от размеров твердых частиц металлов и от степени их перемешивания.

Совершенно такими же условиями определяется и температура шлакообразования. Эта температура всегда выше температуры плавления образовавшегося шлака, и чем крупнее куски шлакообразующих окислов, тем выше будет температура образования шлака. Экспериментальным путем установлено, что температура образования данной бинарной системы шлаков на диаграмме будет располагаться выше и пойдет примерно параллельно линии ликвидуса, причем расстояние между линией температуры образования и линией ликвидуса будет функцией размера

кусков или частиц исходных компонентов. Геометрическое место точек температур образования ряда тройных шлаков будет представлять собой какую-то поверхность, параллельную поверхности ликвидуса.

При отсутствии точных данных можно принять температуру шлакообразования примерно при 200° выше точки плавления шлака, а для крупнокусковых смесей при 300° .

Температура шлакообразования всякой механической смеси окислов может быть значительно снижена путем присадок небольшого количества оборотного шлака того же среднего состава, что и в шихте. Образовавшийся шлак будет плавиться при его температуре плавления и шлакообразующие окислы будут растворяться в жидкой фазе.

Термические свойства шлака. При составлении теплового баланса печи в части шлака большое значение имеют следующие два фактора: 1) теплосодержание расплавленного шлака при его выпуске из печи и 2) теплота, потребная для образования шлака из смеси окислов в шихте.

Первый пункт трактует о количестве теплоты, необходимой для доведения какого-либо данного объема образовавшегося шлака от 0° до температуры его выпуска. Подсчет числового значения второго пункта требует знания температуры образования шлака, которая либо должна быть известна, либо берется предположительно. Оба приводимые ниже примера служат для иллюстрации определения этих данных.

Примеры. I. Подсчитать количество тепла, уносимого из печи 100 кг CaSiO_3 , выпускаемым при температуре 1500° .

Решение. Средняя удельная теплота (теплоемкость) твердого CaSiO_3 от 0 до 1250° (температура плавления) — 0,220; отсюда

$$0,220 \cdot 1250 = 275 \text{ Кал/кг};$$

это — теплота, необходимая для нагревания твердого CaSiO_3 до температуры плавления.

Скрытая теплота плавления CaSiO_3 100 Кал/кг.

Удельная теплота (теплоемкость) жидкого CaSiO_3 — 0,40. Следовательно, для нагревания 1 кг жидкого шлака от температуры 1250 до 1500° требуется:

$$0,40 \cdot 250 = 100 \text{ Кал.}$$

Общая теплота:

$$100(100 + 100 + 275) = 47\,500 \text{ Кал в } 100 \text{ кг.}$$

Примечание. Здесь должно быть принято во внимание, кристаллизуется ли шлак или он остается аморфным. На протяжении всей операции теряется 47 500 Кал, однако, если нас интересует вопрос о количестве тепла, которое может быть отнято у шлака (например разгрузкой его в воду), то мы должны знать, является ли шлак частично или вполне аморфным. Если CaSiO_3 затвердевает совершенно подобно стеклу, то при остывании шлак отдаст всего лишь 37 500 калорий. Стекловидные шлаки поэтому требуют для плавки меньшего количества тепла, чем шлаки кристаллические. Пробы шлаков для химического анализа обычно также выливаются в воду (грануляция), поскольку стекловидный материал разлагается кислотами гораздо легче, чем кристаллический шлак.

II. Подсчитать количество тепла, которое необходимо для образования 100 кг жидкого CaSiO_3 при 1500° из CaO и SiO_2 при 0° («теплота, необходимая для образования» не должна быть смешиваема с теплотой образования CaSiO_3 . Этот последний фактор войдет в решение).

Решение. Принимая температуру шлакообразования равной 1450° или 200° сверх его точки плавления, мы должны сперва рассчитать, как много тепла необходимо будет для доведения этих твердых компонентов шихты до указанной температуры.

$$\text{Средняя удельная теплота CaO: } 0 - 1450^\circ = 0,202;$$

$$\text{, , , SiO}_2: 0 - 1450^\circ = 0,270;$$

$$0,202 \cdot 1450 = 293 \text{ Кал/кг CaO};$$

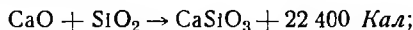
$$0,270 \cdot 1450 = 392 \text{ Кал/кг SiO}_2.$$

$$100 \text{ кг CaSiO}_3 \text{ содержит } 100 \cdot \frac{56}{116} = 48,3 \text{ кг CaO и } 51,7 \text{ кг SiO}_2.$$

$$293 \cdot 48,3 = 14\,150 \text{ Кал в твердом CaO};$$

$$392 \cdot 51,7 = 20\,250 \text{ Кал в твердом SiO}_2.$$

При температуре 1450° окислы будут вступать в соединения по следующей экзотермической реакции:



$$\frac{22\,400 \cdot 100}{116} = 19\,320 \text{ Кал};$$

19 320 Кал—теплота образования 100 кг CaSiO_3 .

При переходе из твердого состояния в жидкое 100 кг CaSiO_3 поглотит $100 \cdot 100 = 10\,000$ Кал для скрытой теплоты плавления. В этом случае нам следовало бы пользоваться цифрами теплоты растворения кристаллического CaO и SiO_2 в данной жидкости, но эти цифры трудно получить. Скрытая теплота плавления CaSiO_3 является величиной того же порядка.

Для повышения температуры шихты с 1450° до 1500° нужно:

$$100 \cdot 50 \cdot 0,40 = 2000 \text{ Кал},$$

где 0,40—удельная теплота (теплоемкость) жидких шлаков. Отсюда, общее количество потребного тепла:

$$14\,150 + 20\,250 + 10\,000 + 2\,000 - 19\,320 = 27\,080 \text{ Кал}.$$

Необходимо заметить, что количество тепла, необходимого для образования шлака, значительно меньше количества тепла, содержащегося в расплавленном шлаке. Это является следствием наличия тепла, получаемого при образовании CaSiO_3 . Если бы реакция была эндотермической, правильным было бы обратное положение.

Тепловые константы шлаков. Цифры удельной теплоты (теплоемкости) и скрытой теплоты плавления ряда обычных шлаков и шлакообразующих компонентов могут быть найдены в металлургических книгах и специальных справочниках. Ниже приводятся некоторые приближенные значения, которыми можно пользоваться в случае отсутствия более точных справочных данных.

Скрытая теплота плавления шлака колеблется в пределах 40—80 Кал/кг. Стекловидные шлаки не имеют скрытой теплоты плавления. Средняя удельная теплота твердых шлаков равна примерно 0,25, жидких шлаков — 0,4.

Удельная теплота (теплоемкость) шлаков может быть также определена с приближенной точностью с помощью закона Вестина, согласно которому удельная теплота твердого шлака представляет собой среднее из значений удельной теплоты содержащихся в нем окислов.

Среднее теплосодержание расплавленных шлаков составляет примерно 350—400 Кал/кг.

Прочие свойства шлаков. Шлаки обычно имеют черный, коричневый или темнозеленый цвет, причем оттенок в основном зависит от количественного содержания окислов железа. Шлаки доменных печей имеют легкий беловатый оттенок. Большая часть шлаков по строению сходна с камнем и обладает стекляннм блеском.

Использование шлаков. Вязкость жидкого шлака определяется в значительной степени экспериментальным путем для каждого отдельного вида его. Шлаки, получаемые от плавки цветных металлов, обычно идут в отвал. Шлаки доменных печей могут применяться при производстве портланд-цемента в качестве дорожно-строительного материала. Высокофосфористые (томазовские) шлаки основной бессемеровской плавки могут быть использованы для производства фосфатных удобрений.

Вязкость шлаков. Вязкость жидкого шлака должна для каждого отдельного вида определяться особо экспериментальным путем. Отдельные шлаки с низкой температурой плавления могут оказаться очень вязкими; другие же могут плавиться до весьма подвижного состояния, хотя температура плавления их и высока. Как правило, SiO_2 снижает температуру плавления шлака, повышая его вязкость. Металлические окислы, такие как FeO и MnO , повышают температуру плавления, но имеют тенденцию к снижению вязкости.

Компоненты шлаков. Наиболее распространенными окислами шлаков доменных печей являются CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , а также небольшие количества MnO , MgO , FeO (табл. 43).

Таблица 43

Характерные анализы шлаков (в %)

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	FeO	MnO	MgO	ZnO
Доменная плавка . . .	35,0	15,1	32,9	—	2,5	8,0	—
Свинцовая шахтная печь.	20,2	15,0	11,0	30,5	—	6,1	1,2
Шахтная печь для плавки меди на штейн . . .	33,5	5,2	4,0	44,6	—	2,2	—

При расчете шлака нередко пользуются суммарными процентами, причем окислы примерно с одинаковыми химическими свойствами сводятся в одну группу и рассматриваются как один ком-

понент. Так например, если флюс содержит 30% CaO и 10% MgO, мы можем объединить их в суммарную известь, записываемую как ΣCaO . Так как 10% MgO эквивалентны

$$\frac{10 \cdot 56}{40} = 14\% \text{ CaO,}$$

то флюс содержит 44% ΣCaO . FeO и MnO могут быть суммированы простым сложением, так как их молекулярные веса почти одинаковы. Некоторые компоненты шлака, содержащиеся в нем в меньшем количестве, могут причинить значительные неудобства, вызывая скопление минералов с высокой температурой плавления, затвердевающих в печи и образующих настывль на ее стенках. Особенно склонны к подобному образованию соединения следующего вида: $R''\text{O} \cdot R'''\text{O}_3$, где R'' — двухвалентный металл, а R''' — трехвалентный. Пожалуй, наиболее неприятным из всех является соединение типа $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ — алюминат цинка, образующийся в шахтной свинцовой печи.

Некоторые сульфиды, а именно CaS, MnS, ZnS и FeS в значительной степени растворяются в шлаках (в особенности в основных шлаках).

7. Флюсы

Предшествующее рассмотрение выявило причины использования флюсов при плавильных операциях, и в данном разделе мы классифицируем все обычные материалы, применяемые в качестве флюсов. Следует избегать применения флюсов, свободных от содержания металла, если это только окажется возможным. При плавке основных руд лучше применять в качестве флюса кислые руды вместо кварца, не содержащего металлы, а для плавильных заводов, требующих применения кислых флюсов, всегда желательно получение кварцевых золотых руд.

Классификация флюсов:

1. Кремнистые

Песок, кварц, кварцевые руды. В качестве флюса может использоваться лишь «свободный» кремнезем. Кварцевые флюсы применяются при:

а) пиритной плавке меди,
 б) бессемеровании штейна,
 в) плавке свинцовых руд с железистой и известковой присадкой.

2. Глиноземные

Редко применяются преднамеренно.

3. Окислы железа

Применяются главным образом при плавке меди, свинца и чугуна, а иногда и при обработке серебряных руд. Наиболее употребительными являются гематиты и обожженный пирит. В шихту свинцовой шахтной печи часто добавляется железный лом. Железо служит восстановителем и дает шлаку FeO , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 .

при плавке обычно восстанавливаются до FeO , и большая часть железа в шлаке содержится в виде FeO .

4. Окислы марганца

Применяются с той же целью, что и железные.

5. Известковые

Несмотря на то, что это неметаллические флюсы, применение их широко распространено при плавке железа, свинца и меди. Известняки обычно загружаются в печь без предварительного обжига. Конечно, наиболее пригодным в качестве флюса является известняк, не содержащий кремнезема.

6. Доломиты и магнезиты

По своим свойствам эти флюсы походят на известняки и особенно часто применяются при плавке железа.

7. Прочие

а) плавиковый шпат плавится при 1375° и образует очень жидкий шлак; он повышает растворимость металлических окислов в шлаке;

б) барит;

в) гипс;

г) металлические сульфиды;

д) глет;

е) углекислый натрий и азотнокислый натрий.

Выражение «свободный» («наличный») кремнезем или же свободная («наличная») известь во флюсе относится к тому количеству присутствующего кремнезема или извести, которое не ошлаковывается примесями в самом флюсе. Допустим, например, что мы хотели бы применить известняк в качестве флюса для кварцевой руды, причем флюс содержит 85% CaCO_3 (эквивалентно 47,5% CaO) и 15% SiO_2 . Если шлак, который должен образоваться, содержит SiO_2 и CaO в отношении 2:1, то 15% SiO_2 во флюсе в этом случае будут соединяться с $15/2\%$ или с 7,5% CaO . Отсюда «свободная» или наличная известь (CaO) во флюсе, которая может быть использована для шлакования кремнезема в руде и составит: $47,5 - 7,5 = 40,0\%$.

8. Работа печи

Разогрев и охлаждение печей всех видов должно производиться медленно и постепенно. Как правило, чем больших размеров печь, тем медленнее протекает процесс. Небольшие печи, такие как пробирные (лабораторные) муфельные печи, могут быть нагреты от комнатной температуры до 900° менее чем за 1 час. Для задувки же крупной домы может потребоваться неделя или даже больше.

Эксплоатация плавильных печей обычно производится непрерывно, зачастую в течение ряда лет без остановки.

Эксплоатация рафинировочных печей производится по возможности без перерывов, и часто, даже в тот период, когда печь

не работает, в ней поддерживается слабый огонь во избежание ее чрезмерного охлаждения. Процедура, применяемая в каждом отдельном случае, зависит от большого количества факторов, и для иллюстрации мы приведем краткое описание задувки и остановки свинцовой шахтной печи.

Задувка. Задувка печи (пуск) производится обычно после ремонта горна и зоны плавки (смена футеровки). Нагревание должно производиться медленно для просушки и обжига огнеупоров, а также для предупреждения их отпадания под действием чрезмерно быстрого расширения. В связи с этим обычно для просушки печи вначале разводится огонь в горне. Через некоторое время еще добавляют дрова. Затем пускают дутье, а через верх производится подача кокса и шлака. Когда шлак начинает плавиться, добавляют новую порцию шлака вместе с небольшими количествами шихты. По мере повышения температуры в печи количество загружаемого шлака постепенно уменьшают до тех пор, пока печь не начинает работать нормально. Подобная операция занимает несколько дней для свинцовой шахтной печи и еще больше времени для доменной печи.

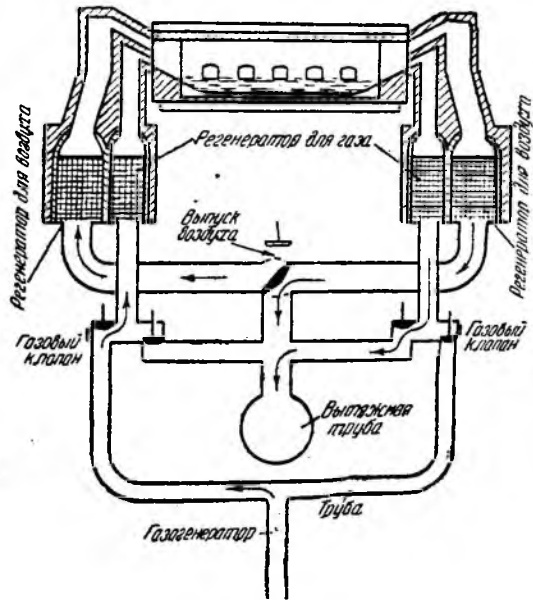
Остановка печи (прекращение работы). Когда оказывается необходимым остановить печь, то начинают добавлять шлак в шихту во все возрастающих количествах, причем уровень загрузки печи понижают настолько, чтобы пламя получало возможность прорываться через загруженный материал. Затем расплавленный материал выпускается через летку, фурмы удаляют, фурменные отверстия закрывают. Шахтная печь никогда не останавливается по какой-либо другой причине, кроме необходимости смены футеровки или же вследствие отсутствия сырья для плавки.

9. Использование тепла

Высокое теплосодержание продуктов горения в виде отходящих газов (СО) делает крайне желательным использование возможно большего количества этого уносимого газами тепла. Кратко рассмотрим некоторые из наиболее существенных методов сохранения тепла.

Регенераторы. Плавка стали требует более высокой температуры, чем температура, получаемая обычным сжиганием топлива с холодным воздухом. В мартеновской печи необходимо до сжигания производить нагревание либо только воздуха, либо и воздуха и горючего, что требуется для сообщения пламени определенной температуры. Воздух (дутье), а при применении генераторного газа и дутье и горючее, нагревается пропусканием через большие камеры, заполненные огнеупорным кирпичом, уложенным в шахматном порядке. Если подогревается только воздух, то для каждой такой печи применяются по два регене-

ратора, если же нагреваются и газ и дутье, то регенераторов должно быть четыре. В то время как один регенератор производит нагревание воздуха и газа, подаваемых для сжигания, второй поглощает тепло продуктов горения. На фиг. 143 представлена схема движения печных газов в мартеновской печи. Следует отметить, что клапаны на каждом из концов взаимопереключаются и что использование клапана в качестве вытяжного окна зависит от того, какой из регенераторов работает на нагрев.



Фиг. 143. Схема мартеновской печи

Рекуператоры. В системе рекуперации воздух, идущий на сжигание, подогревается теплотой отходящих газов (фиг. 144), однако направление движения газов остается постоянным, что отличает его от периодического процесса в регенераторах. Горячие газы проходят через газоход вокруг труб, через которые воздух поступает в печь, и между горячим газом и воздухом происходит постоянный теплообмен. Рекуператоры обычно применяются в цинко-дестилляционных печах.

Котлы, работающие на отходящем тепле. Отходящее тепло в печных газах может быть использовано для нагревания паровых котлов. Применение паровых котлов, работающих на отходящих газах, стало за последнее время стандартным для всех отражательных печей. Часто эти котлы работают на отходящих газах мартеновских печей.



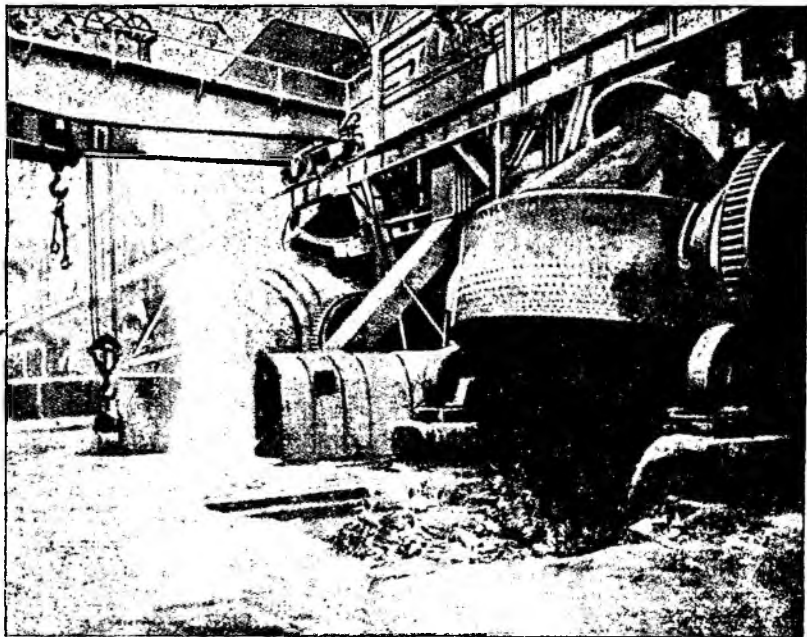
Фиг. 144. Принцип рекуперации

Кауперы с горячим дутьем. Дутье для доменной печи нагревается путем сжигания сравнительно холодных отходящих газов из печи в кауперах с горячим дутьем. Устройство их сходно с камерой регенераторов, однако принцип использования их совершенно иной, так как нагревание их производится не теплом, содержащимся в отходящих газах, а их сжиганием (доменный газ содержит около 25% CO). В каждой печи бывает по

четыре каупера (в некоторых современных печах их по три). Три из них нагреваются, а четвертый обеспечивает обогрев дутья. Обычно таким образом используется лишь около $\frac{1}{3}$ печных газов. Остальная часть может применяться для привода воздуховодов, рудоподъемных лебедок и пр. Теплоулавливающие устройства, как правило, не применяются в шахтных печах цветной металлургии.

10. Конвертерная плавка (бессемерование)

Конвертерной плавкой называется специальный окислительный процесс, при котором расплавленный материал окисляется путем продувания воздуха сквозь него. Эта операция производится в конвертере (фиг. 145).



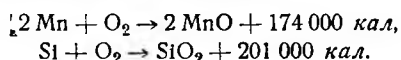
Фиг. 145. Медеплавильные конвертеры типа Грэт-Фоллс

Конвертер представляет собой стальной корпус с футеровкой из огнеупорного кирпича, смонтированный на приводимых от мотора зубчатках, при помощи которых конвертер может наклоняться под любым углом. Обычно конвертеры имеют форму грушевидного резервуара, но некоторые бывают и цилиндрической формы с осью цилиндра в горизонтальном положении. Вдоль дна конвертера расположен ряд фурм, через которые производится продувка воздуха сквозь расплавленный материал.

Одна из цапф полая и служит воздушной камерой для подвода воздуха к фурмам. Конвертеры для стали обычно имеют объем около 25 т, а конвертеры для меди от 12 до 75 т.

Конвертерная плавка применяется в металлургии главным образом в двух случаях: 1) для получения стали из жидкого чугуна — бессемерование и 2) для получения металла из штейна путем выжигания из него серы и железа. Впервые бессемеровские конвертеры начали применяться в черной металлургии. Позже ими стали пользоваться в цветной металлургии при обработке штейнов. Конвертирование стали известно под названием бессемерования. Этот же термин применяется и для обозначения конвертирования штейнов цветных металлов.

Бессемеровский процесс. При бессемеровании чугуна с получением стали необходимо устранить такие примеси, как кремний и марганец, а также сократить содержание углерода с 4% примерно до 1% или менее (обычно 0,2—0,9%). Это может быть достигнуто задувкой бессемеровского конвертера. Жидкий чугун загружается в конвертер, и посредством фурм, вставленных в дно конвертера, воздух продувается через всю расплавленную массу. Как только воздух соприкоснется с расплавленным материалом, железо немедленно начнет окисляться до FeO: однако вследствие большего сродства кислорода к кремнию и марганцу, чем к железу, эти элементы отнимают кислород от FeO. При этом происходят следующие реакции:



MnO и SiO₂ образуют шлак, поднимающийся на поверхность. Когда кремний и марганец полностью окислятся, первый период операции (дутья) закончен.

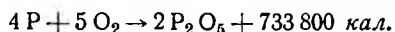
Химическое сродство кислорода к углероду меньше, чем к кремнию и марганцу, поэтому горение углерода начинается лишь с того момента, когда кремний и марганец уже полностью выгорят, т. е. во второй период. Затем углерод сгорает в CO по следующей реакции:



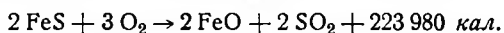
В течение первого периода в горловине конвертера пламени не бывает. Во второй же период CO сгорает в CO₂, в результате чего образуется длинное пламя. Уменьшение пламени означает, что углерод удален. После этого подача воздуха прекращается и для раскисления ванны (и получения должного процента углерода) в ней применяют раскислитель.

В американской практике применяют исключительно кислый бессемеровский процесс. Конвертер для кислого бессемерования имеет кислую набойку, шлак получается кислый. На некоторых европейских заводах, перерабатывающих чугун с высоким содержанием фосфора, применяется основной бессемеровский про-

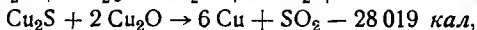
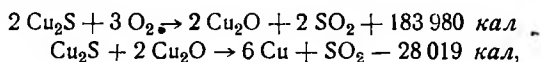
пес. Конвертер имеет основную футеровку и процесс ведется с основным шлаком. Дутье проводится в три периода, а не в два, причем два первые периода совпадают с периодами кислого процесса, в третьем же происходит окисление фосфора:



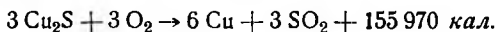
Конвертерная плавка медно-железных штейнов. В цветной промышленности бессемерование всегда производится в конвертерах с основной футеровкой. При бессемеровании медно-железных штейнов первым подвергается окислению FeS:



SO₂ удаляется с конвертерными газами, а для ошлакования FeO добавляется кислый флюс. В последнюю очередь происходит окисление железа, шлак сливается, остается белый матт (в основном Cu₂S), окисляющийся по следующим реакциям:



или, если сложить эти уравнения:



После дутья в течение должного периода в конвертере останется лишь черновая медь (металлическая медь с примесями), готовая для рафинирования. Конвертерная плавка меди в редких случаях завершается за одну загрузку, как это имеет место при конвертировании чугуна. Обычно производится ошлакование железа, выпуск, затем новое добавление штейна, после чего железо снова выпускается. Этот процесс продолжается до тех пор, пока в конвертере не накопится большое количество белого матта, который затем доводится до черновой меди. Конвертерные шлаки содержат значительное количество меди и поэтому возвращаются в отражательную печь.

Конвертерная плавка никелево-железных и медно-никелево-железных штейнов. Плавка никельсодержащих штейнов осложнена тем, что никель весьма легко окисляется и штейн не может быть доведен до получения из него металла. Конвертерная плавка в данном случае заключается в окислении сульфидов железа и в ошлаковании железа. Оставшиеся сульфиды никеля или медно-никелевые сульфиды (соответствующие белому матту при бессемеровании меди) должны быть удалены из конвертера и переработаны при помощи какого-либо иного процесса.

Характерные особенности бессемерования. Конвертерная плавка отличается от большинства пирометаллургических процессов двумя основными особенностями. Во-первых, конвертер требует шихту в расплавленном состоянии, хотя в небольшом количестве может добавляться и твердый материал, если только он не слишком сильно остудит конвертер. Во-вторых, конвертер не

требует введения постороннего горючего, так как необходимое тепло получается окислением таких элементов как кремний, марганец, углерод, фосфор, железо и сера.

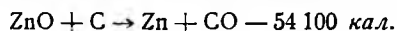
Плавка руд и концентратов непосредственно в конвертерах. За последние несколько лет была проведена большая работа по использованию конвертеров для непосредственной переработки богатых сульфидных руд и концентратов. Повидимому конвертер может быть вполне успешно применен для этой цели при том условии, что твердый материал будет добавляться в него в небольших количествах с тем, чтобы не застудить конвертер.

11. Дестилляция

Цинк и ртуть могут быть получены из своих руд или концентратов путем дестилляции, при которой металл сначала возгоняется, а затем конденсируется. Дестилляция применяется также и для некоторых второстепенных процессов, как например, для извлечения цинка из пены, получаемой в процессе Паркеса.

Дестилляция цинка. Сульфидная руда или концентраты обжигаются намертво для того, чтобы весь сульфид цинка перешел в окисел. После этого продукт обжига смешивается с углеродом (с антрацитом или с коксом) и нагревается в реторте из огнеупорной глины. Температура должна быть достаточно высокой для того, чтобы реакция могла протекать (примерно 1300°), однако при этом шихта не должна сплавляться.

Углерод восстанавливает окись цинка:



Поскольку эта температура значительно превышает температуру кипения цинка, образуются пары цинка, и в газах, выходящих из реторты, содержится по объему около 50% Zn и 50% CO. Эти газы охлаждаются в конденсаторе с получением жидкого металлического цинка.

Дестилляция ртути. Основным рудным минералом ртути является киноварь HgS. Руда обычно загружается непосредственно в дестилляционные печи без предварительного обогащения¹. Когда HgS нагревается при избытке воздуха, сера сгорает до SO₂, но в связи с высокой степенью диссоциации окислов ртути ртуть не окисляется и выходит из печи в виде пара. Ртуть конденсируется в конденсаторах с водяным охлаждением.

Общие замечания. Должный контроль температуры имеет большое значение при дестилляционных процессах. При дестилляции цинка температура должна быть достаточно высокой по двум причинам:

¹ Это не точно, так как в металлургии ртути также перерабатываются концентраты. *Прим. ред.*

1) реакция восстановления эндотермична и развивается за счет высокой температуры (принцип Ле-Шателье);

2) если пары получаются непрерывно, то упругость паров цинка должна быть более высокой, чем противопоставляющееся ему парциальное давление газообразного цинка.

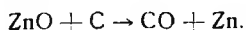
Поскольку газы в конденсаторе примерно наполовину состоят из паров цинка, парциальное давление паров цинка нормально будет равно

$\frac{760}{2} = 380$ мм. Температура кипения цинка

при 380 мм давления равна примерно 842° (температура кипения при нормальных условиях 930°). В соответствии с этим температура реторты должна быть значительно выше 842° .

При конденсации металлических паров главнейшими факторами являются их температура и давление, как это видно из следующего примера.

Пример. В цинковой реторте металл восстанавливается по следующей реакции:



Продукты поступают в конденсатор при температуре 1000° и выходят из него при 400° .

Требуется найти:

- 1) температуру, при которой цинк начнет конденсироваться;
- 2) процент потерь цинка в неконденсированных парах.

Решение. Поскольку по объему в газах имеется около 50% паров цинка и они находятся под давлением одной атмосферы, конденсация начнется в том случае, если парциальное давление паров цинка равняется упругости паров цинка, т. е. когда газовая смесь будет насыщена парами цинка. Поскольку парциальное давление цинка равно 380 мм, конденсация начнется при температуре, когда упругость паров цинка будет равна 380 мм, т. е. при 842° .

Для расчета примем, что в конденсатор поступает 2 м^3 газа при температуре 1000° . При выходе газа в нем будет 1 м^3 CO, а большая часть (1 м^3) паров цинка конденсировалась. При 400° давление паров цинка составляет около 0,086 мм, следовательно, отношение паров цинка к CO в выходящих газах:

$$\frac{0,086}{(760 - 0,086)} = 0,000113,$$

т. е. $0,000113 \text{ м}^3$ паров цинка останутся неконденсированными. Так как исходное количество паров цинка составляло 1 м^3 , потери цинка равняются 0,0113%.

Попытки организовать непрерывное восстановление цинка в шахтных печах и конденсировать цинк из печных газов оказались неудачными, так как, с одной стороны, при этих условиях пары цинка будут составлять всего лишь $\frac{1}{8}$ объема всех газов вместо $\frac{1}{2}$, как при ретортном процессе. Парциальное давление цинковых паров будет поэтому настолько низким, что эффективность конденсации цинка окажется незначительной.

12. Металлические продукты плавки

Штейн. Штейн представляет собой расплавленный раствор искусственных сульфидов. В нашем рассмотрении плавки на штейн мы приняли, что медный штейн представляет собой раствор Cu_2S и FeS . Хотя это предположение и дает достаточное представление о штейнах, все же состав медно-железных штейнов вовсе не так прост. Штейны рассматриваются, как сплавы тройной системы Cu-S-Fe , но это не значит, что данный штейн должен состоять только из Cu_2S и FeS . Могут содержаться также и значительные количества избыточной меди, железа или серы. Часто в медных штейнах содержится небольшое количество Fe_3O_4 . Предположим, что свинцовый ватержакет работает на шихте с высоким содержанием меди и в ней имеется достаточно серы для связи меди в штейне, который не смешивается со свинцом, а также и со шлаком. Из такого штейна медь извлекается легче, чем из расплавленного свинца. Если бы штейн не образовывался, медь восстанавливалась бы и образовала бы сплав со свинцом. Эти свинцовистые штейны содержат значительное количество PbS и некоторое количество свинца, а кроме того, Cu_2S и FeS .

Штейны, полученные при плавке никелевых руд, содержат никель в виде Ni_3S_2 , кроме того, FeS (и Cu_2S — если в руде имеется медь).

Шпейза. Шпейза представляет собой искусственный арсенид, а в некоторых случаях антимонид, образующийся при свинцовой плавке, при плавке окисленных медных руд и при некоторых операциях рафинирования свинца. Большая часть шпейз представляет собой арсенид железа, содержащий некоторое количество железа, меди, никеля и кобальта, если эти элементы имеются в шихте. Шпейзы ни в какой степени не смешиваются с расплавленными медью, свинцом, штейном или шлаком.

Благородные (драгоценные) металлы. При плавке цветных металлов обычно некоторое количество благородных металлов — золота, серебра, а также металлов платиновой группы содержится в шихте плавильных печей. Очень многие из руд цветных металлов содержат благородные металлы. Они попадают в концентрат вместе с основными металлами и задерживаются в агломерате или продукте обжига и попадают в плавильную печь. Некоторые из кварцевых флюсов, применяемые при плавке и бессемеровании, представляют собой золотые руды. Все эти металлы присутствуют в виде элементов или в виде легко восстанавливающихся соединений. Они легко растворимы в жидкой меди или свинце, а также и в расплавленном штейне. Все благородные металлы, обнаруживаемые в медном штейне, остаются в черновой меди после продувки штейна. В соответствии с этим благородные металлы сопутствуют основным на протяжении всего цикла плавки и остаются в металле как примеси.

Отделение благородных металлов от основных производится в рафинировочном цехе.

Лигатура. Всякий металл, содержащий значительное количество драгоценных металлов, известен под названием лигатурного. Медные и свинцовые лигатурные сплавы встречаются чаще других. Лигатуры, содержащие преимущественно золото и серебро, называются металлом Дорэ.

13. Огневое рафинирование

Вводные замечания. Большая часть обычных процессов, применяемых для рафинирования металлов, может быть подразделена на пирометаллургию, электрометаллургию и гидрометаллургию. На плавильных заводах рафинировочный цех обычно представляет собой самостоятельное отделение, совершенно независимое от других цехов. Во многих случаях рафинировочный цех и цех по выплавке металла являются совершенно различными заводами, причем черновой металл направляется с плавильного завода на рафинировочный. Например, анодная медь, получаемая на плавильном заводе Анаконда, отгружается на электролитный рафинировочный завод в Грэт-Фоллс в Монтане. Свинец из шахтных печей в районе Солт Лэйк направляется в Чикаго и на Восточное побережье для рафинирования. Свинцово-плавильный завод в Ист Хэлен (в Монтане) направляет свой свинец на рафинировочный завод в Омаха. Черновая медь, получаемая в Центральной Африке, рафинируется в США.

Рафинирование гидрометаллургическим путем мало распространено. Пожалуй, наиболее значительно распространено рафинирование бокситов методом Байера. Другие гидрометаллургические процессы, как например, разделение сплавов и фракционная кристаллизация солей, часто применяются в комбинации с операциями огневого и электролитического рафинирования. Электролитическое рафинирование имеет широкое распространение. Ниже этот процесс будет рассмотрен подробно.

Характер примесей. Выбор применяемых методов рафинирования данного металла зависит от характера примесей, подлежащих удалению. Эти примеси разделяются на две основных категории:

1) примеси, которые должны быть устраняемы, как вредные для свойств металла;

2) примеси, не ухудшающие свойств металла, но стоимость которых достаточно высока, чтобы оправдать затраты на их извлечение (золото, серебро, платина).

Общие замечания. Процессы огневого рафинирования настолько разнообразны, что почти невозможно дать простую классификацию, в которую они бы все вошли. Проще всего будет рассматривать каждый процесс в отдельности, не пытаясь

отнести его к какому-либо разряду по отношению к другим процессам. В соответствии с этим мы и рассмотрим наиболее широко применяемые процессы. Можно сформулировать общие правила, распространяющиеся на все процессы огневого рафинирования:

1) черновой металл для рафинирования должен быть доведен до жидкого состояния,

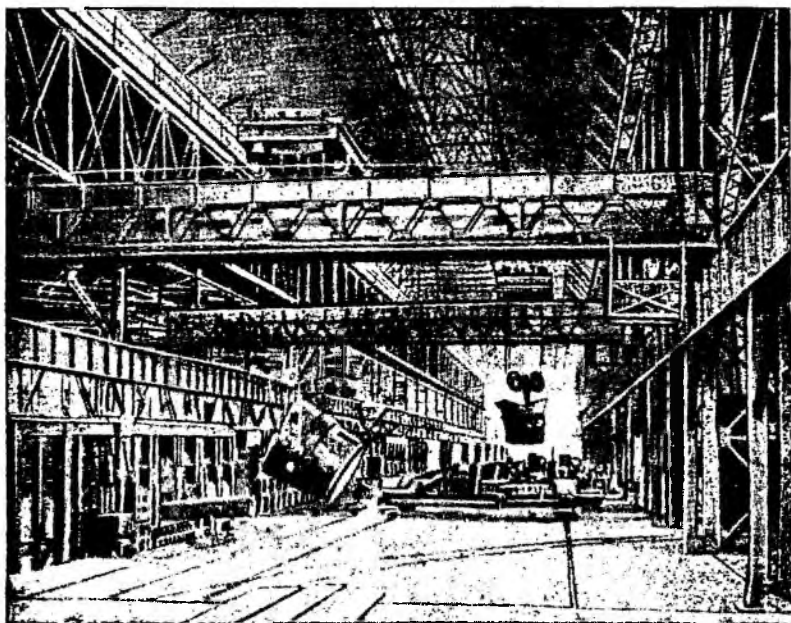
2) связанные с этой операцией химические реакции обычно бывают окислительными.

В известном отношении огневое рафинирование является противоположностью восстановительной плавки, так как восстановительное действие плавки обуславливает наличие большей части примесей, обнаруживаемых в таких металлах, как железо, свинец и медь, причем эти примеси могут быть устранены окислением их. Основной закон пирометаллургии относится в равной мере к процессам рафинирования, как и к процессу плавки, т. е. восстановленные элементы остаются в расплавленном металле, а окисленные металлы уходят в шлак или образуют шлак, если такового еще не было (или улетучиваются). Для того чтобы их возможно было устранить огневой рафинировкой, примеси эти должны окисляться с большей легкостью, чем металл, подлежащий рафинированию. По этой причине огневые методы рафинирования не применяются для извлечения благородных металлов — золота и серебра.

Продукты рафинирования. В рафинировочном цехе обычно получают рафинированный металл и ряд побочных продуктов: шлак, раймовку, пуссьеру и глет. Как правило, побочные продукты содержат большие количества главных металлов и примесей, так что они имеют слишком большую ценность, чтобы их можно было пустить в отвал. В некоторых случаях они подвергаются дальнейшей обработке для извлечения определенных элементов. В других случаях они направляются обратно в металлургический цех, где они снова попадают в цикл обработки. В соответствии с этим в рафинировочных операциях не получается отвальных продуктов. Часты случаи, когда примеси скопляются в замкнутом цикле и до такой степени, что начинают тормозить этот процесс.

Огневое рафинирование меди. Имеется три вида меди, получаемой огневыми методами, в зависимости от степени ее чистоты. Это — анодная медь, черновая (конвертерная) медь и черная медь (получаемая при восстановительной плавке окислительных медных руд). Вся эта медь перерабатывается в отражательных рафинировочных печах (фиг. 146). Металл сперва загружается в печь и расплавляется. Если конвертеры и рафинировочная печь находятся на одном заводе, то расплавленная черновая медь может быть загружена в том виде, как она выходит из конвертеров.

По окончании загрузки и плавки происходит окисление примесей воздухом, который может вводиться путем продувки сжатого воздуха по металлическим (железным) трубкам через ванну расплавленного металла. Железо, свинец, цинк, олово, кобальт, никель, мышьяк, висмут, сера, селен, теллур окисляются и поднимаются на поверхность, образуя вязкий шлак, который по мере



Фиг. 146. Загрузочная площадка рафинировочной печи; жидкий металл загружается в печь (на переднем плане)

образования снимается. Затем начинает окисляться медь. Образующаяся Cu_2O растворима в жидкой меди примерно до 6%. Окисление продолжается до тех пор, пока не произойдет полное насыщение ванны Cu_2O , что свидетельствует об удалении всех примесей.

Наличие столь большого количества этого хрупкого соединения в насыщенной меди вызывает необходимость дразнения меди для восстановления Cu_2O до металлической меди. По наиболее распространенному способу дразнения в ванну вводят длинные шесты свежерубленного дерева. Образующиеся при горении дрова восстановительные газы вступают в реакцию с Cu_2O , образуя CO , H_2O и металлическую медь. Дразнение продолжается до тех пор, пока в ванне не будет содержаться меньше 0,7% Cu_2O . Дразнение должно продолжаться до полного

устранения Cu_2O , но не дольше, за исключением лишь тех случаев, когда происходит восстановление некоторых примесей, снова вошедших в металл. Безукоризненное снятие шлака, совершенно очевидно, не является возможным, и всегда в меди остается некоторое количество примесей. Если это просто механические включения в виде окисленных частиц, то такие примеси относительно безвредны. Однако восстановленные до элементарного состояния, они образуют сплав с медью и могут серьезно ухудшить ее свойства (в особенности — электропроводность).

Время, потребное для рафинирования, находится в зависимости от количества содержащихся примесей: черная медь требует более продолжительного рафинирования, чем черновая или катодная медь. Медь до электролитического рафинирования всегда подвергается предварительному огневому рафинированию для того, чтобы несколько разгрузить электролитный цех. Все благородные металлы находятся в продукте огневой рафинировки, так как они не окисляются.

Катодная (электролитная) медь представляет собой весьма чистый продукт. Так как катоды по своей форме и из-за неправильности поверхности не пригодны для механической обработки, их приходится расплавлять и отливать в виде вайербарсов или слитков. Несмотря на то, что эти катоды промываются после того, как их вынимают из электролита, они все же содержат некоторое количество связанного электролита и частиц шламов. При расплавлении катодом эти примеси засоряют жидкую медь. Они вместе с серой, попадающей из горючего, вызывают необходимость огневого рафинирования катодной меди, хотя она уже и очищалась электролизом.

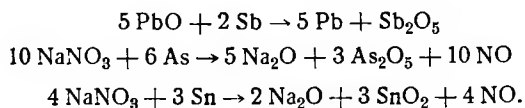
Рафинирование веркблея. В свинце из шахтных печей, называемом веркблеем (если этот металл содержит золото и серебро), присутствуют различные количества мышьяка, сурьмы, меди, висмута, олова, железа и серы. Так как эти примеси (в особенности мышьяк и сурьма, которые почти всегда имеются в веркблее) придают свинцу твердость, то процесс рафинирования его называют с м я г ч е н и е м. Перед самым смягчением свинец обычно держат в котлах в расплавленном состоянии в течение такого периода времени, который достаточен для того, чтобы окисленный материал мог подняться на поверхность, откуда его снимают. Образованию этого шлака зачастую способствует агитация расплавленного металла при помощи воздуха или пара. В отдельных случаях в котлы присаживают серу с целью удаления меди в виде Cu_2S .

После предварительного рафинирования, во время которого обычно устраняется большая часть меди вместе с небольшим количеством примесей, жидкий свинец переводится в отражательную печь, которая обычно вмещает около 300 т Pb. В ней свинец окисляется под действием кислорода. Такие примеси как

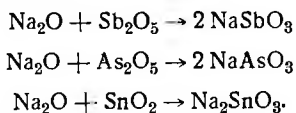
олово, мышьяк и сурьма окисляются и снимаются с ванны вместе с некоторым количеством глета PbO. После окончательного рафинирования свинец получают готовым для продажи или для обессеребрения, если в свинце содержится серебро. Висмут является главной из вредных примесей, из числа обнаруживаемых в свинце и не поддающихся устранению рафинированием. Золото и серебро остаются в веркблее и после рафинирования. Пена (съем) из печи перерабатывается с целью извлечения из нее олова и сурьмы, а также и оставшегося свинца. Окисление примесей в отдельных случаях ускоряется продувкой пара через ванну или же добавлением к ней глета.

В процессе Гарриса для рафинирования свинца жидкий свинец приводится в соприкосновение со слоем расплавленных флюсов, которые вступают в реакцию с примесями (Sn, As и Sb), превращая их в оловянные, мышьяковые и сурьмяные соединения, остающиеся растворенными во флюсе. Медь не удаляется процессом Гарриса, а если она имеется в наличии, то для ее удаления необходимо предварительное рафинирование. При проведении данного процесса расплавленный свинец перекачивается вверх и пропускается через расплавленные флюсы. Подобная циркуляция свинца поддерживается до тех пор, пока он не будет очищен полностью.

Применяемые флюсы представляют собой смеси таких солей, как NaNO_3 , NaOH , NaCl , PbO , и пр., причем существенно, чтобы флюс содержал окислитель и щелочную соль. Примеси окисляются по следующим реакциям:

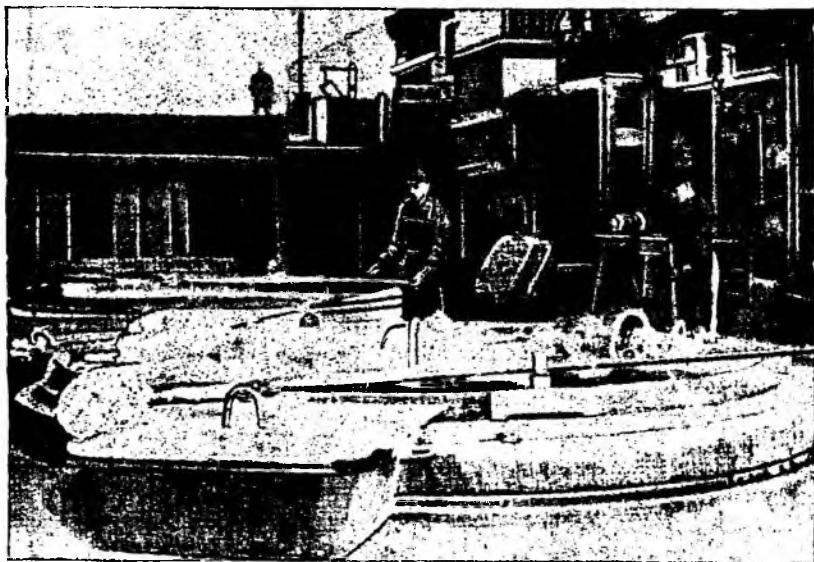


Окисленные примеси образуют соли, растворимые в щелочном флюсе:



Обессеребрение свинцового веркблея. Извлечение благородных металлов из меди производится только электролитическим рафинированием. Тем же способом может быть произведено извлечение их из свинцового веркблея (процесс Беттса). Однако серебро и золото можно удалить также и процессом Паркеса. За исключением свинца, поступающего с рудников Миссури, большая часть свинца США содержит значительное количество серебра, и обессеребрение представляет собой важную операцию.

Применение процесса Паркеса основывается на химическом средстве цинка к серебру и золоту. Цинк примешивается к жидкому металлу, находящемуся в котлах (фиг. 147), где он расплавляется и вступает в реакцию с серебром, образуя сплав, температура плавления которого выше температуры плавления свинца и который имеет меньший удельный вес. В соответствии с этим цинковая пенка, содержащая серебро, поднимается наверх, откуда ее снимают. Большая часть серебра в этой пене (дрессе) находится в виде соединения Ag_2Zn_3 .



Фиг. 147. Котлы для процесса Паркеса

Обычно процесс Паркеса имеет две стадии. Во-первых, цинк добавляется в виде ненасыщенной пенки, причем в таком лишь количестве, чтобы получить насыщенную (с высоким содержанием серебра) пенку, готовую для рафинирования. При образовании насыщенной пенки некоторое количество серебра все же остается в котле. Вторичное рафинирование чистым цинком устраняет все серебро в виде ненасыщенной пенки, которая затем используется при первом рафинировании следующей партии. Золото более интенсивно химически взаимодействует с цинком, чем серебро, так что все содержащееся золото обычно собирается в первом серебряном дрессе.

Цинк лишь слабо растворим в расплавленном свинце (0,5—0,7% — в зависимости от температуры), однако этот растворенный цинк должен быть удален после обессеребрения. Его удаляют в отражательной печи, в которой продуванием воздуха

через ванну обеспечивается окисление цинка до ZnO . ZnO вместе с образующимся при этом глетом снимается. Для удаления такого цинка может быть применен также процесс Гарриса.

В процессе Беттертона цинк удаляется пропусканием хлора через расплавленный свинец, при этом образуется хлористый цинк $ZnCl_2$, который в виде расплавленной соли собирается на поверхности жидкого свинца и сливается через определенные промежутки времени.

Цинковые пенки сначала перерабатываются в ретортах путем дистилляции цинка, при этом получается металл, состоящий в основном из золота и серебра, растворенных в жидком свинце. Затем металл подвергается купелированию в целях удаления свинца.

Процесс Паттинсона представляет собой другой метод обессеребрения свинцового веркбля, но почти во всех случаях он заменяется процессом Паркеса. Процесс Паттинсона основывается на том, что свинец и серебро образуют ряд конгломератных сплавов с эвтектикой, содержащей 3,5% (35 кг/т) Ag и с температурой плавления 303° . При медленном охлаждении свинцово-серебряного сплава серебро концентрируется в жидкой фазе. Если остальная жидкая масса сливается после того, как около $\frac{7}{8}$ сплава застынет, свинец может быть разделен на часть с высоким содержанием серебра и часть с низким его содержанием. При повторении расплавления и охлаждения могут быть получены: обессеребренный свинец (около 10 г/т Ag) и богатый веркблей (23—26 кг/т Ag). Серебро извлекается купелированием. В процессе Паттинсона золото извлекают после извлечения серебра.

В табл. 44 приведены типовые анализы черного и рафинированного свинца.

Купелирование. Сплавы свинец-серебро-золото с высоким содержанием серебра и золота, получаемые процессом Паркеса, обычно купелируются. Сплав расплавляется в неглубокой капели и подвергается воздействию окислительной атмосферы. В этих условиях свинец, окисляясь, дает глет PbO , в отдельных случаях свинец окисляется полностью, причем в капели остается золото-серебряный сплав (металл Дорэ).

Капели изготавливаются пористыми, жидкий глет смачивает материал капели, впитываясь в нее по мере образования. Высокое поверхностное натяжение расплавленного сплава предупреждает возможность смачивания им капели, а поэтому жидкий сплав остается в капели подобно капле воды на масляной поверхности¹, в то время как жидкий PbO поглощается капелью.

¹ Аналогия недостаточно точная. Как показывают последние работы по изучению явлений смачивания в пирометаллургических процессах (И. Н. Плаксин и А. Н. Чамова), после начала купелирования расплавленный свинец на капели не образует острого угла, характерного для воды на масляной поверхности. *Прим. ред.*

Типовые анализы черного и рафинированного металла¹

Медь

	Cu	Pb	As	Bi	Sb	S	O	Te	Se	Fe	Co+Ni	P	Ag	Au
Цементная медь (преципитат)	77,45	0,63	0,04	0,006	0,15	1,93	—	—	—	4,7	0,03	—	930	—
Черная медь	94,55	0,012	0,126	—	0,002	0,867	0,095	—	—	3,04	0,29	0,01	17,0	—
Черновая медь	98,88	0,150	1,10	—	0,040	0,20	—	—	—	0,13	0,050	—	936	8,77
Анодная	99,13	0,0065	0,118	0,004	0,053	0,261	—	0,017	0,009	0,011	0,043	—	1240	6,50
Вайербарсовая медь	99,90	0,003	0,006	—	—	0,0016	—	0,001	0,001	0,003	0,009	—	79,30	—
Электролитная катодная медь . .	99,94	0,001	—	—	0,0009	0,0026	0,4	0,000	0,001	0,003	0,003	—	15,8	—

Свинец

	Pb	Sb	As	Bi	Sn	Zn	Co	Ni	Mn	Se	Te	Fe	Cu	Ag	Au
Свинец из шахтных печей	98,93	0,7203	0,0064	0,0048	—	0,0028	0,0002	0,0002	—	Следы	—	0,0064	0,1862	1270	—
Свинец после первого рафинирования . . .	99,03	0,7066	0,0053	0,0050	—	0,0017	Следы	0,0017	—	—	—	0,0042	0,1096	1275	—

	Pb	Sb	As	Bi	Sn	Zn	Co	Ni	Mn	Ce	Te	Fe	Cu	Ag	Au
Свинец после обесребрения по методу Паркеса. Свинец промышленного качества корродирующего сорта	99,958	—	0,0024	0,0030	0,004	0,003	—	0,0001	0,0008	Следы	—	0,0027	—	8,20	—
Анодный свинец	97,79	0,52	0,85	0,210	—	—	—	—	—	—	0,011	—	0,065	4350	43,0
Электролитный катодный свинец	99,98	0,0066	Следы	0,0024	—	—	—	—	—	—	—	0,0028	—	8,20	—
	Цинк					Железо									
	Zn	Pb	Fe	Cd					Fe	C	Si	Mn	P	S	
Чушковый высокого качества	99,83	0,07	0,03	0,07				Чугун	91,75	3,50	2,75	0,85	1,10	0,045	
Среднего качества	99,23	0,20	0,03	0,50			Сталь	99,12	0,45	0,05	0,37	—	0,01		
Сорт Прайм-Вэстern	98,0	1,60	0,08	—			Ковкое железо	97,0	0,10	Все примеси—как включенный шлак					
Электролитный цинк	99,99	Всего примесей < 0,01													

¹ Au и Ag в граммах на 1 т, все остальные — в процентах.

Применение этого способа в широких масштабах не практикуется в связи с дороговизной глета и капелей. В производственном масштабе для рафинирования веркблея поды купеляционных печей иногда набиваются из непоглощающего свинец материала, как например, из бетона или глины и известняка. Глет образует жидкую массу, которая может быть удалена из купеляционной печи. На свинцово-рафинировочных заводах получающийся таким образом глет обычно идет в рафинировочный цех, где он способствует окислению примесей. Металл Дорэ, содержащий золото и серебро, может быть обработан способом разделения в кислоте или же электролизом.

В сплавах, обрабатываемых купелированием, свинец всегда представляет собой основной металл. Если, однако, в сплаве присутствуют небольшие количества меди или каких-либо иных металлов, они также до известной степени окисляются.

Рафинирование анодных шламов. Большой частью методы рафинирования анодных шламов и тому подобных материалов очень сложны и разнообразны. Выбор метода зависит от состава обрабатываемого материала. Ниже в кратких чертах дается описание метода обработки анодных шламов, получаемых от электролиза меди. Это описание может служить иллюстрацией целого ряда операций.

Шлам пропускается сквозь сито для удаления крупных кусков меди, после чего обжигается, причем свободная медь переходит в CuO . Путем выщелачивания в крепкой H_2SO_4 растворяют CuO и остаток от выщелачивания загружают в отражательную печь для плавки металла Дорэ, где производится плавка его с окислительными флюсами (например селитра, сода). Под действием воздуха и флюсов окисляются такие металлы, как мышьяк, селен, теллур, свинец, висмут, никель, железо и они либо испаряются, либо растворяются в шлаках. Через определенные промежутки времени эти шлаки удаляются и добавляется свежий флюс, причем этот процесс продолжается до тех пор, пока в печи останется только металл Дорэ. Затем производится обработка шлаков или пенек и пыли из боровов печи в целях извлечения таких элементов как селен и теллур.

Дестилляция. Рафинирование дестилляцией не имеет очень широкого распространения и обычно применяется только для трех металлов: цинка, ртути и кадмия, каждый из которых также может быть извлечен дестилляцией. Должным образом проведенное извлечение дестилляцией обычно дает металл такой чистоты, что дальнейшее рафинирование уже не оказывается необходимым.

Иногда цинк из шлаков свинцовой шахтной печи извлекается путем продувания пылевидного угля через расплавленные шлаки в специальной отражательной печи. Цинковые соединения (ZnO) восстанавливаются до металлического цинка, который испаряется и затем сгорает до ZnO после того, как он улетучивается из

ванны. Тонкие частицы ZnO уносятся газами и улавливаются в осадительных камерах и бегхаузах. Интересно отметить, что цинк, полученный дестилляцией, обычно содержит небольшие количества свинца и кадмия. Этот нечистый цинк (в чушках) многие потребители (гальванизаторы и изготовители латуни) предпочитают чистому электролитному цинку. Ввиду этого электролитные цинковые заводы производят часть цинка в чушках, добавляя небольшие количества свинца к рафинированному цинку.

Мартеновский процесс. Сталь получают из чугуна (с большими или меньшими присадками железного скрапа) путем рафинирования в мартеновской печи. Последняя представляет собой регенеративную, отражательную печь, в которой производится плавление чугуна с соответствующими флюсами и окислами железа в виде железной руды или ржавчины, а также обрезков и других отходов, получаемых при прокатке или ковке стальных болванок.

Удаление углерода, кремния, марганца и прочих примесей (табл. 44) производится тем же способом, что и при бессемеровании, с той лишь разницей, что необходимый кислород получается из окислов. Как кислые, так и основные мартеновские печи оказываются пригодными для этой цели в зависимости от характера футеровки печи, которая в свою очередь зависит от характера получаемого шлака. Большая часть стали в США получается в основных мартеновских печах.

Рафинирование химически активных металлов. Металлический алюминий и магний в химическом отношении слишком активны, чтобы можно было рафинировать их огнем способом. Вследствие этого чаще производится рафинирование сырья, а не металла. Так например, бокситы рафинируются до чистого Al_2O_3 , который затем подвергается электролизу в целях получения металлического алюминия. Как правило, металлы, получаемые пирометаллургическим способом, обязательно подлежат рафинированию. Вопрос о том, необходимо ли рафинирование металла, полученного гидрометаллургическим способом, решается в зависимости от методов его осаждения. Металлы, осажденные электролитическим способом, не требуют рафинирования (за исключением огневого рафинирования для катодной меди), металлы же, осажденные из растворов химическим способом (цементация и др.), должны подвергаться рафинированию.

14. Дымовые газы при металлургических операциях

Состав дымовых газов. Обычно в дымовых газах содержит: N_2 , CO , CO_2 , SO_2 и H_2O . Очевидно, что относительная концентрация различных газов будет зависеть от источника их образования. Азот составляет наибольший процент в пределах 60—87% по объему. Содержание CO_2 составляет 3—5% при пи-

ритной плавке и 12—15% при восстановительной плавке. Дымовые газы из конвертеров медеплавильного завода содержат небольшое количество CO_2 . Количество CO не имеет значения, за исключением лишь газов из доменных печей, где она составляет 25—30% всего объема газа.

Наиболее вредным газом в дыме является SO_2 , и проблема улавливания дыма, содержащего SO_2 , чрезвычайно важна. В ряде местностей газы, содержащие свыше 0,75% SO_2 , законом признаны вредными для окружающей растительности. Концентрация SO_3 порядка 0,25% более вредна, чем более высокие концентрации SO_2 . Воздух, содержащий 0,007% SO_2 , нельзя вдыхать и уже 0,00067% SO_2 может быть обнаружена по запаху. В дымовых газах при выплавке цветных металлов обычно содержится около 3% SO_2 .

Предлагалось много методов улавливания SO_2 из дымовых газов, но лишь два из них имеют распространение в заводской практике.

1. Получение H_2SO_4 из SO_2 . Для этой цели газ должен содержать, как минимум, 9% SO_2 . Обычно серная кислота получается из газов, отходящих из обжиговых печей, так как только в этих печах содержится достаточно высокий процент SO_2 .

2. Разбавление газа воздухом в высокой вытяжной трубе при помощи вентилятора. Так как скорость диффузии всякого газа обратно пропорциональна его молекулярному весу, то SO_2 диффундирует более медленно, чем более легкие газы, такие как O_2 и N_2 . Поэтому SO_2 должен быть поднят на значительную высоту, прежде чем он будет достаточно разбавлен для удаления без соприкосновения с растительностью.

Возгонка. Некоторые металлы и соединения в шихте печей испаряются или возгоняются, после чего конденсируются при охлаждении, давая пары. Большая часть обычных компонентов в парах — это: H_2O , As_2O_3 , Sb_2O_3 , SnO_2 , ZnO , PbO , Te , Fe_2O_3 , CuO , Au , Ag , PbSO_4 и H_2SO_4 (последняя образуется при соединении SO_3 и H_2O). Частицы паров могут представлять собой коллоиды, т. е. настолько малые частицы, что под действием собственного веса они не будут осаждаться из газового потока и легко будут проскальзывать сквозь фильтрующую их среду.

По мере возможности следует избегать паров (за исключением тех процессов, где испарение действительно необходимо для извлечения, как, например, для обработки цинксодержащих шлаков), так как они влекут за собой потерю металла и так как в них может содержаться материал, подобный As_2O_3 , вредный для животных и растений. Плотные облака видимого дыма производят также неприятное психологическое воздействие даже в том случае, когда основная масса паров состоит из конденсированных частиц воды.

Пыль. Термин «пыль» применяется к мелким твердым частицам, механически увлекаемым дымовыми газами. Пыль может включать в себя любой материал, содержащийся в шихте печи. Частицы несгоревшего углерода, или сажа, в некоторых случаях придают дыму черный цвет. После конденсации паров они принимают форму мелких твердых или жидких частиц и строгое разграничение между пылью и парами — невозможно. Однако вся пыль и более крупные частицы паров могут быть удалены осаждением и фильтрацией. Пары с коллоидными частицами улавливаются только электростатическим осаждением.

Улавливание пыли и паров. Улавливание пыли и паров из дымов плавильных заводов желательно по двум причинам:

1) в целях улавливания частиц металла, который в противном случае терялся бы, и

2) в целях нейтрализации вредных веществ.

Перечисляемые ниже методы извлечения отличаются один от другого тем, что улавливают более или менее тонкие частицы. Выбор должного метода или ряда методов в каждом отдельном случае представляет собой самостоятельную задачу. Взвешенные частицы (пыль и пары) могут быть извлечены следующим способом.

1. **Охлаждение отходящих газов.** Это способствует конденсации паров и снижает скорость движения, а тем самым и несущую способность этой струи. Охлаждение может осуществляться одним из двух способов: а) допуском холодного воздуха, б) применением длинных боровов и расширением камер.

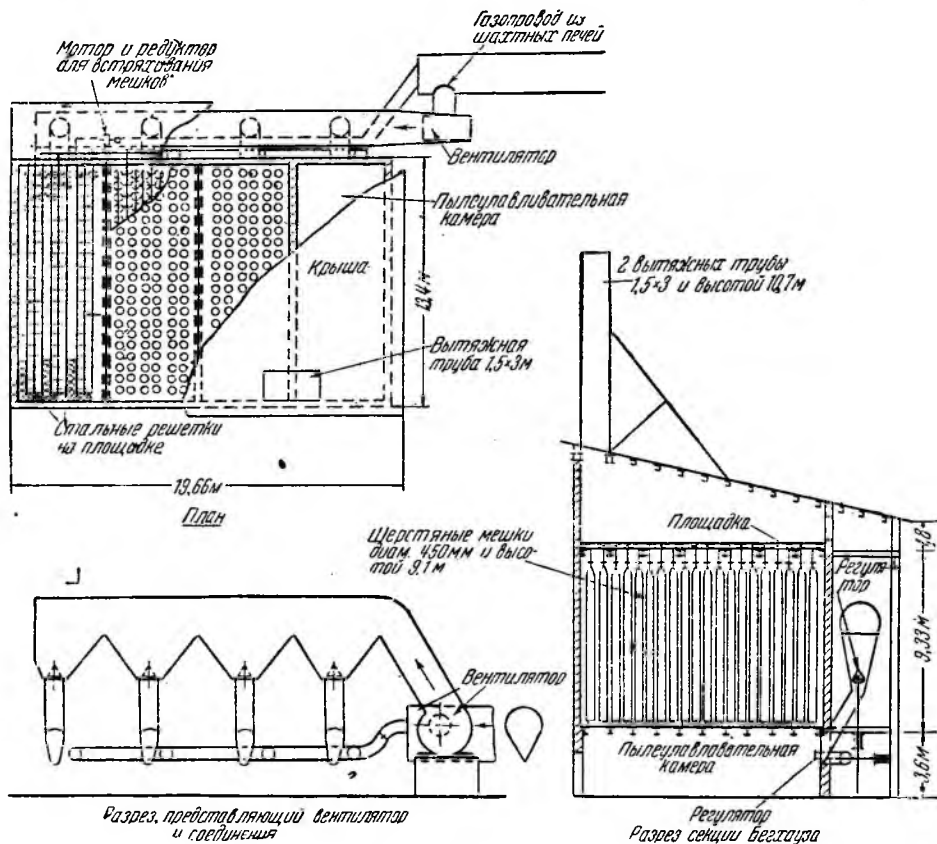
2. **Фильтрация** (в бегхаузах).

3. **Электроосаждение** (в аппаратах Котреля).

Бегхаузы (фиг. 148). Применение мешочного фильтра представляет собой наиболее обычный способ улавливания пыли и газа из дыма плавильных заводов. Помещение, оборудованное мешочными фильтрами, называется бегхаузом. Фильтры — это целый ряд бумажных или шерстяных мешков (3000—5000 мешков) диаметром 450 мм и длиной примерно около 9 м. Мешки обращены закрытой стороной вверх, открытая же сторона прикреплена к всасывающим трубам. Газы засасываются через нижнюю открытую часть мешков и проходят через отверстия в ткани, причем все твердые частицы остаются внутри мешков, выходят же только тончайшие пары. По истечении определенного времени производят встряхивание мешков. Пыль собирается в бункерах, расположенных под мешками.

Сопротивление, оказываемое этими мешками прохождению газа, довольно велико и обычно влечет за собой потерю давления порядка 75—150 мм вод. ст. Высокая температура и кислые газы вызывают разрушение мешков. Шерстяные мешки более прочны, чем бумажные, но они стоят дороже. Газы, содержащие свободную кислоту, нельзя пропускать через бегхаузы, так как кислота быстро разрушает мешки.

Котельные установки (фиг. 149). В котельных установках для улавливания мелких частиц последним сообщается электрический заряд, после чего они притягиваются к трубчатому (или пластинчатому) электроду с противоположным зарядом. Пыль отлагается на поверхности трубы в виде слоя и периодическим встряхиванием сбрасывается в бункер.

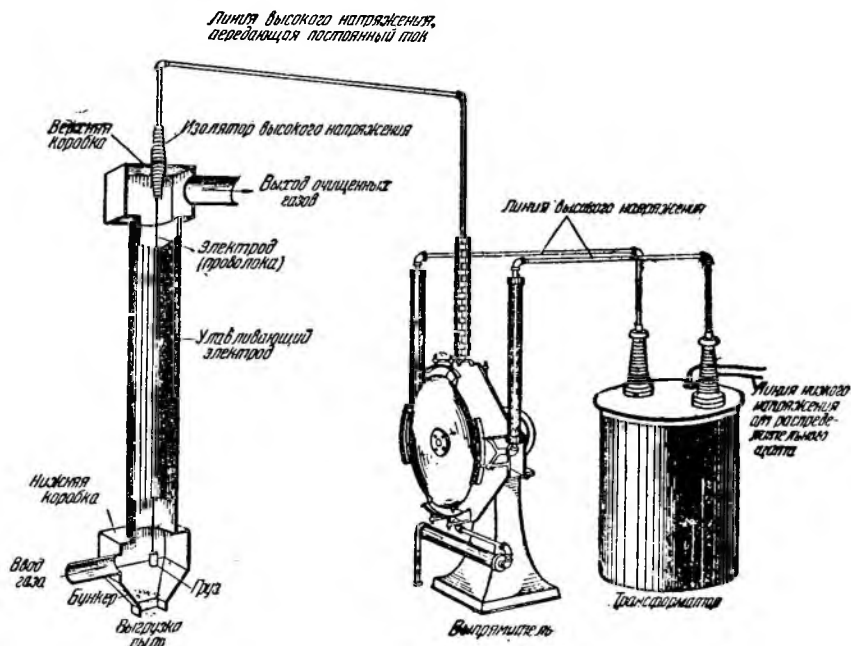


Фиг. 149. Схематическое изображение бегхауза

Большинство котельных установок представляет собой большие камеры, в которых установлен ряд вертикальных пластин и цепей, или труб и проволок. Между цепями и смежными с ними пластинами (или между проволокой и трубами, внутри которых эта проволока расположена) поддерживается статический потенциал порядка 75 000 в. Отрицательно заряженные электроды обычно отличаются небольшой площадью сечения (цепь или проволока). Электроды с положительным зарядом должны обла-

дать возможно большей поверхностью (пластина или труба). Электрический разряд сообщает тонким частицам пыли отрицательный заряд, после чего они притягиваются к положительно заряженному электроду, на котором они отлагаются в виде слоя.

Электрический ток, проходящий между двумя электродами, передается ионизированными молекулами газа, от которых и заряжаются частицы пыли. Дым, содержащий свободные SO_x и



Фиг. 149. Схема котрельной установки

SO_2 (кислые дымовые газы), может быть пропущен непосредственно в аппарат Котреля. As_2O_3 при высоком содержании в дымовых газах и другие окислы металлов трудно улавливаются, так как они не являются проводниками

Поэтому такие газы предварительно увлажняются. Увлажнение отходящих газов производится пропусканием их через оросительную камеру, где ими увлекается некоторое количество водяных паров.

Работа котрельной установки чрезвычайно эффективна в части улавливания очень мелкой пыли, которая не может быть уловлена в бегхаузах, и это единственный метод, дающий возможность извлечения свободной SO_x . Котрельные установки обычно располагаются у основания вытяжной трубы.

Обработка пыли. Обработка пыли, извлеченной из боровов, бегхаузов и котельных установок, зависит от характера этого материала. На многих свинцовоплавильных заводах пыль поступает для спекания в машины Дуайт-Ллойда. На медеплавильных заводах пыль часто содержит столь большое количество мышьяка, что после рафинирования может дать «белый мышьяк». Пыль, содержащая большое количество ZnO , обычно направляется на выщелачивание.

Дымовые трубы. Отходящие газы из пирометаллургических печей выпускаются в воздух через трубы, открытые сверху. Внизу же они присоединены к боровам, подающим дым к основанию трубы.

Дымовая труба выполняет две функции:

1) выпускает дым высоко в воздух с тем, чтобы вредные газы, прежде чем опуститься на землю, оказались бы хорошо разбавленными;

2) создает отрицательное давление (разрежение или тягу), способствующее засасыванию отходящих газов из печей через борова, осадительные камеры, бегхаузы и пр.

Дымовые трубы металлургических заводов обычно изготовляются из специальных радиальных (лекальных) огнеупорных кирпичей, облицованных простым кирпичом, из бетона, футерованного глазурованной черепицей, или из стали. Конструкция трубы зависит от ряда факторов, как-то: от размеров трубы, температуры и коррозионных свойств газов, проходящих через нее. Дымовые трубы металлургических заводов наиболее высоки, так, например, высота кирпичной трубы завода Анаконда в Монтане составляет 178,3 м (внутренний диаметр 18,3 м), железобетонная труба в Селби, в Калифорнии, является высочайшей в мире дымовой трубой, высота ее 184,4 м, внутренний диаметр 19,7 м.

Во время эксплуатации трубы она заполнена горячими газами, которые в силу своего расширения оказываются легче внешнего воздуха. Напор или тяга в трубе являются результатом разницы в весе столба этого горячего газа и столба внешнего воздуха, имеющего те же размеры.

Теоретически напор в трубе выражается следующей формулой:

$$h = H \left(\frac{T'}{Td} - 1 \right), \quad (1)$$

где h — высота трубы, измеренная в метрах горячего газа (т. е. столба газа той же плотности и температуры, что и в трубе);

H — высота вытяжной трубы в м;

T' — средняя температура печного газа (шкала Кельвина);

T — температура внешнего воздуха (шкала Кельвина);

d — плотность печного газа по отношению к атмосферному воздуху при той же температуре и давлении. Обычно d равно 1,0—1,1.

Значение h может быть выражено в других единицах:

$$h^1 = \frac{h d \cdot 273 \cdot 760}{l \cdot P}, \quad (2)$$

где P — представляет собой барометрическое давление в миллиметрах ртутного столба и дает напор h^1 метра воздуха при стандартных условиях (0° и 760 мм рт. ст.).

Приведенные формулы дают теоретический напор (общий или статический) для вытяжной трубы. Однако в процессе движения газов в трубе происходит потеря напора в результате трения, а также в результате скорости движения газа в трубе. Фактическая тяга или напор h_a , измеряемая специальным устройством, всегда будет меньше h , поэтому правильнее будет при расчете принять следующее соотношение:

$$h_a = 0,80 h.$$

Из формулы (1) мы видим, что напор должен непрерывно возрастать по высоте вытяжной трубы и с увеличением температуры отходящих газов. Фактически, однако, потери скорости вследствие трения, после того как труба превысит 45—46 м, оказываются настолько высокими, что увеличение высоты трубы почти не увеличивает напора. Основной целью увеличения высоты трубы является удаление дыма на возможно большее расстояние от земли. Что касается влияния температуры, то не нужно забывать, что в то время как повышенная температура газов в трубе дает увеличение напора, расширение газа при этом таково, что труба будет пропускать меньшее по весу количество газа, чем при более низкой температуре.

В результате влияния указанных двух факторов необходимо заключить, что наилучший рабочий режим вытяжной трубы достигается тогда, когда $T' = 2T$, или же когда температура отходящих газов составляет около 300° . Чрезмерно горячие газы отличаются также резко выраженным разъедающим действием на футеровку трубы.

В некоторых случаях достаточно одной тяги трубы для засасывания в нее газов. В других случаях, когда дым должен проходить через бегхаузы, длинные борова или осадительные камеры и пр., естественная тяга (в трубе) оказывается недостаточной и должна быть дополнена действием вентиляторов или воздуходувок.

15. Расчет шихты

Во всех пирометаллургических операциях необходимо обеспечить регулирование питания печи таким образом, чтобы получить желательный состав продуктов.

Хотя с экономической точки зрения металл или штейн, получаемый при плавке, представляет собой наиболее важный продукт, однако с точки зрения плавильщика наибольшее значение имеет шлак. Плавка металлов и штейнов происходит обычно при более низких температурах, чем плавка шлака, и если шлак легко плавится и свободно течет, то лишь в редких случаях металл или штейн может вызвать какое-либо сомнение в отношении своего состава. Большая часть трудностей при эксплуатации плавильных печей происходит в результате несоответствующего поведения шлака. Таким образом проблемой для плавильщика является подбор такой шихты, которая давала бы шлак желаемой характеристики.

Прежде всего следует определить характеристику шлака, который предполагают получать. Экспериментальные и литературные данные о температурах плавления и о вязкости различных шлаков обычно свидетельствуют о том, что следует стремиться к получению шлака, состав которого ограничивается некоторыми определенными требованиями. Это осложняется тем фактом, что плавильщик в редких случаях может свободно выбирать руды и флюсы — ему приходится обычно использовать весь поступающий материал. Так например, в доменных печах может оказаться необходимым использовать преимущественно какую-либо одну руду из соображений ее дешевизны, по сравнению с рудой, более желательной по своей характеристике. Если железная руда содержит много фосфора, обычно оказывается необходимым смешивать ее с достаточным количеством руды, бедной фосфором, чтобы содержание фосфора в чушковом чугуна было ниже установленного лимита.

Металлург должен знать, сколько горючего потребуется для плавки 1 т шихты, какие примеси войдут в штейн или металл и какие могут удержаться в шлаке, какие элементы будут теряться в отходящих газах и пр. На основании учета всех этих моментов он будет в состоянии рассчитать состав шихты для печи.

Следующий пример иллюстрирует ряд принципов, связанных с расчетом шихты доменной печи.

Пример. В доменной печи плавят руду следующего состава: 60% Fe, 10% SiO₂ и 4% CaO.

Применяемые флюсы содержат 92% CaCO₃ и 8% SiO₂. Кокс содержит 90% C, 7% SiO₂ и 3% CaO.

Требуется: определить вес руды, флюса и кокса, которые должны быть загружены для получения 1000 кг чугуна, содержащего 95% Fe, 4% C и 1% Si, а также шлака с отношением SiO₂ : CaO = 1 : 2, считая, что печь требует 950 кг кокса на 1 т чугуна.

Решение. Количество железа в 1000 кг чугуна:

$$100 \times 95 = 950 \text{ кг Fe.}$$

Для этого требуется руды:

$$\frac{950}{0,60} = 1582 \text{ кг.}$$

Количество кремния в чугуна:

$$1000 \cdot 0,01 = 10 \text{ кг Si.}$$

Для получения такого количества кремния требуется SiO_2 :

$$10 \cdot \frac{60}{28} = 21,4 \text{ кг SiO}_2.$$

В руде содержится SiO_2 :

$$1582 \cdot 0,10 = 158,2 \text{ кг SiO}_2.$$

В коксе:

$$950 \cdot 0,07 = 66,6 \text{ кг SiO}_2.$$

Количество CaO в руде:

$$1582 \cdot 0,04 = 63,3 \text{ кг CaO.}$$

Количество CaO в коксе:

$$950 \cdot 0,03 = 28,5 \text{ кг CaO.}$$

Пусть x — количество килограммов необходимого флюса; тогда 92% CaCO_3 дадут:

$$92 \cdot \frac{56}{100} = 51,5\% \text{ CaO.}$$

0,515 x кг — вес CaO в флюсе,

0,08 x кг — вес SiO_2 в флюсе.

Таким образом:

$$\frac{158,2 + 66,6 + 0,08 x - 21,4}{63,3 + 28,5 + 0,515 x} = \frac{1}{2},$$

$$\frac{203,4 + 0,08 x}{91,8 + 0,515 x} = \frac{1}{2},$$

$$406,8 + 0,16 x = 91,8 + 0,515 x;$$

$$0,355 x = 315;$$

$$x = 887 \text{ кг флюса.}$$

Следовательно, шихта будет состоять из: 887 кг флюса, 1582 кг руды и 950 кг кокса.

16. Тепловой баланс

В каждом пирометаллургическом процессе источники получения тепла и его распределение играют существенную роль при определении эффективности операции. В тепловом балансе различные количества тепла сгруппированы в двух столбцах. Слева помещаются различные статьи получаемого тепла, а справа — статьи расхода тепла. Для иллюстрации указанного принципа ниже приведена таблица теплового баланса (табл. 45). Расчеты, в соответствии с которыми получены данные цифры, здесь не приводятся. Следует отметить экзотермические реакции, дающие тепло для левого столбца. Данные по теплу, получаемому в результате эндотермических реакций, сведены в правом столбце.

Таблица 45

Тепловой баланс доменной печи

Полученное тепло	Количество Кал	%	Расход	Количество Кал	%
Сгорание кокса . . .	1 639 300	83,3	Образование чугуна . .	16 700	0,8
Тепло в дутье . . .	291 000	14,8	Восстановление окислов	846 000	43,1
Образование шлака .	38 000	1,9	Разложение карбонатов	79 000	4,0
			FeS → CaS	6 300	0,3
			Испарение H ₂ O	42 000	2,1
			Разложение H ₂ O	106 000	5,4
			Тепло в газах	136 000	7,0
			» в чугуне	149 000	7,6
			» в шлаке	124 300	6,3
			» в руде	87 000	4,3
			Потери при лучеиспус-		
			кании	376 000	19,1
Итого . . .	1 968 300	100,0	Итого . . .	1 968 300	100,0

Эффективность любой операции печи выражается путем указания количества тепла, затраченного на выполнение полезной работы и отнесенного к общему количеству получаемого тепла. Трудность подсчета эффективности печи заключается в установлении, что именно является полезной работой. Так например, в вышеприведенном тепловом балансе мы можем решить, что тепло в газах, тепловые потери в воде охлаждения и тепловые потери при лучеиспускании — все это тепло окончательно теряется. В этом случае количество полезного тепла составит 1 369 800 Кал, эффективность же выразится в

$$\frac{1\,369\,800}{1\,968\,300} = 69,6\%$$

Однако мы можем предположить, что печь не стала бы работать, если бы: 1) вода остыла, 2) газы улетучивались бы при сравнительно высоких температурах и кроме того, 3) поддержание высокой температуры в печи связано с неизбежной потерей тепла в результате лучеиспускания. Исходя из этого положения, эффективность печи следует считать равной 100%.

Эффективность операций рассчитывается подобным образом лишь для наиболее простых процессов, как например, дистилляция и плавка. Для операций же комплексных, как обжиг и плавка, тепловой баланс является более сложным.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Смесь водорода и кислорода при комнатной температуре будет оставаться, не реагируя, в течение неопределенного времени, однако, будучи нагреты, газы соединятся друг с другом и образуют воду с выделением большого количества энергии. Объясните это кажущееся нарушение принципа Ле-Шателье.

2. Определите вес и качество штейна, получающегося при плавке 100 кг руды, содержащей 25% пирита и 25% халькопирита.

3. На фиг. 86 показано влияние примесей на электропроводность меди. Объясните, почему примесь небольших количеств кислорода повышает электропроводность, в то время как другие примеси понижают ее.

4. Напишите химические реакции, происходящие при удалении железа, свинца, олова, висмута, серы и теллура в процессе огневого рафинирования меди. Что происходит с каждым образующимся при этих реакциях соединением?

5. Известняк, содержащий 89% CaCO_3 и 11% SiO_2 , употребляется в виде флюса в процессе, при котором образуется шлак, имеющий формулу CaSiO_3 .

Подсчитайте процент свободной извести во флюсе.

6. Подсчитайте процент свободного кремнезема в кварците, содержащем 86% SiO_2 и 14% Fe_2O_3 . Отношение в шлаке $\text{SiO}_2 : \text{FeO} = 40 : 60$.

7. Рассчитайте степень кислотности шлаков и напишите их металлургические названия:

а) 20% CaO , 30% FeO , 40% SiO_2 ;

б) $(\text{Fe}, \text{Mn})_2 (\text{Ca}, \text{Mg}) \text{Si}_3\text{O}_9$;

в) $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 20 : 8 : 35$ (примите Al_2O_3 как основание).

8. Руда содержит: 61,5% Fe_3O_4 ; 2,0% MnO_2 ; 14,7% SiO_2 ; 3,6% CaO ; 4,3% Al_2O_3 ; 6,8% MgO .

В процессе плавки все железо и 60% MnO_2 восстанавливаются до металла. Напишите рациональный анализ образующегося шлака.

9. Рассчитайте количество тепла, необходимого для образования 1 кг шлака $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, из составляющих окислов при нагреве его до 1800°. Температура плавления 1550°, температура образования 1700°.

Теплоемкости: Al_2O_3 — 0,226; CaO — 0,201; SiO_2 — 0,279.

Теплота образования шлака 20 000 Кал на молекулярный вес (из составляющих его окислов).

Теплота плавления шлака 100 Кал/кг.

Теплоемкость жидкого шлака 0,40 Кал/кг.

10. Объясните, как может контролироваться температура конвертера скоростью, с которой воздух продувается сквозь шихту?

11. При переработке белого штейна в металлургическую медь в конвертере последний должен быть наклонен таким образом, чтобы фурмы всегда оставались выше уровня черновой меди, потому что иначе медь немедленно затвердеет в фурмах в струе холодного воздуха. Объясните, почему это правильно в случае конвертирования меди и, наоборот неверно в случае конвертирования стали в бессемеровском конвертере.

12. В ходе процесса бессемерования окисляются следующие вещества:

300 кг	S	в	SiO ₂
540 „	C	„	CO
200 „	C	„	CO ₂
200 „	Mn	„	MnO
600 „	Fe	„	FeO.

Упругость дутья равна 25 000 кг/м². Воздуходувка одностороннего действия делает 120 об/мин. Внутренний диаметр цилиндра равен 1,5 м, а ход поршня равен 2 м. Эффективность подачи воздуха 88%.

Определите, сколько времени потребуется для полного конвертирования, если окружающая атмосфера находится в нормальных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

- Barnard E. A., Converter Innovations at Anaconda; Engineering and Mining Journal, Vol. 135, № 2, February 1934.
- Barnard E. A., Waste-Heat Boiler Practice; Engineering and Mining Journal, Vol. 135, № 3, March 1934.
- Bowman J. S., Bag-House Failures Detected by Photoelectric Tube; Engineering and Mining Journal, Vol. 135, № 7, July 1934.
- Bunce E. H., Advance in Zinc Smelting; Engineering and Mining Journal, Vol. 137, № 12, December 1936, p. 599.
- Burt C. C., A New Stack for the Salt Lake Valley; Engineering and Mining Journal, Vol. 136, № 5, May 1935.
- Cavers T. W., Improved Sintering Practice at the Granby Copper Plant, Mining and Metallurgy, Vol. 16, № 341, May 1935.
- Fulton C. H., Principles of Metallurgy; New York, 1910.
- Harlan B. I., Recent Trends in Blast-Furnace Operation and Design; Mining and Metallurgy, Vol. 15, № 333, September, 1934.
- Hayward C. R. a. Tyler P. M., Economic Significance of High-Grade Concentrates; Mining and Metallurgy, Vol. 14, № 360, p. 563, December 1936.
- Hill E. G., Ferrous Metallurgy; Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 27, № 6, June 1935.
- Laist A., Fuming of Zinc from Lead Slags at East Helena; Engineering and Mining Journal, Vol. 128, № 8, August 1929.
- Laist F., Modern Metallurgical Miracles; Engineering and Mining Journal, Vol. 128, № 8, August 1929.
- Lynch G. E., Dust Control an Economy Measure; Engineering and Mining Journal, Vol. 133, № 12, December 1932.
- Mac Michael H. R., Silver-Lead Smelting Progress in Chihuahua, Mexico; Mining and Metallurgy, Vol. 14, № 314, February 1933.

Oldright G. L., Brighton T. B. a. Wilkes D. P., Flash Roasting; Engineering and Mining Journal, Vol. 135, № 3, March 1934.

Oldright G. L., Brighton T. B. a. Wilkes D. P., Removal of Arsenic from Lead Blast Furnace Charge by Roasting; Engineering and Mining Journal, Vol. 135, № 8, August 1934.

Oldright G. L., Brighton, T. B. a. Wilkes D. P., Sulfatizing Roasting; Engineering and Mining Journal, Vol. 134, № 10, October 1933.

Ralston O. C., Fowler M. G. a. Kuzell C. R., Recovering Zinc from Copper Smelter Products; Engineering and Mining Journal, Vol. 136, № 4, April 1935.

Ramseyer C. F., A. Chemical Engineer Views the Steel Industry; A. I. M. E., T. P. 582, Metals Technology, October 1934.

Rolle S. a. Brace P. H., Oxygen-Free High-Conductivity Copper, Its Properties and Uses; Mining and Metallurgy, Vol. 14, № 314, February 1933.

Romanoff W. a. Thieme C. O., Recovery of Smelter Dust and Fume of Secondary Metals Plant; Mining and Metallurgy, Vol. 14, № 322, October 1933.

Schwernin L., The Effect of Fluorspar on the Viscosity of Basic Slags; Metals and Alloys, Vol. 5, June 1934.

Wilkinson A. D. a. Bosqui F. L., The N'Kana Smelter; Mining and Metallurgy, Vol. 15, № 333 and 334, September and October 1933.

Woodward O. H., Smelting and Refining Technique at Port Pirie Australia; Engineering and Mining Journal, Vol. 134, № 4, April 1933.

Ziegler, N. A., Vacuum Furnaces in Metallurgy; Metals and Alloys, Vol. 5, January 1934.

ЛИТЕРАТУРА НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

(дополнение редактора)

Гофман, *Металлургия меди* (перевод), 1933.

Лебедев Е. А., *Металлургия стали*, 1939.

Лоскутов Ф. М., *Металлургия свинца*, 1941.

Металлургия меди, Сборник переводных статей, 1937.

Металлургия свинца, Сборник переводных статей, 1941.

Мостович В. Я. и Анисимов С. М., *Металлургия свинца*, 1940.

Павлов М. А., *Металлургия чугуна*, 1939.

Смирнов В. И., *Отражательная плавка*, 1941.

Его же, *Плавка медных и никелевых руд в шахтных печах*, 1933.

Цейдлер А. А., *Металлургия никеля*, 1939.

Чижиков Д. М., *Металлургия цинка*, 1938.

Шахов Г. А., *Металлургия меди*, 2 изд., 1940.

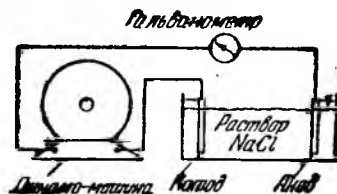
ГЛАВА XIV

ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ

1. Электролиз

Проводники второго рода. Электрический ток, проходящий через металлические проводники (или, как они иначе называются, проводники первого рода), представляет собой направленный поток электронов. Ионизированные растворы и расплавленные кислоты, основания и соли, которые называют электролитами и проводниками второго рода, также «проводят» ток, однако в этом случае механизм прохождения тока совершенно другой.

Для того чтобы представить себе ход электролиза, допустим, что мы имеем небольшую динамомашину постоянного тока, к обоим полюсам которой присоединены провода. В один из этих проводов включен гальванометр для определения направления тока. Когда динамомашинка работает и концы проводов присоединены, через цепь потечет ток и электроны двигаются от отрицательного полюса к положительному (фиг. 150). Если в каком-нибудь месте провода разорвать, ток прекратится, стрелка гальванометра примет нулевое положение, хотя полюсы (концы проводов) будут продолжать нести на себе положительные и отрицательные заряды и разность потенциалов между ними сохранится. Если мы теперь опустим концы проводов в водный раствор NaCl , гальванометр покажет наличие тока, как если бы раствор был обыкновенным металлическим проводником.



Фиг. 150. Схема, иллюстрирующая ход электролиза

Когда кристаллы, подобные NaCl , растворены в воде, большая часть ионов движется как индивидуальные частицы. В 1 см^3 обыкновенного соляного раствора содержатся миллионы этих ионов. Общее число положительных ионов натрия равно общему числу отрицательных ионов хлора. Каждый ион несет на себе один заряд и концентрация обоих видов ионов однородна во всей массе раствора вследствие их свободной диффузии.

Когда два полюса электрического тока погружены в раствор,

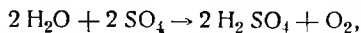
каждый провод, или электрод, приходит в контакт и с положительными и с отрицательными ионами. Электрод, несущий положительный заряд (анод), имеет недостаток свободных электронов, вследствие чего в растворе NaCl притягивает электроны, которые несут ионы Cl^- , находящиеся в непосредственной близости от анода. С другой стороны, катод имеет избыток свободных электронов и он отдает их положительно заряженным ионам Na^+ .

Часто дают такое объяснение, что положительно заряженный анод притягивает отрицательно заряженные ионы Cl^- потому, что они несут противоположные заряды, и что ионы Na^+ притягиваются катодом по той же самой причине. Хотя это само по себе и правильно, тем не менее этот электростатический эффект чувствуется только на расстоянии нескольких атомных диаметров от электрода и поэтому практически не оказывает никакого влияния на проводимость тока. В действительности перераспределение ионов в электролитной ванне, обеспечивающее непрерывный обмен электронов около электродов, объясняется естественной диффузией ионов, атомов и молекул, вызываемой тепловым движением.

Рассмотрим теперь, что происходит с ионом после нейтрализации заряда. Ионы Cl^- , потеряв свои заряды, становятся нейтральными атомами хлора. Эти атомы образуют молекулы Cl_2 . Хлор, образовавшийся таким путем, удаляется из раствора, поднимаясь на поверхность в виде пузырьков газа вблизи анода. Около катода восстанавливается не Na^+ , а водород H^+ , так как потенциал восстановления последнего ниже потенциала восстановления Na^+ (см. электрохимический ряд напряжений). В растворе накапливается избыток гидроксильных ионов OH^- , вследствие чего в катодите¹ образуется NaOH .

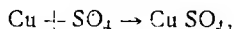
Прежде чем делать выводы относительно законов электролиза, рассмотрим еще два простых примера.

А. Если электролизу подвергается водный раствор CuSO_4 , то ионы Cu^{++} нейтрализуются у катода и атомы меди образуют кристаллический металлический осадок на катоде. У анода нейтрализуются ионы SO_4^{--} . Нейтральная группа SO_4 , как таковая, существовать не может и немедленно реагирует с окружающей водой:



а получающийся кислород удаляется в виде газа.

Реакция, происходящая у анода, зависит от рода материала, из которого сделан анод. В вышеприведенном случае имеется в виду, что анод нерастворим (например свинцовый). Если анод будет медный, с группой SO_4 соединялись бы атомы меди:



¹ Электролит, окружающий катод, называется катодитом, а электролит, окружающий анод, — анолитом.

и в результате этого происходило бы растворение анода. Анод несет положительные заряды, поскольку электроны непрерывно удаляются с него вследствие работы динамомашин. В связи с этим некоторые атомы меди на поверхности анода в действительности являются ионами, поскольку они потеряли электроны. Когда ионы SO_4^{--} приходят в контакт с ионами Cu , образуется CuSO_4 , и ионы Cu^{++} отрываются от электрода и переходят в раствор.

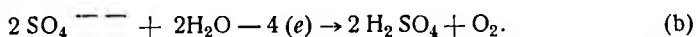
Будет ли данный металл растворяться при определенных условиях — зависит от упругости растворения металла, от осмотического давления ионов этого металла в растворе и от разности потенциалов между двумя электродами.

Теперь напишем химические реакции, происходящие при электролизе CuSO_4 . Символ (e) означает один электрон.

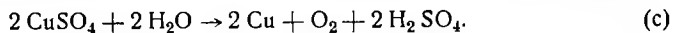
Во всех случаях у катода происходит следующая реакция:



Реакция у анода, если последний нерастворим:



Полная реакция, получающаяся сложением (a) и (b), будет:



Реакция у анода, если последний растворим (медь):

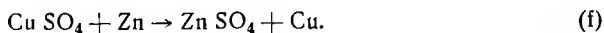


Реакция (d) является обратной (a). Медь в этом случае переходит с анода на катод, но при этом не происходит изменения состава электролита.

Наконец, в случае применения анода из какого-либо другого растворимого металла (например из цинка) будет происходить следующая анодная реакция:



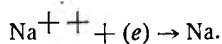
а реакция в ванне:



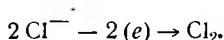
Реакция (f) не может продолжаться неопределенно долго, потому что после того как концентрация ZnSO_4 в электролите становится достаточно высокой, цинк начинает отлагаться на катоде

Б. Рассмотрим реакцию, происходящую при электролизе расплавленного NaCl между угольными электродами. Расплавленный NaCl так же ионизирован, как и в водном растворе.

У катода:



У анода:



В результате этого металлический натрий собирается около катода (в виде жидкости при температурах, достаточно высоких для расплавления NaCl), а Cl₂ удаляется в виде газа около анода.

Механизм электролиза. Из приведенных выше примеров вытекает несколько общих правил, управляющих реакциями при электролизе.

1. При электролизе происходят в эквивалентных отношениях две самостоятельные химические реакции. У катода происходит восстановительная, а у анода окислительная реакции.

2. При электролизе прохождение тока через электролит не является результатом потока свободных электронов. Движение ионов, которое обеспечивает непрерывный обмен электронов, происходит вследствие диффузии.

3. Изменение и перемещение у катода касается одного и того же числа электронов, что и у анода. Таким образом две реакции химически эквивалентны. Для иллюстрации укажем, что если на катоде отложится 23,00 г Na (пример В), то в то же самое время на аноде выделится 35,46 г.

4. Анодная и катодная реакции могут в итоге привести к изменению состава электролита или они могут балансировать друг друга. В последнем случае происходит перенос металла с анода на катод.

Закон Фарадея. Этот закон дает необходимые и достаточные сведения для решения вопросов, касающихся движения тока при электролизе. По этому закону один граммэквивалент материала претерпевает химические изменения у каждого электрода при прохождении через электролитную ванну 96 500 кулонов электричества.

Единицы электричества. Ампер (а) представляет единицу силы тока, при котором в одну секунду отлагается 0,00111800 г Ag из раствора азотнокислого серебра, при условии, что все 100% электрического тока идут на электролитическое отложение.

Ом (Ω) — мера электрического сопротивления, равная сопротивлению столбика ртути одинакового поперечного сечения весом 14,4521 г и высотой 106,300 см при 0°.

Кулон — количество электричества, переносимое в одну секунду постоянным током силой в 1 а. Кулон называют также ампер-секундой. Ампер-час (а-ч) представляет собой количество электричества, прошедшее через данную точку в течение часа при силе тока в 1 а. Число Фарадея (обозначается буквой F) равно 96 500 кулонам.

Сила тока, сопротивление и напряжение связаны между собой законом Ома:

$$E = IR, \quad (1)$$

где I — сила тока, а;
 R — сопротивление, ом;
 E — потенциал (напряжение), в.

Следовательно, вольт (в) есть электрический потенциал, требующийся для того, чтобы получить ток силой в 1 а при сопротивлении в 1 ом. Определения, данные амперу и ому, являются их оригинальными и самостоятельными определениями, определение же вольта выведено в зависимости от первых двух.

Ватт (вт) является единицей электрической мощности и равен мощности, необходимой для получения тока силой в 1 а, при разности потенциалов в 1 в. Если мы обозначим через W — мощность в ваттах, через I — силу тока в амперах и E — напряжение в вольтах, то:

$$W = EI, \tag{2}$$

а из закона Ома следует, что:

$$W = I^2 R, \tag{3}$$

где R — сопротивление в омах.

Киловатт (квт) равен 1000 в.

Единицей электрической энергии является джоуль или ватт-секунда. Он может быть определен как 1 кулон электричества при потенциале в 1 в. Если обозначить Q — кулоны, K — джоули и E — вольты, то:

$$K = EQ. \tag{4}$$

Электрохимическим эквивалентом элемента называется его грамматомный вес, деленный на валентность.

Единицы мощности и энергии могут быть переведены одна в другую на основе следующих отношений:

- 1 киловатт = 1,341 лошадиной силы;
- 1 ватт = 44,24 фунто-футов в мин.;
- 1 джоуль = 0,239 г-кал (кал);
- 1 киловатт-час = 860,3 кг-кал (Кал).

Пример. Сколько меди может быть получено при электролизе раствора CuSO_4 током силой в 30 а в течение 8 часов?

Решение. Всего через раствор пройдет:

$$30 \cdot 3600 \cdot 8 = 864\,000 \text{ кулонов}$$

$$\frac{864\,000}{96\,500} = 8,95,$$

но мы знаем, что 1 ф отлагает $\frac{63,57}{2} = 31,8$ г меди, следовательно, всего будет отложено:

$$8,95 \cdot 31,8 = 284 \text{ г Cu.}$$

Эффективность тока. Закон Фарадея об электролизе не имеет никаких исключений, тем не менее может случиться, что не весь

ток пойдет на осаждение металла, как это было бы желательно. Например, если электролит содержит CuSO_4 и H_2SO_4 , некоторое количество ионов H^+ может нейтрализоваться у катода, в результате чего не весь ток пойдет на отложение меди. Эффективность тока определяется как отношение количества фактически отложенного металла к теоретическому. Если в приведенном примере на катоде фактически отложилось бы 263 г, то эффективность тока составила бы:

$$\frac{263}{284} \cdot 100 = 92,6\%$$

Плотность тока. В любом процессе электролитического осаждения металла плотность тока определяет физический характер осадка. Низкие плотности тока обычно дают мелкокристаллические осадки, плотно пристающие к катоду. При высоких плотностях тока часто получают крупнокристаллические осадки, которые не крепко связаны с поверхностью катода.

Плотностью тока называется мера интенсивности тока на поверхности электрода и для большинства металлургических операций она выражается в амперах на 1 м^2 (или 1 дм^2) катодной поверхности. Если анод и катод имеют одинаковые площади поверхности, то и плотности тока будут одинаковы на каждом электроде.

Сопротивление электролита. Хотя прохождение тока в электролитной ванне отличается от прохождения тока в металлическом проводнике, тем не менее сопротивление электролита подчиняется тому же закону (Ома), что и сопротивление проводников первого рода, правда, с одним исключением, которое будет описано несколько ниже. Если через ρ обозначить сопротивление 1 см^3 электролита в омах (удельное сопротивление), то сопротивление слоя электролита с высотой, равной $l \text{ см}$, и с поперечным сечением в 1 см^2 будет равно:

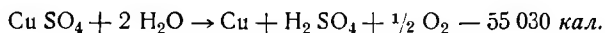
$$R = \rho \frac{l}{s}. \quad (5)$$

При изменении напряжения в случае прохождения тока через металлический проводник сила тока изменяется линейно и пропорционально напряжению; в самом деле, поскольку R постоянно, то, согласно закону Ома:

$$E = IR.$$

Графическое изображение силы тока в зависимости от напряжения выражается прямой линией, как показано на фиг. 151,а. На фиг. 151,б представлена кривая, изображающая эту же зависимость для электролитной ванны, состоящей из платиновых электродов и раствора CuSO_4 . В последнем случае вначале некоторое время не наблюдается сколько-либо заметной силы тока, до тех пор, пока напряжение не достигнет величины, отмеченной

точкой с, которая представляет собой напряжение разложения CuSO_4 . В целом в этой ванне происходит следующая химическая реакция:



Как видим, реакция эндотермическая, и на каждые 63,57 г отложенной меди поглощается 55 030 кал.

Из уравнения (4) мы видим, что электрическая энергия равна произведению напряжения E на количество электричества Q . Поскольку для выделения 63,57 г Cu требуется 2 F или 193 000 кулонов (закон Фарадея), а также ввиду того, что разложение CuSO_4 осуществляется посредством электрической энергии, то:

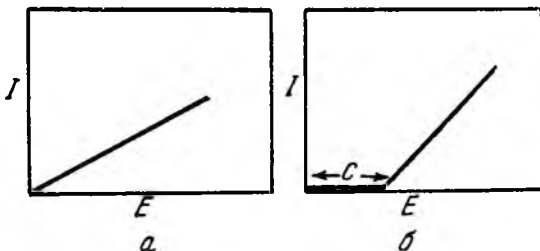
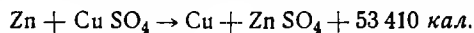
$$jE \cdot 193\,000 = 55\,030,$$

где j является коэффициентом для перевода джоулей в калории $j = 0,239$.

$$K = \frac{55\,030}{193\,000 \cdot 0,239} = 1,19 \text{ в.}$$

Полученная величина представляет собой напряжение разложения для этой реакции, или минимальное напряжение, при котором поступает достаточно энергии для разложения. Поскольку количество электричества, требующегося для любой реакции, определяется законом Фарадея, количество электрической энергии может быть увеличено до соответствующих размеров путем повышения напряжения. В приведенном выше примере на электродах необходимо создать напряжение, равное 1,19 в, прежде чем появится какой-либо ток, после этого сила тока будет повышаться пропорционально напряжению в соответствии с законом Ома. Заметим, что в случае применения медных электродов в данном растворе напряжение (или потенциал) разложения было бы равно нулю. В этом случае анод растворился бы, и в ванне не происходило бы изменения состава, а следовательно, и не происходило поглощения энергии.

В элементе Даниэля анодом является цинк, подвешенный в анолите ZnSO_4 , а медный катод подвешен в католите CuSO_4 . В элементе происходит следующая реакция:



Фиг. 151. Кривые зависимости силы тока от напряжения:

а — у проводников первого рода; б — в электролитной ванне (с нерастворимым анодом)

В этом случае реакция экзотермическая, т. е. тепло выделяется. Вместо некоторого напряжения, необходимого для развития реакции, в данном случае она идет сама собой и ванна производит электричество с напряжением, равным E вольт. В целях расчета E поступим, как и в предыдущем случае:

$$E = \frac{53\,410}{193\,000 \cdot 0,239} = 1,15 \text{ в.}$$

Это уравнение может быть выражено в общем виде, а именно:

$$E = \frac{-\Delta H^*}{n j F}, \quad (6)$$

где E — напряжение разложения, в;
 ΔH — теплота реакции, кал;
 n — валентность;
 j — 0,239;
 F — число Фарадея.

Сокращенно уравнение (6) можно написать следующим образом:

$$E = \frac{-\Delta H}{23\,060 n}. \quad (7)$$

Это уравнение и выражает собой правило Томсона.

Правило Томсона ценно тем, что его происхождение бросает свет на смысл напряжения разложения и дает метод расчета (приблизительно) напряжения разложения данной реакции. Правило Томсона, однако, не всегда точно по той причине, что не вся химическая энергия переходит в электрическую (как это было допущено). Когда энергия переходит из одной формы в другую, тепловая энергия или поглощается, или выделяется в окружающую среду, что не предусматривается правилом Томсона. Правильным уравнением, в котором принимаются во внимание все факторы, является уравнение Гиббса-Гельмгольца

$$E = \frac{-\Delta H}{n j F} + T \frac{dE}{dT}, \quad (8)$$

где T — абсолютная температура.

Если величина температурного коэффициента $\frac{dE}{dT}$ неизвестна, то уравнение Гиббса-Гельмгольца не может быть использовано для расчетов. Для большинства металлургических работ правило Томсона является достаточно точным. Однако в некоторых случаях выражение $T \frac{dE}{dT}$ слишком велико, чтобы быть отброшенным даже при приближенных вычислениях.

* ΔH отрицательно, когда происходит экзотермическая реакция.

Химическая энергия, которая проявляется в форме электрической энергии, не есть точно теплота реакции, а представляет собой изменение свободной энергии ΔF . ΔF и E связаны простым законом:

$$\Delta F = -n \cdot 23\,074 E, \quad (9)$$

где ΔF — изменение свободной энергии в калориях, а E — напряжение ванны в вольтах. Уравнение (9) или его эквивалент используются при выводе уравнения Гиббса-Гельмгольца.

Перенапряжение, контактные потенциалы. При расчете общего напряжения E_T , требующегося для данной электролитической операции, употребляется следующее уравнение:

$$E_T = E_d + E_c + E_g + E_k,$$

где E_d — напряжение разложения;
 E_c — напряжение, необходимое для преодоления омического сопротивления электролита;
 E_g — перенапряжение, **требующееся для отложения металла и выделения газа**;
 E_k — контактный потенциал или падение напряжения вследствие сопротивления электродных контактов.

Величины E_g и E_k должны быть определены, в то время как E_d и E_c могут быть вычислены. Применение этих величин к конкретным задачам иллюстрируется в приведенном ниже примере.

Расположение оборудования. На больших электролитных заводах, производящих электролитную медь, цинк или свинец, в электролитных цехах находится большое число баков, которые служат в качестве электролитных ванн (фиг. 152). Каждая из них содержит ряд катодов и анодов, размещенных настолько близко друг от друга, чтобы сопротивление электролита было минимальным.

Электроды располагаются с таким расчетом, чтобы все катоды или аноды в данной ванне могли бы удаляться из нее группами, обычно при помощи крана. В гальваностегических процессах иногда применяют нерастворимые аноды, и поскольку они не растворяются, их не удаляют в течение сравнительно длительного времени. Для электролитического рафинирования отливают аноды из черного металла, который подлежит рафинированию. Катоды бывают двух типов, любой из которых может быть употреблен для рафинировочных или гальваностегических целей. Катодный начальный лист может быть изготовлен из того металла, который подлежит отложению, или из какого-либо другого металла. Примерами первого типа являются начальные медные и свинцовые листы, употребляемые при электролизе этих двух металлов. Они отливаются (свинец) или изготавливаются электролитическим путем (медь) в форме тонких листов из рафинирован-

ных металлов. Применение алюминиевых катодов при электролизе цинка является примером катодов второго типа.

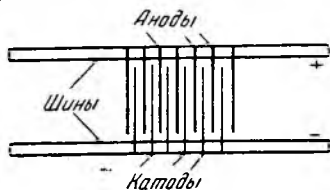
Электроды в каждой ванне соединены параллельно (за исключением «системы серии» при электролизе меди), а группа ванн соединена в серии, образующие цикл. Тот факт, что ванны в данном цикле размещены сериями, делает возможным употребление стандартных электрических генераторов. Падение напряжения в любой ванне может достигать лишь одного и двух вольт, но



Фиг. 152. Внешний вид цеха для электролитического рафинирования меди

при соединении соответствующего числа ванн в серии общее падение напряжения может быть доведено до величины, необходимой для работающего генератора. Поскольку аноды и катоды в каждой ванне соединены параллельно, получается такой же эффект, как если бы каждая из них имела только один большой анод и один катод и площадь этого гипотетического катода равнялась бы суммарной площади (обеих сторон) действительных катодов в одной ванне. Аноды и катоды имеют лапы и ушки, за которые они могут быть подвешены в ванне, при этом одна лапа лежит на тяжелом медном проводнике (шина), который проводит ток. На фиг. 153 представлена схема, показывающая электрические соединения в электролитической ванне.

В целях поддержания постоянного состава электролита во всех точках системы электролит циркулирует через ванны. Обычно определенное число ванн располагается каскадно, так что электролит самотеком течет из одной ванны в другую. После прохождения последней ванны электролит перекачивается обратно в первую ванну. В некоторых случаях электролит очищают, нагревают и пропускают через цикл выщелачивания перед возвращением в электролитные ванны.



Фиг. 153. Схема расположения электродов в ванне

Производственные детали других электролитных процессов, отличающихся от описанных, будут освещены ниже.

Примеры: I. Электролит — CuSO_4 ; катод — медные листы; аноды — свинцовые; среднее сопротивление электролита $5,6 \text{ ом/см}^3$; электроды находятся на расстоянии $4,2 \text{ см}$ друг от друга; плотность тока 175 а/м^2 ; перенапряжение у анода $0,48 \text{ в}$; падение напряжения в контактах катодов с шиной $0,06 \text{ в}$, а в контактах анодов с шиной $0,12 \text{ в}$. Эффективность тока (выход металла по току) 90% ; сила тока на ванну 1000 а .

Требуется определить:

- 1) падение напряжения вследствие омического сопротивления электролита;
- 2) напряжение разложения;
- 3) падение напряжения от анода к катоду;
- 4) падение напряжения между фидерами;
- 5) вес меди, осаждаемой за сутки в одной ванне;
- 6) расход мощности в киловаттах на ванну;
- 7) расход энергии в киловатт-часах на 1 кг осажденной меди.

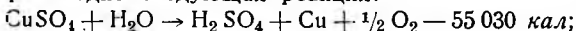
Решение.

$$\rho = 5,6; l = 4,2; S = 10\,000 \text{ см}^2 (1 \text{ м}^2) \text{ и } I = 175 \text{ а};$$

$$R = \rho \frac{l}{S} = 5,6 \cdot \frac{4,2}{10\,000} = 0,00235 \text{ ом};$$

$$E_c = IR = 175 \cdot 0,00235 = 0,41 \text{ в.} \tag{1}$$

В ванне происходит следующая реакция:



$$E_d = \frac{55\,030}{23\,060 \cdot 2} = 1,19 \text{ в}; \tag{2}$$

$$(E_T - E_k) = E_c + E_d + E_g = 0,41 + 1,19 + 0,48 = 2,08 \text{ в}; \tag{3}$$

$$E_T = 2,08 + 0,06 + 0,12 = 2,26 \text{ в.} \tag{4}$$

За сутки в одной ванне осаждается меди:

$$\frac{0,90 \cdot 1000 \cdot 86\,400}{96\,500} \cdot \frac{63,6}{2} \cdot \frac{1}{1000} = 25,6 \text{ кг}; \tag{5}$$

$$2,26 \cdot 1000 = 2260 \text{ квт} = 2,26 \text{ квт на ванну}; \tag{6}$$

$$2,26 \cdot 24 = 54,2 \text{ квт-ч на ванну в сутки};$$

$$\frac{54,2}{25,6} = 2,12 \text{ квт-ч на } 1 \text{ кг Cu.} \tag{7}$$

II. Медеелектролитный цех имеет 1080 ванн, каждая из которых содержит 24 катода и 25 анодов. Размер катодных листов $1 \times 0,8$ м (погруженная площадь). Работают 5 генераторов по 1200 квт каждый на 216 ванн. Плотность тока 250 а/м^2 и среднее расстояние между анодной и катодной поверхностью 5 см. Эффективность тока (выход металла по току) 92%. Падение напряжения в контактах и вследствие других потерь равно 40% от общего падения напряжения.

Требуется определить:

- 1) производительность цеха;
- 2) увеличение толщины катода за сутки;
- 3) напряжение на ванну;
- 4) удельное сопротивление электролита.

Решение.

Катодная поверхность на ванну:

$$2 \cdot 0,8 \cdot 1 \cdot 24 \approx 40 \text{ м}^2$$

или $40 \cdot 250 = 10\,000 \text{ а}$ на ванну.

Количество осаждаемой меди за сутки:

$$\frac{63,6}{2 \times 96\,500} \cdot 10\,000 \cdot \frac{86\,400}{1000} \cdot 1080 = 308\,000 \text{ кг.}$$

Количество осаждаемой меди за сутки с учетом выхода металла по току:

$$308\,000 \cdot 0,92 = 284\,000 \text{ кг.} \quad (1)$$

На 1 катоде осаждается:

$$\frac{284\,000}{1080 \cdot 24} = 10,93 \text{ кг} = 10\,930 \text{ г.}$$

Объем меди, осаждаемой на 1 катоде:

$$\frac{10\,930}{8,7} = 1260 \text{ см}^3.$$

Площадь катода (1 сторона)

$$80 \times 100 = 8000 \text{ см}^2.$$

Увеличение толщины катода составляет:

$$\frac{1260}{8000} = 0,1575 \text{ см} \quad (2)$$

Падение напряжения на цикл:

$$\frac{1\,200\,000}{10\,000} = 120 \text{ в.}$$

Падение напряжения на ванну:

$$\frac{120}{216} = 0,555 \text{ в.} \quad (3)$$

Падение напряжения на ванну вследствие сопротивления электролита

$$0,555 \cdot 0,60 = 0,333 \text{ в.}$$

Сила тока на 1 см^2 :

$$I = \frac{250}{10\,000} = 0,025 \text{ а/см}^2.$$

Сопротивление:

$$R = \frac{E}{I} = \frac{0,333}{0,0269} = 13,3 \text{ ом.}$$

Удельное сопротивление:

$$\rho = R \frac{S}{l} = \frac{13,3 \cdot 1}{5} = 2,66 \text{ ом/см}^2. \quad (4)$$

Факторы, влияющие на сопротивление электролита. Сопротивление любого электролита понижается в зависимости от увеличения числа ионов в единице его объема, и для того, чтобы поддержать среднее сопротивление постоянным, насколько это возможно, стараются не допустить полного выделения металла из электролита. В нем всегда задерживается некоторое количество металла, и попытки удалить весь металл из электролита не только повысили бы сопротивление, но вызвали бы осаждение на катоде других металлов, растворенных в электролите. Во многих операциях в электролите содержится некоторое количество свободной кислоты, которая образуется при разложении соли. При этом необходимо следить, чтобы концентрация кислоты в электролите находилась в определенных границах. Небольшие количества кислоты способствуют понижению сопротивления электролита, однако значительные количества ее в электролите могут повести к большим потерям металла за счет химической коррозии катода.

Поскольку диффузия является основным фактором, влияющим на сопротивление электролита, повышение температуры (которая усиливает тепловое движение ионов) поведет к заметному уменьшению сопротивления электролита. По этой причине электролит иногда подогревают, однако преимущества, получаемые в результате пониженного сопротивления, могут быть перекрыты следующими недостатками:

- 1) стоимостью подогрева;
- 2) потерями от испарения;
- 3) трудными условиями работы, обусловленными повышенной температурой и влажностью;

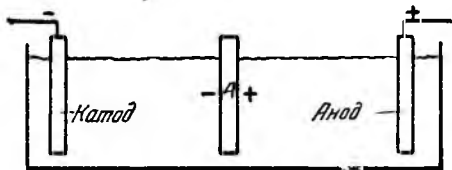
4) повышенным химическим растворением электродов свободной кислотой в электролите; быстрая коррозия растворимого анода может повести к слишком высокой концентрации металлической соли в электролите, коррозия же катода понижает выход металла по току.

Заводские операции. В больших электролитных цехах основными операциями являются: 1) выгрузка катодов, когда они достаточно наращены за счет осаждения на них металла; 2) обдирка катодов, когда это необходимо; 3) замещение катодов или начальных листов в ваннах и 4) удаление анодного скрапа и подвешивание новых анодов.

Электролитические осадки на катоде имеют тенденцию обра-

зовывать дендритные наросты, которые иногда становятся очень длинными, вызывая короткое замыкание между анодом и катодом. Ванны должны осматриваться через определенные интервалы времени, чтобы своевременно устранять эти наросты. Анодный шлам собирается на дне электролитных ванн и время от времени он должен оттуда удаляться.

Биполярные (промежуточные) электроды. Если в электролитной ванне между анодом и катодом подвесить металлический электрод, он будет проводить ток, хотя он и не соединен с основными электродами. Если в электролитной ванне на одном конце установлен катод, а на другом — анод, как это показано на фиг. 154, то между электродами в электролите будет существовать разность потенциалов. Теперь, если между анодом и катодом



Фиг. 154. Электролитная ванна с биполярным (промежуточным) электродом

подвесить промежуточный электрод, то ток будет течь через него. Допустим, что электролитная ванна состоит из медных электродов в электролите CuSO_4 и что промежуточный электрод также представляет собой медный лист. Сторона промежуточного электрода, обращенная к аноду, будет отрицательной в отношении анода, так что медь будет растворяться в аноде и осаждаться на ближайшей стороне промежуточного электрода. Другая сторона промежуточного электрода будет положительной в отношении катода, и медь будет растворяться с промежуточного электрода и осаждаться на катоде. В результате, медь, осаждающаяся на одной стороне промежуточного электрода, растворяется на другой стороне его. Такой промежуточный электрод называется биполярным. Единственной областью применения биполярного электрода является «система серии» при электролизе меди.

Поведение примесей при электролизе. При электролизе меди аноды обычно содержат менее 0,5% примесей. Это количество слишком мало, чтобы оказывать существенное влияние на напряжение. В таком случае можно допустить, что аноды и катоды состоят из чистой меди. При аффинаже благородных металлов (металл Дорэ) электролитическими способами (Тума или Мебиуса) металлические примеси в аноде могут составлять большой процент и в этом случае растворение анода вызовет определенные потери напряжения.

Примеси попадают в электролит или в процессе выщелачивания, или при растворении анода в процессе электролиза.

При хорошем контроле процесса никакие примеси из электролита не должны отлагаться на катоде; небольшие количества примесей, находящиеся иногда в составе катода, являются след-

ствием механического загрязнения его из электролита или шламов.

Ниже приводятся общие правила относительно поведения примесей.

1. Когда анод растворяется, примеси менее благородные, чем основной металл, из которого состоит анод, будут также растворяться. Более благородные примеси не растворяются, но падают на дно ванны и образуют анодный шлам. Так например, при электролизе меди железо растворяется, а золото и серебро не растворяются.

2. Некоторые примеси образуют нерастворимые соли и осаждаются. В случае, если свинец растворен в сульфатном растворе, то он осаждается в виде $PbSO_4$.

3. Растворенные примеси обычно не отлагаются на катоде, если потенциал восстановления для реакции меньше, чем падение напряжения между анодом и катодом. Потенциал восстановления $AuCl_3$ равен 0,39 в, а потенциал восстановления $CuCl_2$ равен 1,36 в. Следовательно, золото может отлагаться на катоде из хлористого раствора при напряжении, например, в 0,50 в. Растворенная же медь будет отлагаться, если разность потенциалов будет больше 1,36 в.

Если сочетаются два металла с приблизительно одинаковыми потенциалами восстановления, то металлы могут отлагаться на катоде одновременно в виде сплава.

4. Металлы отлагаются на катоде в соответствии с законом действующих масс; при всех прочих равных условиях в первую очередь будет отлагаться тот металл, ионы которого присутствуют в большем количестве. В гидрометаллургических операциях выщелачивающий раствор нередко регенерируется, в случае же электролитического рафинирования электролит остается в замкнутом цикле и поэтому некоторые растворимые примеси могут накопиться до такой степени, что они начнут отлагаться на катоде. В целях предотвращения такой высокой концентрации примесей часть электролита удаляется из цикла для очистки. В практике рафинирования меди около 1% общего количества электролита непрерывно удаляется из главного цикла и заме-



Фиг. 155. Поперечный разрез начального медного катода:

начальный слой состоит из мелких кристаллов; это объясняется тем, что первый слой осаждается при более низкой плотности тока; неровная линия показывает шероховатость основного металла вследствие плохой подготовки поверхности

щается очищенным электролитом или свежим раствором. Медь может быть удалена из загрязненного электролита посредством цементации, этим путем можно предохранить электролит от накопления в нем таких растворимых примесей как железо, никель, висмут, мышьяк и сурьма.

5. Правильно осуществляемые процессы электролитического рафинирования или гальваностегии дают очень чистый металл. В большинстве случаев путем электролитического рафинирования получают металлы более чистые, чем каким-либо другим методом.

2. Применения электролиза

Ниже дается краткое описание наиболее важных электролитических процессов.

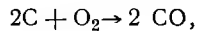
Рафинирование меди по системе мультиплъ. Аноды отливаются из черновой меди, содержащей золото и серебро и прошедшей стадию огневого рафинирования. Медь не подвергается электролитическому рафинированию, если она не содержит благородных металлов. Катоды представляют собой листы чистой меди, полученные электролитическим путем (фиг. 155). Электролит состоит из CuSO_4 и 12% свободной кислоты. Плотность тока составляет 150—250 а/м^2 . Золото, серебро и платина совместно с другими примесями переходят в анодный шлам. Электролиз является единственным методом для извлечения благородных металлов из меди.

Электролиз меди по системе серии. Этот метод сходен с системой «мультиплъ» во всех отношениях за исключением порядка размещения электродов. Электроды в каждой ванне располагаются серийно и только два крайних электрода соединены с шиной или с главной магистралью. Остальные электроды являются биполярными. Анодная медь растворяется с одной стороны, а чистая электролитная медь осаждается на другой стороне электрода. Процесс продолжается до тех пор, пока вся медь не рафинируется, т. е. не перейдет с одного электрода на следующий. Электроды изготавливаются чаще из прокатной, чем из литой меди. При этом методе работы нет отдельных анодов и катодов, — каждый электрод служит и катодом и анодом.

Осаждение при гидрометаллургическом извлечении меди. В этом случае употребляют нерастворимые аноды (свинец, сурьмянистый свинец, магнетит, кремнистый чугун, кремнистую медь), а катодами служат листы из чистой меди. Электролит состоит из медьсодержащего раствора, полученного в процессе сернокислотного выщелачивания. В результате электролиза содержание меди понижается (например с 2,70 до 2,30%), а содержание свободной H_2SO_4 повышается (например с 2,20 до 2,45%). Электроды в каждой ванне расположены параллельно (по системе «мультиплъ»). В остальном осаждение при гидрометаллургическом извлечении не отличается от описанных процессов.

Осаждение при гидрометаллургическом извлечении цинка. Электролит, полученный в результате выщелачивания обожженных цинковых концентратов, агитируется с цинковой пылью в целях нейтрализации свободной кислоты и осаждения металлических примесей. Затем чистый раствор $ZnSO_4$ подвергается электролизу в ваннах, которые похожи на ванны, применяемые при электролизе меди. Аноды нерастворимые (обычно свинцовые), а катоды представляют собой прокатанные алюминиевые листы, с которых осажденный цинк удаляется. Электролит, поступающий в ванны, содержит около 10% Zn в форме сульфата, а также следы H_2SO_4 . Электролит, выпускаемый из ванны, содержит около 2,5% Zn и 11,5% свободной кислоты. Плотность тока может быть равной около 300 a/m^2 .

Извлечение алюминия (электролизом расплавленной среды). Очищенный и кальцинированный глинозем Al_2O_3 , полученный в результате обработки бокситов, растворяется в расплавленном криолите ($3NaF \cdot AlF_3$) и подвергается электролизу с угольными электродами. Расплавленный криолит растворяет около 25% Al_2O_3 , и свежие порции этого материала добавляют в цикл в ходе процесса. Электролиз ведется в графитовых тиглях или в печах с графитовой футеровкой, причем футеровка служит катодом. Угольные аноды вводятся сверху. Алюминий выделяется у катода, а кислород — у анода. Поскольку алюминий тяжелее электролита, он собирается на дне ванны в виде расплавленного металла и выпускается через определенные промежутки времени. Выделяющийся кислород реагирует с углеродом анода:



т. е. разрушает аноды, вследствие чего их необходимо регулярно менять.

Температура ванны приблизительно равна 900°. Электрический ток должен обеспечивать достаточное количество теплоты для того, чтобы поддержать шихту в расплавленном состоянии, а равно и для выполнения электролиза. Плотность тока равна 6500—75000 a/m^2 катодной поверхности; требуемое напряжение составляет около 7 в.

Извлечение магния (электролизом расплавленных сред). Магний в большинстве случаев получается путем электролиза расплавленной смеси безводного хлористого магния с хлористым натрием или калием. Электролит поддерживается в расплавленном состоянии за счет электрического тока. В процессе электролиза выделяются металлический магний и хлор. Применяются угольные аноды и железные катоды. Ввиду того, что расплавленный магний легче электролита, требуются ванны особой конструкции, позволяющей предохранить получающийся жидкий металл от окисления.

Процесс Хупса для рафинирования алюминия (по двухслой-

ному методу). Ввиду того, что легкие металлы (алюминий и магний) с трудом поддаются рафинированию, обычно приходится рафинировать сырой материал (бокситы и соли магния). Процесс Хупса представляет собой электролитический метод рафинирования алюминия (обычно сплавов). Рафинировочная печь имеет угольное дно, которое служит анодом, катоды — также угольные и их погружают в ванну сверху. Электролит состоит из расплавленных фтористых солей, которые имеют больший удельный вес, чем чистый алюминий, но меньший, чем сплав. В соответствии с этим загрязненный расплавленный металл (сплав) собирается на дне ванны, и слой его является анодом. Чистый металл отделяется у катода и образует слой над электролитом.

Процесс Бетса. Загрязненный свинец отливается в аноды (растворимые) и рафинируется процессом, похожим на электролиз меди. Катоды представляют собой тонкие литые листы чистого свинца. Электролит состоит из водного раствора фторосиликата свинца $PbSiF_6$ и фтористокремниевой кислоты H_2SiF_6 . Плотность тока составляет 140—160 а/м².

Процесс Хибинетта. Медноникелевые сплавы, получающиеся в результате обработки медноникелевого штейна и загрязненные различными примесями, отливаются в аноды и подвергаются электролизу в слабом серноокислом растворе. Анолит и католит отделяются посредством мешков из холста (диафрагмы). Аноды растворяются равномерно, анолит содержит сульфаты меди и никеля.

Этот анолит пропускается через гранулированный никель в целях цементации из него меди, а затем очищенный раствор сульфата никеля поступает в катодное отделение, где никель осаждается на катоде.

Электролитический аффинаж металла Дорэ. Металл (сплав) Дорэ, который представляет собой в основном сплав серебра с золотом и с меньшим количеством цветных металлов, может быть рафинирован при помощи процесса Мебиуса или Бальбаха-Тума. Аноды, представляющие собой металл Дорэ, помещаются в корзинку, покрытую тканью (процесс Бальбаха-Тума) или подвешиваются в тканевых мешках (процесс Мебиуса). Катодом в процессе Бальбаха-Тума служит угольное дно (плитки графита) фарфоровой ванны, на котором и отлагается кристаллический осадок катодного серебра. Золотые шламы (содержащие цветные и платиновые металлы) остаются в тканевых мешках. Отложившееся серебро переплавляется в слитки. Электролит представляет собой практически нейтральный водный раствор азотнокислого серебра и азотнокислой меди.

Процесс Вольвилля. Практически чистое золото¹ (такое, как металл, полученный в результате плавки и разливки шламов из

¹ Автор высказывает точку зрения американских специалистов по аффинажу, считающих целесообразным наплавлять в электролит только довольно

ванн Мебиуса или Тума), может быть рафинировано электролизом в водном растворе $\text{AuCl}_3 + \text{HCl}$. Аноды отливаются из поступающего в аффинаж золота, а катодные листы (начальные) прокатываются из чистого золота. Полученные в результате электролиза катоды представляют собой чистое золото, которое может быть переплавлено и отлито в слитки. Серебро переходит в шлам (AgCl), откуда извлекается. Платиновые металлы накапливаются в электролите и для их извлечения необходимо периодически обрабатывать электролит, при этом удаляют также примеси других металлов.

Гальваностегия. Электролитическое нанесение поверхностного покрытия металла на готовый металлический предмет называется гальваностегией. Металлическое покрытие делается или для украшения, или для предохранения от коррозии, или с той и другой целью. Почти всегда металл, которым покрывают готовую вещь, более дорогой, чем тот, из которого сделана сама вещь. С помощью гальваностегии получают предметы с поверхностными свойствами дорогих металлов и вместе с тем значительно дешевле, чем если этот предмет целиком изготовить из дорогого металла.

При электролитическом рафинировании и осаждении при извлечении физическое состояние осадка не имеет большого значения; в этих случаях важно лишь, чтобы осадок был чистым, достаточно однородным и удержался на катоде до тех пор, пока он будет удален и переплавлен. В этом случае наиболее важным является выход металла по току, скорость отложения и чистота осадка. В гальваностегии, однако, самым важным является физический характер покрытия, и поэтому во многих случаях приходится жертвовать скоростью и высокой эффективностью тока, чтобы обеспечить образование ровного компактного отложения металла. Гальваностегические покрытия ни в какой степени не образуют сплава с покрываемым металлом.

Химический состав электролита является весьма важным фактором, от которого зависит характер образующегося осадка. В гальваностегии различных металлов применяют сотни различных электролитов. Другими важными факторами в гальваностегии являются:

- 1) природа металла, употребляемого в качестве покрытия;
- 2) характер предмета, подлежащего покрытию;
- 3) плотность тока;
- 4) температура;

чистое золото. В действительности можно аффинировать металл, содержащий до 15% Ag и до 6% Cu . Для электролиза золота, содержащего значительное количество серебра (выше 5%), необходимо применять ассимметрический ток, получающийся наложением переменного тока на постоянный, причем э. д. с. первого несколько больше, чем второго. Применение такого тока дает возможность аффинировать электролизом золото, содержащее до 20% примесей. *Прим. ред.*

- 5) циркуляция электролита;
- 6) толщина осадка;
- 7) химические продукты электролиза — выделяющиеся газы и нерастворимые осадки;
- 8) «рассеивающая способность» электролита.

Влияния большинства вышеуказанных факторов находятся во взаимной зависимости, и каждый металл требует создания определенных условий для успешного покрытия. Под «рассеивающей способностью» электролита понимается его способность обеспечить равномерное по толщине покрытие. Рассеивающая способность разных электролитов весьма различна, и этот фактор играет большую роль в покрытии предметов сложных форм.

В процессах гальваностегии применяются как растворимые, так и нерастворимые аноды. При соответствующем подборе подходящих электролитов на катоде могут быть отложены не только чистые металлы, но и их сплавы, например бронза. Твердые металлы, такие как хром, не могут быть полированы, однако, если покрываемый предмет предварительно отполирован, то при хромировании тонким слоем поверхность сохранит полированный вид. Толстые покрытия обычно выглядят грубыми и неправильными. Ниже приводится краткое описание обычных методов, применяемых в гальваностегии.

1. Покрытие никелем может быть произведено из растворов: а) сернокислая никелевоаммониевая соль; сернистый никель плюс хлористый аммоний; в) сернистый никель плюс лимоннокислый натрий; г) сернистый никель плюс виннокислый аммоний плюс таннин и др. Плотность тока должна равняться около $0,4 \text{ а/дм}^2$ катодной поверхности.

2. Покрытие серебром производится из раствора серебряно-синеродистого калия при плотности тока около $0,3 \text{ а/дм}^2$.

3. Платина может быть отложена из раствора хлористой платины, содержащего одноаммиачную фосфорнокислую соль и фосфорнокислый натрий, а также из раствора хлористой платины и лимонной кислоты. Плотность тока — около 1 а/дм^2 .

4. Бронза может быть электролитически осаждена с применением бронзового анода в растворе комплексного медисто-синеродистого калия, а также цинкосинеродистого калия.

Основными металлами, применяемыми в гальваностегии, в порядке их важности являются: никель, серебро, хром, медь, цинк, золото, кадмий, железо, свинец, кобальт, вольфрам и родий. Из сплавов бронза является наиболее применяемой в этой области.

Иногда желательно изготовить металлическую форму, которая бы соответствовала очертанию какого-либо твердого предмета. Этот процесс называется гальванопластикой и включает в себя гальванотипию.

3. Электротермические процессы

Нагревание при помощи электричества применяется во многих случаях в области пирометаллургии, аффинажа и обработки металлов.

Электронагревание производится посредством введения сопротивления или при помощи электродуги¹.

Нагревание при помощи электричества имеет много преимуществ по сравнению с нагреванием топливом. Электротермия позволяет осуществить точный контроль температуры, кроме того, более легко поддерживается окислительная, восстановительная или нейтральная атмосфера в печи. При этом можно достигнуть любых температур — почти от комнатной и до 3500°. Практически единственной невыгодной стороной электротермической металлургии является высокая стоимость электрической энергии, что ограничивает распространение электрических печей главным образом областью производства качественных сплавов. В настоящее время электронагревание не может конкурировать с нагреванием топливом, по крайней мере в области металлургических процессов, применяемых для большой массы вещества.

Получение тепла от электрического тока основано на том, что «потеря энергии» в любой электрической цепи представляет собой тепло, которое удаляется в окружающую среду.

Поскольку из уравнения (2)

$$W = EI,$$

а из уравнения (3)

$$W = I^2 R,$$

можно заключить, что поток тепла должен проходить через материалы с высоким сопротивлением и что для этих целей должен употребляться ток высокой силы, так как энергия, превращающаяся в тепло, пропорциональна квадрату силы тока.

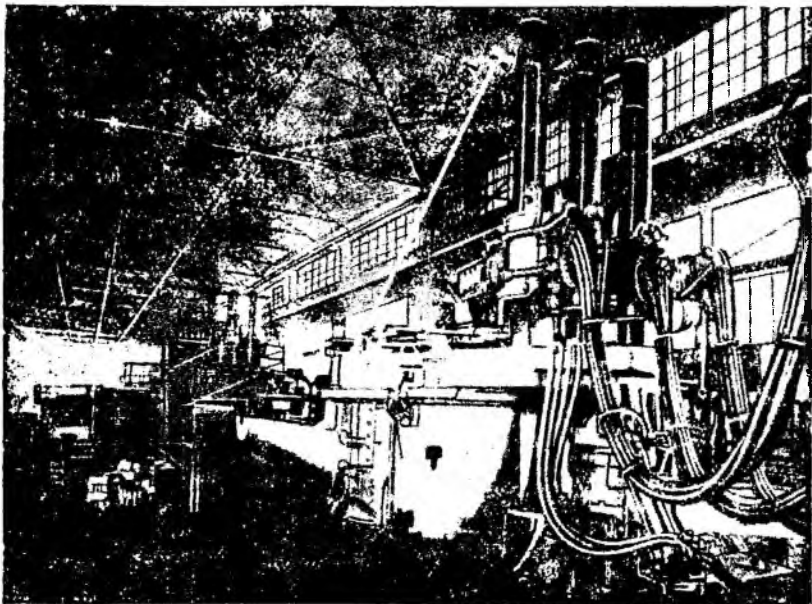
Электрические печи делятся на два основных типа: 1) печи, нагреваемые посредством проводов, по которым проходит ток, и 2) высокотемпературные электрические печи, в которых теплота образуется: а) посредством вольтовой дуги между двумя однородными электродами, б) посредством дуги между загрузкой и одним угольным электродом, в) за счет сопротивления самой загрузки или 4) за счет токов, индуцируемых в загрузке или в контейнере.

К печам, имеющим обмотку из проводов высокого сопротивления, обычно относятся муфели или тигельные печи, широко применяемые в области изготовления сплавов и термической обработки металлов, потому что в печах этого типа возможен точ-

¹ Для более точной классификации электронагревательных устройств следует выделить третий вид — нагревание индукционными токами (индукционные печи). *Прим. ред.*

ный контроль температуры печи. Однако такие печи не могут применяться для температур выше 1000° ввиду отсутствия общедоступных проводов для обмотки, которые могли бы противостоять более высоким температурам, чем указанные.

Высокотемпературные электрические печи главным образом употребляются для рафинирования и легирования высокосортных сталей и литейных чугунов (фиг. 156). Эти печи также приме-



Фиг. 156. Внешний вид электроплавильной печи

няются в некоторых странах (Норвегия, Япония) в качестве железоделательных печей. Некоторыми из наиболее известных электрических печей этого типа являются:

1. Индукционные печи. В печах этого типа жидкий металл, подвергающийся рафинированию, находится в цилиндрическом кольцевом канале, который по существу представляет собой вторичную обмотку — только один виток трансформатора. Первичная обмотка имеет большое число витков, обмотанных вокруг внешней стороны печи. Переменный ток в первичной обмотке индуцирует ток высокой частоты во вторичной обмотке, и в результате сопротивления вторичному току выделяется необходимое тепло. В некоторых высокочастотных индукционных печах графитовый тигель, содержащий металл, служит в качестве вторичной обмотки.

2. Прямодействующие дуговые печи. Дуга сильного тока создается между угольным электродом и ванной металла, которая является другим электродом. Получаемое этим путем тепло идет на нагрев загрузки.

3. Непрямодействующие дуговые печи (со свободно горящей дугой). Дуга образуется между двумя угольными электродами, помещенными над ванной. Образующееся тепло излучается на поверхность ванны.

4. Дуговые печи с сопротивлением. Эти печи содержат два (или три) электрода над ванной, но в то же время электроды частично погружены в ванну (обычно в шлак, покрывающий поверхность металла); тепло получается частично за счет дуги и частично за счет сопротивления жидкого шлака (печь Геру).

Часто электрические печи устроены так, что они могут быть наклонены для разливки из них расплавленного шлака или металла. Тепловая эффективность электрических печей очень высокая, поскольку потери тепла происходят в основном только вследствие излучения и проводимости. В электропечи не образуются газообразные продукты горения, которые могли бы унести с собой большое количество тепла, как это имеет место во всех печах, нагреваемых посредством топлива¹.

Химия процессов плавки и рафинирования в электрических печах ничем не отличается от химии аналогичных процессов, происходящих в печах, нагреваемых посредством топлива, за исключением того, что некоторые реакции протекают только в электрических печах, так как в этих печах могут быть получены значительно более высокие температуры, чем в других печах.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Как вы определите коэффициент полезного действия электролитической операции с применением нерастворимых анодов? Почему термин «коэффициент полезного действия» не имеет смысла в отношении процесса с растворимыми анодами, как например в случае применения медных анодов при электролизе меди?

2. Рассчитайте толщину хромового покрытия, отложенного в течение 30 мин., при плотности тока в 2000 а/м^2 , при выходе металла по току в 16%. Хром в данном электролите шестивалентный.

3. Почему цементация по сравнению с электроосаждением обеспечивает наиболее полное выделение из раствора всего растворенного металла?

4. Часто серебро (а также другие металлы) в гальваностегических процессах осаждаются из цианистого раствора, в котором серебро находится в форме комплексной соли, как например

¹ Кроме того, снижаются потери металла при плавке. *Прим. ред.*

$\text{NaAg}(\text{CN})_2$. Напишите полное уравнение электролитической диссоциации этой соли. Где осаждается серебро в процессе электролиза — на аноде или на катоде? Почему такая соль дает более ровный осадок металла, чем раствор азотнокислого серебра?

5. Элемент Даниеля ($\text{Zn} - \text{ZnSO}_4 - \text{CuSO}_4 - \text{Cu}$) обладает электродвижущей силой в 1,0960 в при 0° и в 1,0961 в при 3° . Рассчитайте теплоту реакции элемента посредством уравнения Гиббса-Гельмгольца. Напишите химическое уравнение и рассчитайте теплоту реакции из теплот образования в разбавленных растворах данных соединений.

6. В каком случае будет произведено больше меди на 1 квт — в случае электролитического извлечения или в случае электролитического рафинирования, если сопротивление электролита и перенапряжение одинаковы в обоих случаях?

ЛИТЕРАТУРА

Campbell T. P., Principles of the Hydrometallurgy and Electrodeposition of the Metals; Colorado School of Mines Magazine, Vol. 20, № 12, December 1930 (имеется русский перевод, 1934 г., Metallurgizdat).

Harper T. E. a. Reinberg G., Modified Betts Process Yields Refined Lead; Engineering and Mining Journal, Vol. 136, № 3, March 1935.

Mantell C. L., Industrial Electrochemistry, New York, 1931.

Ralston O. C., Electrolytic Deposition and Hydrometallurgy of Zinc, New York, 1921 (имеется русский перевод, 1932).

Stansfield A., The Electric Furnace for Iron and Steel, New York, 1923.

Walker A. L., Learning How to Refine and Cast Copper; Choice of Methods in Mining and Metallurgy, New York (A. I. M. E.), 1932.

Wiggin A. E., Caples R. B., Electrolytic Zinc Practice of Great Falls and Anaconda; Engineering and Mining Journal, Vol. 128, № 8, August 1929.

ЛИТЕРАТУРА НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

(дополнение редактора)

Баймаков Ю. Б., Электрометаллургия, ч. 1, 1939.

Беляев А. И., Metallургия легких металлов, 1940.

Биллитер Ж., Основы гальванотехники, перевод с немецкого под ред. П. С. Титова, 1941.

Булах А. А., Электролиз меди, 1933.

Гаев А. М. и Есин О. А., Электролитическое рафинирование меди, 1934.

Звягинцев О. Е. и Есин О. А., Аффинаж благородных металлов, 1934.

Изгарышев Н. А., Электрохимия цветных и благородных металлов, 1933.

Лайнер В. И. и Кудрявцев Н. Т., Основы гальваностегии, ч. I (2 изд., 1941) и ч. II (1938).

Плаксин И. Н., Metallургия благородных металлов (глава об аффинаже), 1942. Metallurgizdat.

Федотьев П. П., Электрометаллургия, 2 изд. 1935.

Энгельгард В., Руководство по технической электрохимии, ч. I—III, 1935.

ГЛАВА XV

ОПРОБОВАНИЕ И ВЗВЕШИВАНИЕ

1. Опробование

Во всех металлургических процессах совершенно необходимо хорошо знать химический состав обрабатываемого материала. Это относится ко всем материалам, будут ли это руды, концентраты, медные аноды, лигатурное золото, специальные стали или котельная пыль. Требуемые анализы получают обычными химическими методами или пробирными анализами. Но так как, очевидно, невозможно подвергнуть все количество материала анализу, то необходимо отобрать такую порцию материала для анализа, чтобы ее состав представлял средний состав всей массы. Такая отобранная порция называется пробой, а искусство правильного отбора таких проб называется опробованием.

Отбор надлежащих проб зависит от многих факторов: от физического состояния материала, содержания влаги, содержания в руде металла, ценности материала и т. д.

Основными правилами для опробования являются следующие.

1. Необходимо брать пробы часто, так как большое число небольших проб обеспечивает значительно лучшие результаты, чем небольшое число крупных проб.

2. Необходимо тщательно перемешивать материал перед взятием каждой пробы.

3. Дробить следует постепенно, т. е. уменьшать размер частиц пропорционально размеру сокращения пробы. Существует правило, по которому частицы должны быть настолько малыми, что если бы самый большой кусок самого богатого материала был отброшен, то это не повлияло бы на окончательный результат.

В табл. 46 приведены минимальные веса проб в зависимости от размера частиц.

При опробовании следует добиваться такой же точности, как и при анализе. Окончательный анализ небольшой пробы ничего не стоит, если проба не была отобрана правильно. Часто впадают в ошибку на основании аналитического отчета по нескольким случайно выхваченным образцам богатой руды. Окончательным доказательством хорошего опробования является тот факт, что несколько проб, взятых независимо друг от друга от одного и того же материала, дадут близкие друг другу результаты, нахо-

дящиеся в пределах нормальной аналитической ошибки. В тех случаях, когда ценность материала оправдывает издержки, две или больше независимых пробы должны посылаться различным аналитикам.

Таблица 46

Допустимый минимальный вес
проб обычных руд

Диаметр наибольших частиц, мм	Минимальный вес пробы, кг
1	0,029
2	0,225
4	1,8
8	14,5
15	117,0
32	1000

Опробование руд и концентратов. Ниже описываются наиболее обычные методы опробования руд, концентратов и хвостов.

А. Ручное опробование

1. Простая отборка. Это наименее точный из обычных методов опробования, однако самый дешевый и быстрый. По этому методу отбирается малое количество материала из различных участков большой массы, затем эти пробы смешиваются и являются базой для изготовления окончательной пробы. Простая отборка часто применяется к большим штабелям руды или к отвалам хвостов; иногда она применяется для грубой проверки проб, полученных более точными методами. Если руда, подвергающаяся опробованию, богата и неравномерна, или если пробоотбиратель неопытен или неаккуратен, то этот метод не только бесполезен, но и вреден.

2. Опробование посредством траншей или канав. Этот метод представляет собой уточненный метод простой отборки. Материал, который подлежит опробованию, разравнивается, затем прорывается лопатой канава в одном направлении и материал для пробы берется через определенные промежутки вдоль канавы. Эта процедура повторяется на нескольких канавах, прорытых в разных направлениях, до тех пор пока не будет получена проба необходимого размера.

3. Фракционный (дробный) отбор. Когда руда разгружается из железнодорожных вагонов посредством лопат, каждая пятая или десятая лопата может быть взята в пробу; это есть случай опробования фракционным отбором. При большом количестве бедной руды в качестве пробы может быть взят один вагон из пяти или десяти. По принципу фракционного от-

бора устроены многие опробователи, например опробовательная лопата или делитель Джонса.

4. Сбрасывание на конус и квартование. Это старый метод, который часто применяется при опробовании небольших количеств руды (от 20 кг до нескольких тонн). Сначала руда сыпается на конус путем сбрасывания каждой лопаты на вершину конуса. После того как конус образован, опробователь разравнивает конус в круглый слой одной толщины, беря лопатой с вершины конуса небольшие порции руды и распределяя их равномерно по нижнему краю конуса. После того как сделан этот правильный усеченный конус, его делят радиально на четыре равных части и две противоположные части берут в качестве пробы. Проба, полученная в результате первого квартования, может снова сбрасываться на конус и квартоваться; эта операция продолжается до тех пор, пока не получится проба необходимой величины.

5. Опробование при помощи трубы. Труба или желобчатый бур вдавливаются в материал, из которого надо взять пробы, а затем вытаскиваются вместе с пробой, находящейся в трубе или желобе. Этот процесс повторяется в большом количестве точек на поверхности материала. Полученные таким образом пробы перемешиваются для получения окончательной пробы. Этот метод применяется только к окончательно раздробленным материалам, обычно при опробовании пыли, концентратов, металлических преципитатов и подобных материалов.

Б. Механическое опробование.

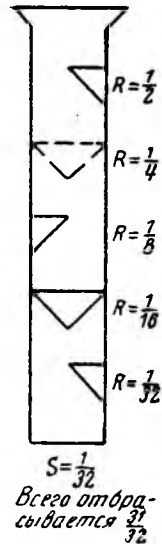
Механическое опробование очень широко распространено на металлургических заводах и обогатительных фабриках при опробовании больших количеств руды, концентратов или хвостов. Любой механический метод опробования требует приведения в движение материала, и принципом механического способа опробования является систематическое захватывание порции руды для взятия пробы от движущегося потока материала. Механические пробоотбиратели не пригодны для опробования ряда металлургических продуктов, между тем ручное опробование практически применимо всегда, за исключением опробования большого количества руды или таких продуктов, как концентраты, отходы и хвосты.

Механическое опробование может производиться одним из двух способов. При непрерывном процессе на пути движущейся руды (например, в том месте, где она разгружается из дробилки) помещается трубчатое или другое подобное устройство, при этом определенная порция потока непрерывно отводится в бункер для пробы; в прерывистом процессе опробователь отсекает часть потока по всему поперечному сечению через регулярные интервалы и отводит в бункер для пробы.

Наиболее обычными стационарными непрерывно действующими опробовательными устройствами являются трубчатый сократитель (фиг. 157), а также струйчатый сократитель; принцип их работы показан на фиг. 158. Хотя эти сократители и являются простыми механизмами, но они не обеспечивают точности в работе, как движущиеся механические сократители, а поэтому в настоящее время почти не применяются.

Движущиеся механические сократители (Снайдера, Везина, Брунтон) сконструированы таким образом, что сократитель пересекает поток руды через равные промежутки времени и отсекает порцию руды, отбираемую в пробу. Сократитель Снайдера состоит из чугунной плиты, вращающейся на горизонтальной оси и имеющей наклонный жолоб, проходящий через фланцы. Подвергающаяся опробованию руда поступает в сократитель посредством наклонного жолоба и падает на фланцы сократительного диска. Каждый раз, когда жолоб оказывается на одной линии с потоком руды, руда проходит через плиту в пробу, а во всякое другое время она отталкивается от плиты и не попадает в пробу. Сократитель делает 10—30 об/мин, размер отсекаемой пробы зависит от ширины жолоба (обычно отсекает одну пятую часть).

Сократитель Везина имеет несколько конструкций: или сократитель вращается вокруг вертикальной оси, или он находится под вращающим руду жолобом. Отсеченная проба проходит через центральный жолоб в сократителе, остальная же масса руды падает вне его. Сократители Везина делают 10—40 об/мин, и отсекают 5—20% рудного потока.



Фиг. 157.
Трубчатый
сократитель

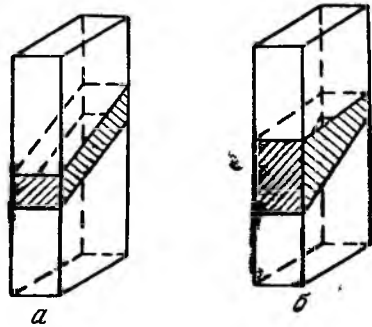
Сократитель Брунтон состоит из качающегося делителя, который качается вперед и назад в вертикальном плане под питательным жолобом. Этот сократитель, или делитель, подвешен на горизонтальной оси и качается по дуге в 120° . В сократителе Брунтон размер отсекаемой пробы может быть изменен путем изменения скорости движения делителя. В сократителях Везина и Снайдера размер отсекаемой пробы не может быть изменен без замены самого сократителя.

Во всех движущихся механических опробовательных установках сократитель должен быть так сконструирован, чтобы он отсекал одинаковые количества из всех частей рудного потока. Если поток руды, подлежащий опробованию, рассматривать как прямоугольную ленту, то отсекаемая проба должна иметь форму параллелепипеда (фиг. 158). Когда руда падает свободно или скользит по наклонному жолобу, обычно наблюдается сегрегация по крупности. Например крупные куски отлетают дальше, чем мелкие частицы, или крупный материал концентрируется на

вершине. Далее ценные минералы (сульфиды, окислы) обычно измельчаются более быстро, чем минералы пустой породы (кварц, сидерит, силикаты), поэтому мелкие фракции отличаются более высоким содержанием ценного металла, чем крупный материал. Эти обстоятельства представляют основной дефект всех непрерывно действующих или стационарных опробователей. Поток руды редко бывает однородным по поперечному сечению, и пробы, взятые посредством таких устройств, как простой струйчатый или трубчатый сократитель, дают неверные данные.

С другой стороны, неоднородность в составе рудного потока в поперечном сечении не влияет на правильность пробы, отбираемой при помощи правильно сконструированного движущегося сократителя. В этом случае причиной ошибок является неоднородность состава руды по длине ее потока. Ошибки этого сорта взаимно компенсируются и точность опробования повышается вместе с увеличением частоты движения сократителя (число отсечек в минуту).

Ошибки при опробовании руд. Основным источником ошибок при ручном опробовании являются личные качества исполнителя, и большинство неточностей, встречающихся в пробах, отобранных ручным способом, является следствием халатности или неграмотности пробщика. В большинстве руд части ее с более высоким содержанием легко различимы, и некоторые исполнители (в зависимости от их психологии и личной заинтересованности в пробе) проявляют тенденцию взять в пробу или слишком много, или слишком мало богатых частей руды. В такой же мере это соображение относится к отбору в пробу крупного и мелкого материала руды. Неопытные пробщики считают многие предосторожности излишними. Вследствие этого они не заботятся о точном соблюдении таких обязанностей, как сбрасывание на конус при квартовании, взятие точно каждой пятой или десятой лопаты в процессе разгрузки вагонов, или тщательное перемешивание пробы перед сокращением. Преднамеренное изменение состава пробы может быть основано на том, что крупные частицы имеют склонность скапливаться на периферии конуса, — путем смещения центра в сторону пробы, или в сторону отброса. В процессе сбрасывания на конус и квартования пробщик может отобрать пробу, более богатую или более бедную по сравнению с действительной пробой. Непреднамеренное смещение центра в процессе сбрасывания на конус может быть предотвращено пу-



Фиг. 158. Отсечение пробы в движущихся сократителях:
а — правильно; б — неправильно

тем помещения прямого шеста вертикально в центре конуса для того, чтобы указать точку, куда должна разгрузаться каждая лопата.

При механическом опробовании влияние личных качеств исполнителей почти исключено, и хорошо сконструированный механический опробователь в хороших условиях обычно дает весьма точную пробу. Однако, если края пробоотбирателя изношены или скошены, или если рудные желоба частично забиты, или если руда забила какую-либо точку опробовательной системы, полученная проба, очевидно, будет неправильной.

Фабричные продукты, такие как хвосты и концентраты, обычно опробуются более легко, чем сырая руда, главным образом потому, что в результате фабричной обработки выходят продукты более однородные как в смысле распределения содержания, так и в отношении размера частиц. При опробовании сырой руды приходится брать в первую пробу $\frac{1}{5}$ опробуемого количества руды, в то время как при опробовании бедных, хорошо перемешанных хвостов удовлетворительные результаты можно получить при отборе $\frac{1}{5000}$ части.

Опробование пульпы. Суспензия частиц твердого материала в воде называется пульпой. Термин «п у л ь п а» применяется к тонко измельченному материалу, который получается в последней стадии сокращения большой пробы. Из этой пробы берутся навески для сухого или мокрого анализа. Опробование пульпы относится к опробованию твердо-жидких смесей.

Если пульпа тщательно перемешана, то проба, взятая черпаком, может дать удовлетворительные результаты. Если пульпа находится в большом чане или сгустителе, то для опробования ее применяется трубчатый опробователь или желонка с приспособлением, позволяющим брать пробу с различных глубин. Если пульпа течет по желобам, возможно применять механическое опробовательное устройство, которое отсекает пробу от потока через равные промежутки времени.

Опробование жидкостей. Опробование жидкостей сравнительно просто. Хорошо перемешанная жидкость настолько однородна, что небольшая проба, взятая черпаком из любой части жидкости, будет достаточно точной. В случае расплавленного металла проба берется небольшой ложкой и отливается в изложницу, где она застывает в слиток, представляющий собой пробу. В других случаях расплавленный металл гранулируют или разбрызгивают в холодную воду и полученный зернистый металл берут в пробу. Ложка, которой берется проба расплавленного металла, должна быть нагрета до температуры расплавленного опробуемого металла во избежание образования на его стенках корки металла, которая не попадет в пробу. Очевидно, что поскольку в большинстве сплавов некоторые компоненты подвергаются действию сегрегации в процессе затвердевания, то обра-

зование корки твердого металла на стенках ковша может изменить состав пробы.

Расплавленный веркблей часто опробуется путем взятия небольших проб, особенно в случае необходимости определения содержания благородных металлов; изложницы, которыми пользуются в этих случаях, имеют такие размеры, что взятые пробы могут сразу купелироваться после предварительного взвешивания.

Жидкий металл, выпускаемый из печи, может быть опробован путем непосредственного гранулирования — расплавленный металл льется в сосуд с водой при частом перемешивании. Частицы металла, получающиеся в процессе гранулирования, затвердевают настолько быстро, что имеется очень мало возможностей для сегрегации.

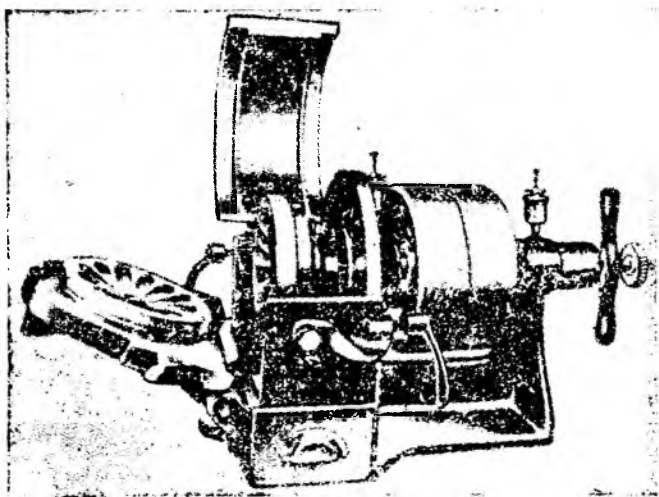
Опробование газов. Опробование газов часто оказывается весьма затруднительным, несмотря на то, что газообразные вещества легко диффундируют и смесь газов часто приобретает однородный состав. Проба газа, взятая в спокойном состоянии, дает хорошие результаты. Однако большинство газов приходится опробовать в состоянии движения, и температура, давление, скорость и состав движущегося газа изменяются в зависимости от времени и от места взятия пробы в газоходе. Опробование газов является самостоятельной задачей почти для каждого типа газохода, и поэтому для опробования движущихся газов применяются различные специальные устройства. В общем следует руководствоваться следующими правилами:

- 1) брать мелкие пробы через короткие промежутки времени;
- 2) опробовать большое число точек по всему поперечному сечению газового потока;
- 3) применять опробовательное устройство, которое не будет оказывать слишком большого влияния на нормальный поток газов.

Опробование твердых металлов. Большинство металлов и сплавов не могут быть измельчены, поэтому проба от твердого металла должна браться посредством вырубки, опиловки, распиловки, сверления или обдирки. Получающиеся при этом стружки или опилки берутся в пробу. Необходимо иметь в виду явление сегрегации, которая происходит в процессе затвердевания сплава. В случае слитка пробу лучше всего отбирать посредством нескольких просверливаний (насквозь) по всему сечению слитка, поскольку наибольшее различие в составе обычно наблюдается между внешними слоями и центром слитка. Необходимо следить за тем, чтобы в пробу не попало много окалины или корки с поверхности слитка. В случае опробования большого числа металлических продуктов одной и той же формы применяют специальные трафареты. Например, на электролитном заводе, обрабатывающем анодную медь, проба может быть взята путем сверления по одному отверстию на каждом аноде, в этом случае

применяется трафарет для отметки точки сверления, причем отверстия высверливаются в каждом аноде в определенном положении.

Лабораторное опробование. В лабораторию поступают пробы руд или концентратов размерами от 2 до 40 кг, здесь они должны измельчаться и сокращаться примерно до 50 г. В лабораториях обычно применяют небольшие щековые дробилки для дробления руды до 0,6 см и истиратели для дальнейшего измельчения полученного продукта. На фиг. 159 показан обычный тип



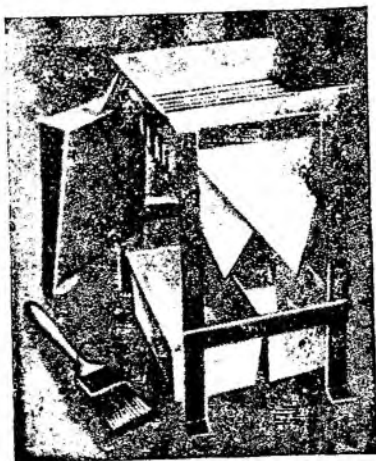
Фиг. 159. Истиратель, применяемый в лабораториях при опробовании руд и концентратов

истирателя, применяемого в лабораториях. В этом истирателе руда измельчается между вращающимся и стационарным диском. Истиратель может истирать руду от 0,6 см до 100 меш за один прием. Тонко измельченная руда перемешивается перекачиванием на клеенке и сокращается при помощи механического делителя, например при помощи делителя Джонса (фиг. 160). Пробы большего размера крупной руды могут быть перемешаны сбрасыванием на конус и квартованием.

Методы лабораторной обработки проб металлов, пульпы, жидкостей и проб специальных продуктов весьма различны, но вне зависимости от метода целью является получение окончательной пробы, достаточно точной и достаточно малой, чтобы быть пригодной для химического анализа.

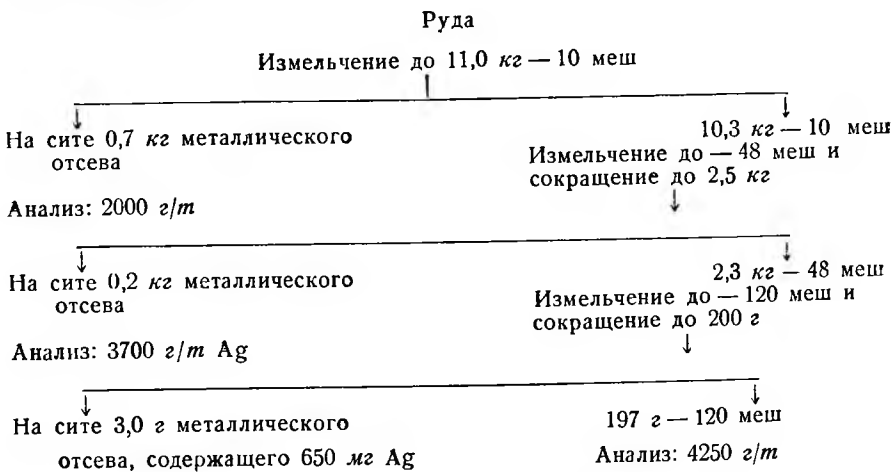
Если руда содержит металлические вкрапления или металлический остаток (отсеиваемый на сите) свободного золота или серебра, то эта часть не будет измельчаться подобно обычно-

венным рудным минералам, а будет расплющиваться или раскатываться в листки разной формы. В случае присутствия такого остатка в руде приходится прибегать к специальным методам опробования. Поскольку эти мягкие частицы не могут измельчаться с такой же скоростью, как и хрупкие минералы, то необходимо измельчать руду в несколько стадий и отсеивать металлические включения на каждой стадии. Каждый металлический отсев и окончательная проба анализируются, после чего рассчитывается содержание металла в исходном материале. Метод расчета показан в примерах 1 и 2. В случае потери части материала при просеивании обычно допускают, что состав этой части такой же, как и в окончательной пульпе, и на основании этого вводят соответствующие поправки. Вообще при обнаружении признаков металлических включений в руде лабораторное опробование должно производиться осторожно, и никакие крупные части, остающиеся на сите, не должны выбрасываться без тщательного просмотра их.



Фиг. 160. Делитель Джонса, применяемый в лабораториях при опробовании руд и концентратов

Пример 1. Руда, содержащая металлические включения, опробуется по следующей схеме:



Р а с с ч и т а т ь: содержание серебра в исходной руде.

Решение.

0,650 г (650 мг) в 3 г составят:

$$\frac{1\,000\,000 \cdot 0,65}{3} = 216\,666 \text{ г/т};$$

$$[216\,666 \cdot 3 = 649\,998;$$

$$4250 \cdot 197 = \frac{837\,250}{1\,487\,248}$$

Средний анализ материала — 48 меш:

$$\frac{1\,487\,248}{200} = 7436,24 \text{ г/т};$$

$$7436,24 \cdot 2,3 = 17103,35;$$

$$3700 \cdot 0,2 = \frac{740}{17843,35}$$

Средний анализ материала — 10 меш:

$$\frac{17843,35}{2,5} = 7137,34 \text{ г/т};$$

$$7134,34 \cdot 10,3 = 73483,7;$$

$$2000 \cdot 0,7 = \frac{1400,0}{74883,7}$$

Средний анализ исходной руды (+10 меш):

$$\frac{74883,7}{11} = 6807,6 \text{ г/т}.$$

Пример 2. Проба золотой руды весом в 25,04 кг измельчается и просеивается через сито в 35 меш. На сите остается 25,00 г металлического отсева, который содержит 6,3866 г Au. Через сито прошло 24 855 г (потеря — 130 г). Эта проба сокращалась до 6036 г и измельчалась до прохождения через сито 120 меш. На сите 120 меш остался металлический отсев весом в 3,075 г, который содержал 1,7770 г Au, через сито прошло 6009 г (потеря — 24 г) с содержанием 42 г Au на 1 т.

Допуская, что материал, потерянный в виде пыли, содержит такое же количество золота, как и пульпа — 120 меш, рассчитать содержание золота в исходной руде.

Решение.

Анализ металлического отсева +120 меш:

$$\frac{1\,000\,000 \cdot 1,777}{3,075} = 577560,6 \text{ г/т}.$$

Анализ металлического отсева +35 меш:

$$\frac{1\,000\,000 \cdot 6,3866}{25,0000} = 255\,464 \text{ г/т};$$

$$577560,6 \cdot 3,075 = 1775998,845;$$

$$42 \cdot 6009 = 252378,000$$

$$42 \cdot 24 = \frac{1008,000}{2029384,845}$$

Анализ материала —35 меш:

$$\frac{2029384,845}{6036} = 336,213 \text{ г/т}$$

$$255\,464 \cdot 25 = 6\,386\,600$$

$$336,213 \cdot 24\,855 = 8\,356\,251$$

$$42 \cdot 130 = \frac{5460}{14\,748\,311}$$

Средний анализ:

$$\frac{14\,748\,311}{25\,040} = 588,99 \text{ г/т}$$

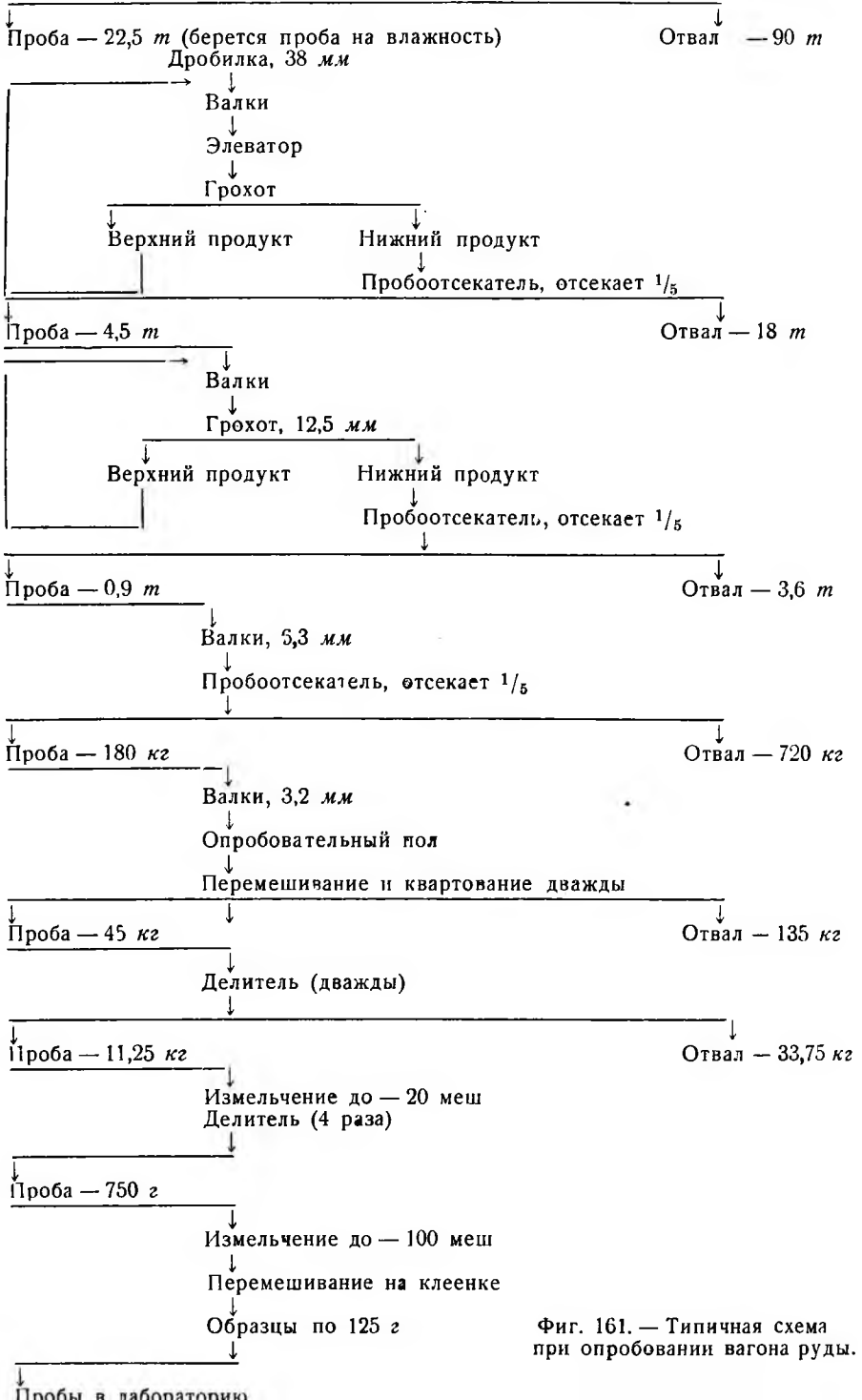
Заметим, что пренебрежение потерями от распыления не окажет заметного влияния на расчеты. Однако при опробовании материала данного сорта должны быть приняты все меры в целях удаления всего материала из измельчающих машин, ящиков и делителей, потому что, хотя потеря нескольких граммов пыли и не влияет заметно на точность опробования, но потеря даже 0,5 г ценных металлических включений окажет серьезное влияние на точность опробования.

Проба на влажность. Пробы для определения содержания влаги обычно отбираются вручную и весят 100—1000 г. Проба взвешивается, помещается в сушильный шкаф и сушится при 105°, после чего взвешивается вновь; потеря в весе представляет собой содержание влаги. Пробы на влажность должны взвешиваться как можно скорее после их отбора. Если это невозможно, то они должны быть запечатаны в герметически закрытом контейнере в целях предотвращения потерь за счет испарения.

Проба на влажность берется для определения сухого веса, поскольку все расчеты между продавцами и покупателями базируются на сухом весе руды или концентрата. Пробы на влажность должны отбираться немедленно после взвешивания руды. При этом обычно применяется ручное опробование, поскольку этот метод является самым быстрым из всех и ошибка обычно меньше той, которая могла бы иметь место за счет испарения, если бы проба бралась посредством механического опробователя и посредством таких медленных ручных методов, как сбрасывание на конус и квартование. Ручная проба должна включать в себя порции руды с вершины, дна и центра вагона с рудой, потому что если бы проба бралась только с вершины, то содержание влаги оказалось бы обычно слишком высоким в сырую погоду и слишком низким в сухую погоду.

На фиг. 161 приведена типичная схема при опробовании вагона руды, а на фиг. 162 — опробовательная установка Тейлора-Брунтонна.

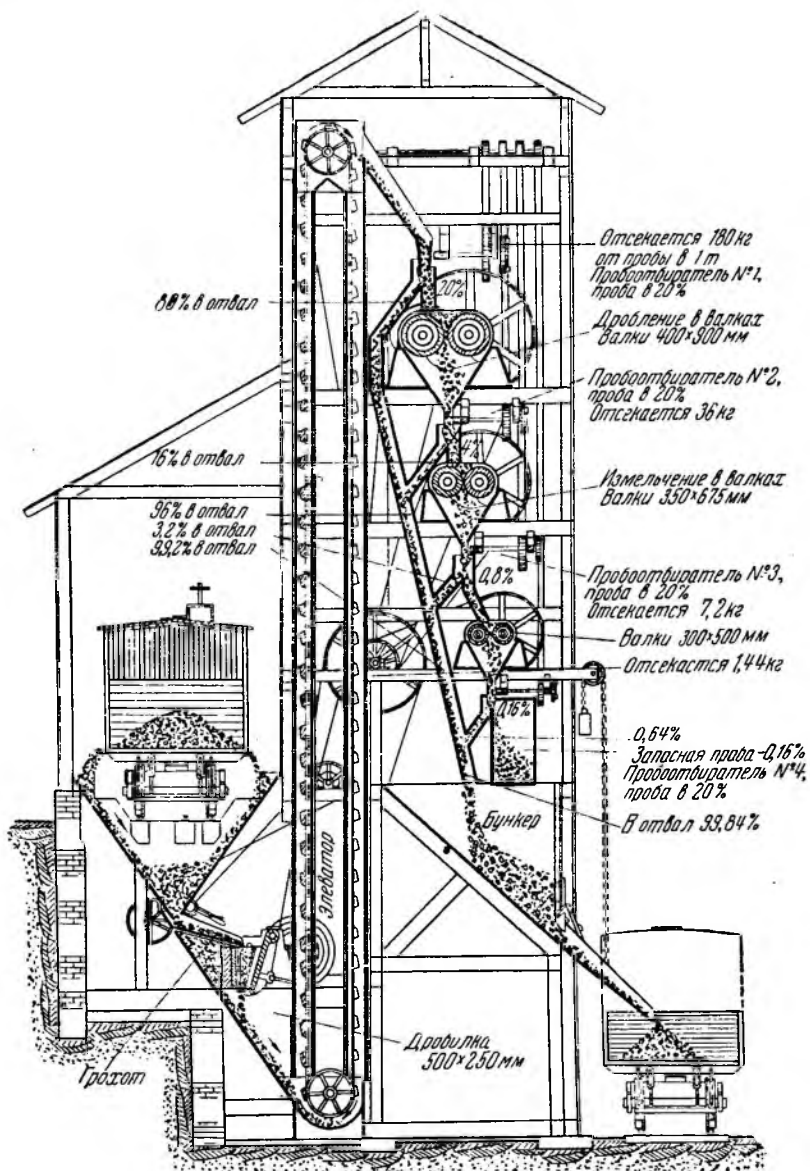
Руда в вагоне. Взвешивание (112 т). Фракционная отборка (каждая пятая лопата)



Фиг. 161. — Типичная схема при опробовании вагона руды.

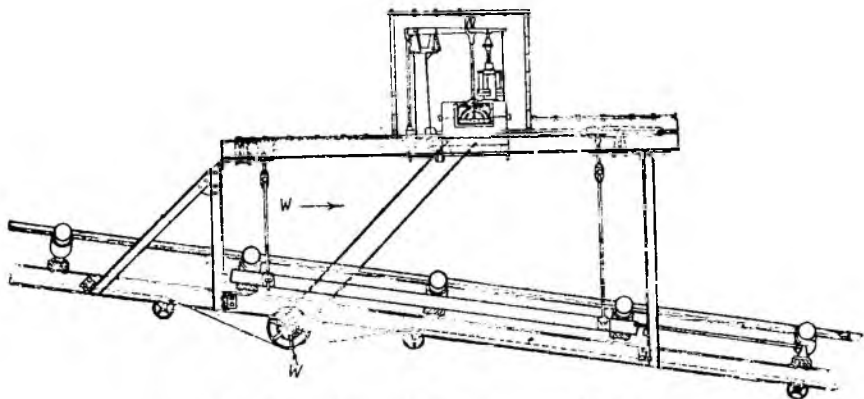
2. Взвешивание

Взвешивание металлургических продуктов имеет такое же значение, как и опробование их. Взвешивание должно произво-



Фиг. 162. Пробоотбирательная фабрика, работающая по системе Тейлора и Брунтон

даться в сочетании с опробованием, таким образом, чтобы исполнитель работы мог подсчитать в любой момент обычный вес любого компонента в данном материале. В любом непрерывном процессе пробы берутся достаточно часто, так, чтобы процесс мог контролироваться и направляться на основе проб и весов обрабатываемых материалов. Такие пробы (независимо от того, взяты ли они вручную или механически) являются контрольными пробами.



Фиг. 163. Автоматические весы Меррика

W — лента транспортера. Определенная часть ленты транспортера подвешена и взвешивается. Механизм, суммирующий вес, приводится в действие от шкива и цепной передачи

Взвешивание может производиться непрерывно или периодически. В последнем случае материал взвешивается порциями, например продукция ватержакета свинцовой плавки может быть определена путем взвешивания каждого ковша, наполненного выплавленным свинцом. При любом непрерывном методе взвешивания материал должен проходить через то или иное весовое устройство, которое автоматически отмечает общий вес прошедшего материала за данный отрезок времени. Устройства этого вида обычно устанавливаются для взвешивания материала, транспортируемого на конвейерных лентах (фиг. 163).

Отвалынные материалы, такие как шлак и хвосты, не могут быть взвешены непосредственно, но их веса могут быть вычислены по разности.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Руда, содержащая металлические частицы, опробуется по следующей схеме.

Первоначальная проба весит 4,5 кг. Она дробится до прохождения через сито в 40 меш и на сите остается 50 г металлического отсева. 4,45 кг материала — 40 меш измельчается до —120 меш и сокращается до 200 г. Проба, измельченная до —120 меш, анализируется обычным методом. От 200 г материала,

измельченного до —120 меш, на сите выделено 2 г металлического отсева +120 меш.

Анализ:

Металлический отсев +40 меш 27 900 г/т Ag
 Металлический отсев +120 меш 1000 мг Ag в 2 г
 В материале —120 меш 5580 г/т

Требуется: определить содержание серебра в первоначальной пробе.

2. Руда опробована по следующей схеме:

25 кг руды дробится до —40 меш

↓

На сите 8,060 г металлического отсева, содержащего 6,505 г Au	Прошло через сито 24,85 кг. Это количество раздроблено до 120 меш и сокращено до 5300 г.
---	--

↓

На сите 3,000 г металлического отсева, содержащего 1,583 г Au.	Прошло через сито 5288 г с содержанием 976 г/т Au.
--	--

Подсчитайте содержание золота в руде, сделав допущение на потери за счет распыления при опробовании.

ЛИТЕРАТУРА

- Benson P. T., Sampling Methods at the Tacoma Smelter. Mining and Metallurgy, Vol. 17, p. 141, March 1936.
 Brunton D. W., Modern Practice of Ore Sampling, Trans. A. I. M. E., Vol. 40, p. 567, 1909.
 Brunton D. W., Theory and Practice of Ore Sampling, Trans. A. I. M. E., Vol. 25, p. 826, 1895.
 Bugbee E. E., Textbook of Fire Assaying, New York, 1922.
 Keller E., The Principles and Practice of Sampling Metallic Metallurgical Materials; U. S. Bureau of Mines Bulletin, 122, 1916.
 Spurr a. Wormser, Marketing of Metals and Minerals, New York, 1925.
 Taggart A. F., Handbook of Ore Dressing, Section 21 (Sampling), N. Y. 1927. (русск. пер. 1934 г.).

ЛИТЕРАТУРА НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

(дополнение редактора)

- Барышев Н. В., Методика забойного опробования руды и добытой рудной массы, 1940.
 Бэгби Э., Пробирное искусство, перевод с дополнениями со второго англ. издания под ред. И. Н. Плаксина, 1937.
 Мостович В. Я., Пробирное искусство, 3 изд., 1934.
 Плаксин И. Н., Аналитический контроль в золото-платиновой промышленности. Труды конференции по аналитической химии Академии наук СССР, т. I, 1939.
 Пожарицкий К. Л., Бутвиловский А. А., Комиссаров А. А., Саркин Н. Е., Толкачевская Н. Ф. и Дудыкина А. С., Основные вопросы методики опробования месторождений редких металлов, 1938.
 Хан Г. А., Опробование и контроль на обогатительных фабриках, 1941.
 Честт Г. О., Опробование и испытание полезных ископаемых, 1932.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Аннотация	3
Предисловие редактора	4
Предисловие	7
Глава I. Введение	9
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ	
ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ	
Глава II. Структура металлов	15
1. Атомы, молекулы и кристаллические решетки.	15
2. Кристаллиты (зерна)	29
3. Границы зерен	36
4. Пластическая деформация	39
5. Размер зерна и его рост	44
6. Краткие выводы	49
Упражнения	49
Литература	50
Глава III. Структура сплавов	51
1. Термический анализ	51
2. Свинцово-сурьмяные сплавы	57
3. Золото-платиновые сплавы	64
4. Свинцово-висмутовые сплавы	71
5. Интерметаллические соединения—кальциево-магниево-железные сплавы	74
6. Перитектическая реакция	76
7. Превращения в твердой фазе — железо-углеродистые сплавы.	79
8. Правило фаз	82
9. Тройные сплавы	90
10. Краткие выводы	94
Упражнения	95
Литература	97
Глава IV. Физические свойства металлов и сплавов	99
1. Общие свойства	100
2. Механические свойства	102
3. Термические свойства	118
4. Разные свойства	124
5. Свойства, зависящие от структуры	127
6. Коррозия металлов и сплавов	135
Упражнения	140
Литература	141
Глава V. Профилирование металлов и сплавов	142
1. Общие сведения	142
2. Литье	143
3. Механическая обработка	147

4. Другие методы профилирования	150
5. Резание и сварка	151
<i>Литература</i>	154
Глава VI. Термическая обработка металлов и сплавов	156
1. О равновесном и неравновесном состояниях	156
2. Виды термической обработки	158
3. Термическая обработка сталей	161
<i>Литература</i>	166
Глава VII. Промышленные металлы и сплавы	167
1. Относительное значение металлов	167
2. Железо и сталь	168
3. Медь	174
4. Свинец	176
5. Цинк	178
6. Олово	178
7. Никель	179
8. Золото	180
9. Серебро	181
10. Легкие металлы	181
11. Другие металлы	182
<i>Литература</i>	184
ЧАСТЬ ВТОРАЯ	
МЕТАЛЛУРГИЯ	
Глава VIII. Источники получения металлов	185
1. Первичные металлы	185
2. Вторичные металлы	193
<i>Литература</i>	194
Глава IX. Обогащение руд	195
1. Общие сведения	195
2. Размол	197
3. Разделение по крупности (классификация, обезвоживание)	219
4. Концентрация (обогатительные процессы)	227
5. Обогащение железных руд	240
6. Обработка россыпей	241
<i>Литература</i>	242
Глава X. Гидрометаллургия	243
1. Общие сведения	243
2. Подготовка материалов	245
3. Методы выщелачивания и растворители	247
4. Отделение растворов и осаждение металлов	250
5. Цианирование и амальгамация	255
<i>Упражнения</i>	261
<i>Литература</i>	261
Глава XI. Пирометаллургия — химические принципы	263
1. Химическое сродство	263
2. Химическое равновесие	268
3. Скорость реакций	277
4. Принцип противотока	279
5. Стехиометрия и газовые законы	280
6. Термохимия	282

7. Типы реакций	286
8. Металлические соединения	289
<i>Упражнения</i>	296
<i>Литература</i>	297
Глава XII. Пирометаллургия — теплота	298
1. Топливо	298
2. Горение	310
3. Пирометрия	318
4. Контактные пирометры	322
5. Пирометры, использующие лучистую энергию излучения раскаленных тел	330
6. Передача тепла	341
<i>Упражнения</i>	342
<i>Литература</i>	344
Глава XIII. Пирометаллургия — процессы	345
1. Виды пирометаллургических процессов	345
2. Огнеупоры	346
3. Сушка и прокаливание (кальцинирование)	353
4. Обжиг и спекание	355
5. Плавка	363
6. Шлаки	373
7. Флюсы	382
8. Работа печи	383
9. Использование тепла	384
10. Конвертерная плавка (бессемерование)	386
11. Дистилляция	389
12. Металлические продукты плавки	391
13. Огневое рафинирование	392
14. Дымовые газы при металлургических операциях	402
15. Расчет шихты	408
16. Тепловой баланс	410
<i>Упражнения</i>	412
<i>Литература</i>	413
Глава XIV. Электрометаллургия	415
1. Электролиз	415
2. Применения электролиза	430
3. Электротермические процессы	435
<i>Упражнения</i>	437
<i>Литература</i>	438
Глава XV. Опробование и взвешивание	439
1. Опробование	439
2. Взвешивание	451
<i>Упражнения</i>	452
<i>Литература</i>	453

Редакторы: Н. Е. Воровой и М. В. Румянцев.

Подписано в печать 2/XII 1942 г.

Уч.-авт. л. 34.

Печ. л. 28½

Л117114

Тираж 4000.

Цена 20 руб.

Заказ 413

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
214	Подпись под фигурой 108	дражных	скрепковых
260	1 снизу	«contraction»	«extraction»
332	21 сверху	где α	где δ
398	2 снизу	острого	тупого
402	15 сверху	ржавчины	окалины

Дж. Ньютои — Введение в металлургию.

Цена 20 руб.