

# **История металлургии**

## Лекции

# Металлургия. Термины

Некоторые металлы: золото, платина, серебро и медь, хотя и не часто, встречаются в **самородном состоянии**. Самородное железо земного происхождения встречается очень редко. Говоря о самородном железе, обычно имеют в виду метеоритное железо, содержащее, как правило, от 8 до 12% никеля.

подавляющее большинство металлов находится в земной коре в виде соединений с кислородом (**оксиды**), серой (**сульфиды**), углекислотой (**карбонаты**). Очень часто в состав этих соединений входят кремнезем и глинозем - оксиды кремния и алюминия.

Смеси химических соединений металлов образуют различные **минералы**.

Минералы, из которых при данном уровне развития техники экономически целесообразно извлекать металлы или несколько металлов, называются **рудами**. Руды служат сырьевой базой металлов. Самородки металлов используются, но их поиск и специальная добыча не производятся.

**Извлечение металлов из руд, их первичная обработка в заготовки, получение сплавов определенного химического состава, структуры и свойств - это то, чем занимается современная металлургия.**

Различают **черную** и **цветную** металлургии: первая занимается сплавами на основе железа, вторая цветными металлами и сплавами. Объемы производства в черной металлургии в несколько раз выше, чем в цветной, но стоимость единицы продукции цветной металлургии значительно выше, чем черной.

По технологическим особенностям различают **пиро-** и **гидрометаллургию**. В первом случае основой процесса извлечения металлов из руд является плавка, во втором - извлечение металлов из руд или отходов базируется на их обработке водными растворами химических реагентов с последующим выделением металлов из растворов в виде простых соединений, легко разлагающихся при термической обработке. Черные металлы, а также медь, никель и другие, получают, в основном, методами пирометаллургии. Ряд цветных металлов, например драгоценные и редкие, получают чаще всего методами гидрометаллургии.

В последнее время получила распространение порошковая металлургия, суть которой заключается в получении готовых изделий путем прессования и спекания порошков металлов. Но этот вопрос скорее относится к способам металлообработки.

В настоящем курсе будут рассмотрены только пирометаллургические процессы производства наиболее древних металлов и сплавов: меди, бронзы, железа, стали, чугуна.

# Этапы развития металлургии

История металлургии является органической частью всеобщей истории развития цивилизации. Ее изучение позволяет понять сущность современных металлургических процессов и технологий, яснее представить их развитие и совершенствование. История позволяет понять взаимосвязь металлургии с другими науками и отраслями техники, осознать ее место среди них.

Доисторические периоды развития человечества принято определять по материалам, из которых преимущественно изготовляли орудия труда. Самый длинный период - **более двух миллионов лет** - называют **каменным веком**. Материалами для орудий труда, кроме камня, служили дерево, кость, раковины, глина. Камень - самый трудный для обработки материал, в то же время каменный инструмент (скребки, ножи, молоты и др.) служил для изготовления изделий из других материалов.

С восьмого тысячелетия до нашей эры (в дальнейшем тыс. до н.э.), т.е. 10 тыс. лет тому назад, начался **завершающий период каменного века** - **неолит**. В это время человек начал заниматься скотоводством, земледелием, прядением, появилась глиняная посуда. **К началу неолита относится знакомство человека с металлами**. Самые древние металлические изделия - медные, причем медь была не самородная, а выплавлена из руды.

# Соотношение общепринятой хронологии цивилизации с важнейшими событиями в истории металлургии

| Исторические эпохи и периоды |                          | Время            | Основные «рабочие металлы»                     | Важнейшие события в истории металлургии  |  |
|------------------------------|--------------------------|------------------|--|--|--|
| Новейшая история             |                          | 1900             | Литая сталь                                    | Электросталеплавильные печи<br>Агломерационные процессы                                    |  |
| Новое время                  |                          | 1850             |  | Чугун  | Конвертор и мартеновская печь  |
|                              |                          | 1750             | Каменноугольный кокс                           |  |  |
|                              |                          | 1600             | Двухстадийная схема:<br>«руда – чугун - сталь» |  |  |
| Средневековье                | Позднее                  |                  | 1350   | Прокатные и волочильные станы<br>Молотовые фабрики<br>Доменная печь                        |  |
|                              | Раннее                   |                  |  |  | 500  |
| Древний мир                  | Железный век             | Латенский период | Новая эра<br>0                                 | «Осталенное» ковкое железо   | Специализированные производства, развитие рециклинга (Римская империя) |
|                              |                          |                  | до н.э.  |  |  |
|                              |                          | 500              | Оловянная бронза                               | Начало переработки шлаковых отходов (Древняя Греция)<br>Синтетический чугун (Китай, Индия) |  |
|                              | Галльштатский период     | 1200             |  |  |  |
|                              | Бронзовый век            | Поздний          | 2000   | Мышьяковая бронза  | Рециклинг бронзового лома  |
| Ранний                       |                          |                  | 3000   |  | Сыродутный горн  |
| Каменный век                 | Эпоха шлифованного камня | Хальколит        | 4000   | Медь   | Литейное производство  |
|                              |                          | Неолит           | 6500   | Самородное золото и медь   | Тигельная плавка   |
|                              | Эпоха тесаного камня     | Мезолит          | 40000  |  | Ковка самородных металлов  |
|                              |                          | Палеолит         | 2,5 млн. лет                                   |  |  |
|                              |                          |                  |  |  |  |

Изделия из самородных металлов: золота, серебра, меди, появились около 7 тыс. лет назад. Парадокс в том, что умением добывать из руды металл человек овладел, кажется, раньше, чем научился его обрабатывать. Логичнее предположить обратную схему - вначале обработка самородных металлов (холодная, а затем горячая ковка) и лишь потом - выплавка металла из руд.

**Металлургия насчитывает 9 тыс. лет, первый металл, полученный плавкой из руды, - медь, место рождения металлургии - Малая Азия.**

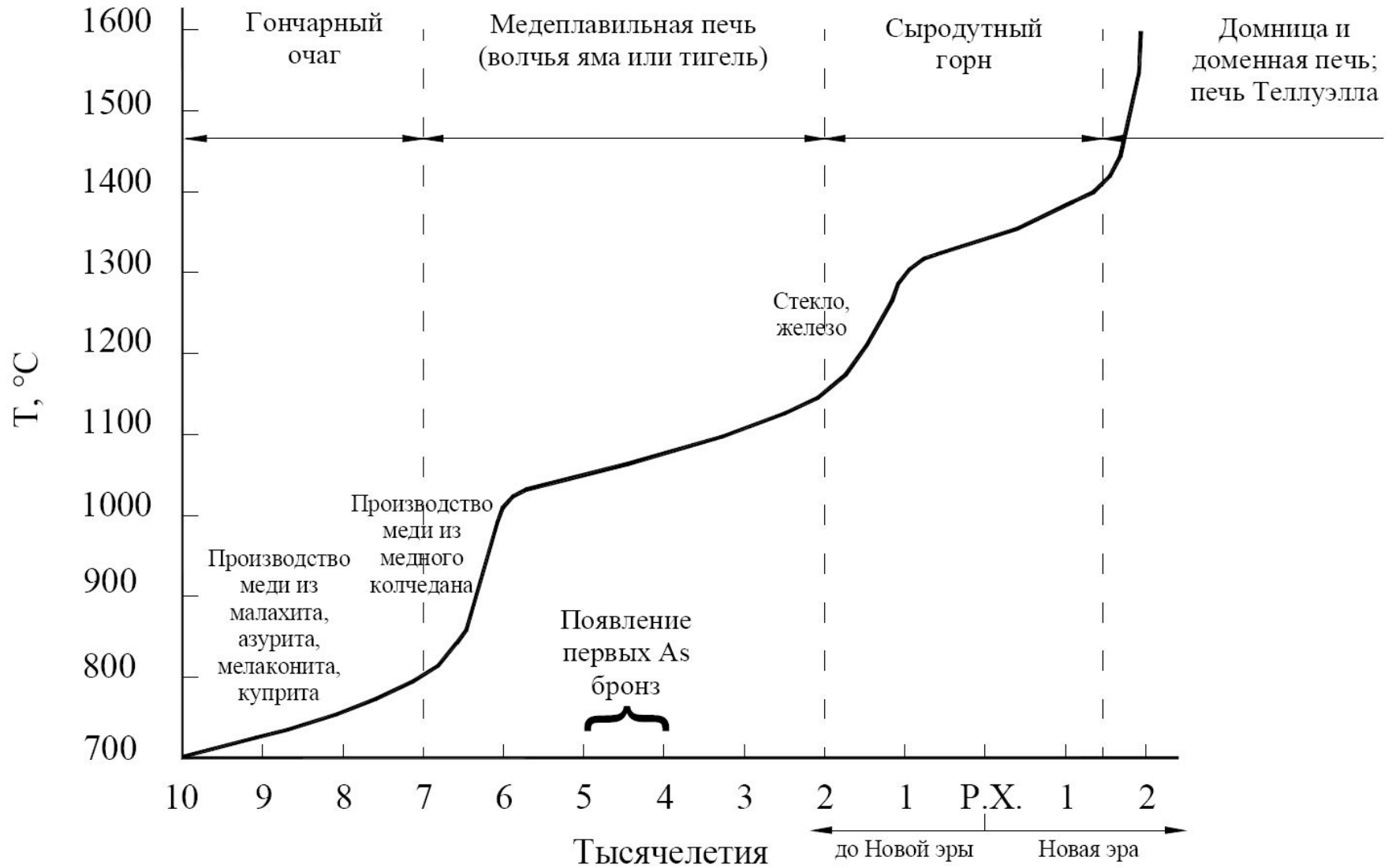
Рабочий эффект меди послужил причиной для перехода от камня к металлу.

После «**века меди**» наступил «**век бронзы**» - сплава меди с мышьяком, цинком и, наконец, с оловом. Именно в этот период происходит окончательное вытеснение каменных орудий труда. Наиболее древние мышьяковистые бронзы появились в 4 тыс. до н.э. Переход от меди к бронзе занял около 2 тыс. лет. Бронза обладает более высокими механическими и эксплуатационными свойствами.

В эпоху бронзы произошло знакомство человека с железом. Вначале это были мелкие изделия, полученные из метеоритного железа методами холодной ковки. Наиболее древние изделия датируются 3200 г. до н.э. Попытки впервые выплавить железо из руд относятся к 3-2 тыс. до н.э. Переход от бронзы к железу происходил в течение полутора-двух тысяч лет. И произошло это лишь тогда, когда изделия из железа по своим свойствам стали превосходить изделия из бронзы. Переход к железу завершился в 9-8 вв. до н.э.

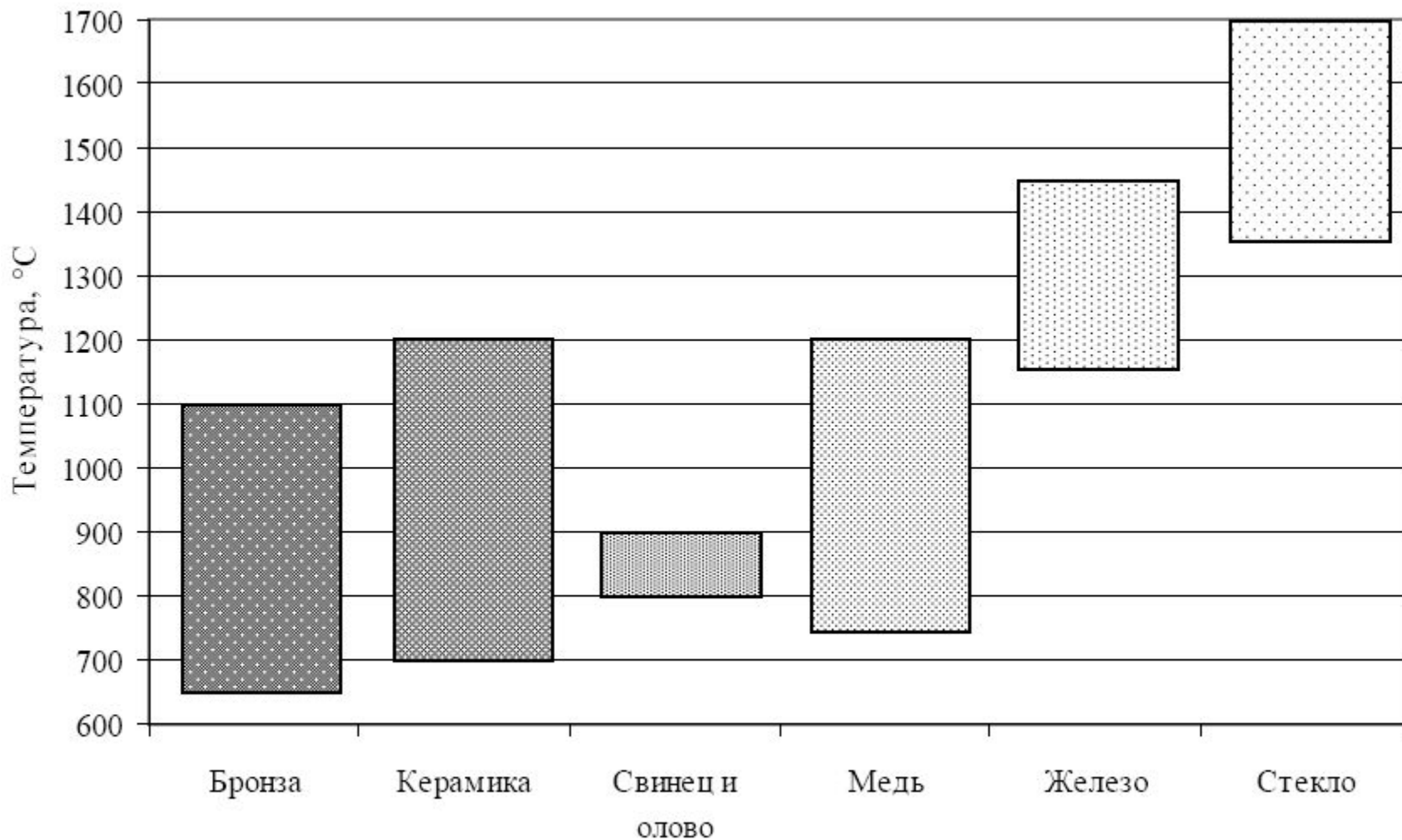
| Тип агрегата  | Температурный уровень, °С |
|---|---------------------------|
| Костер без принудительного дутья  | 600-700                   |
| Гончарный очаг (горн) – печь с принудительным дутьем, подаваемым с помощью трубок от легких человека или от мехов, предназначенная для обжига керамики и тигельной плавки металлов) | 700-950                   |
| «Волчья яма» – первый специально устраиваемый агрегат для экстракции металлов из руд  | 900-1200                  |
| Сыродутный горн   | до 1300                   |
| Домница и печь Тэлуэлла для стекловарения   | свыше 1300                |

# Основные металлургические агрегаты





## Температурный уровень производства основных материалов древности



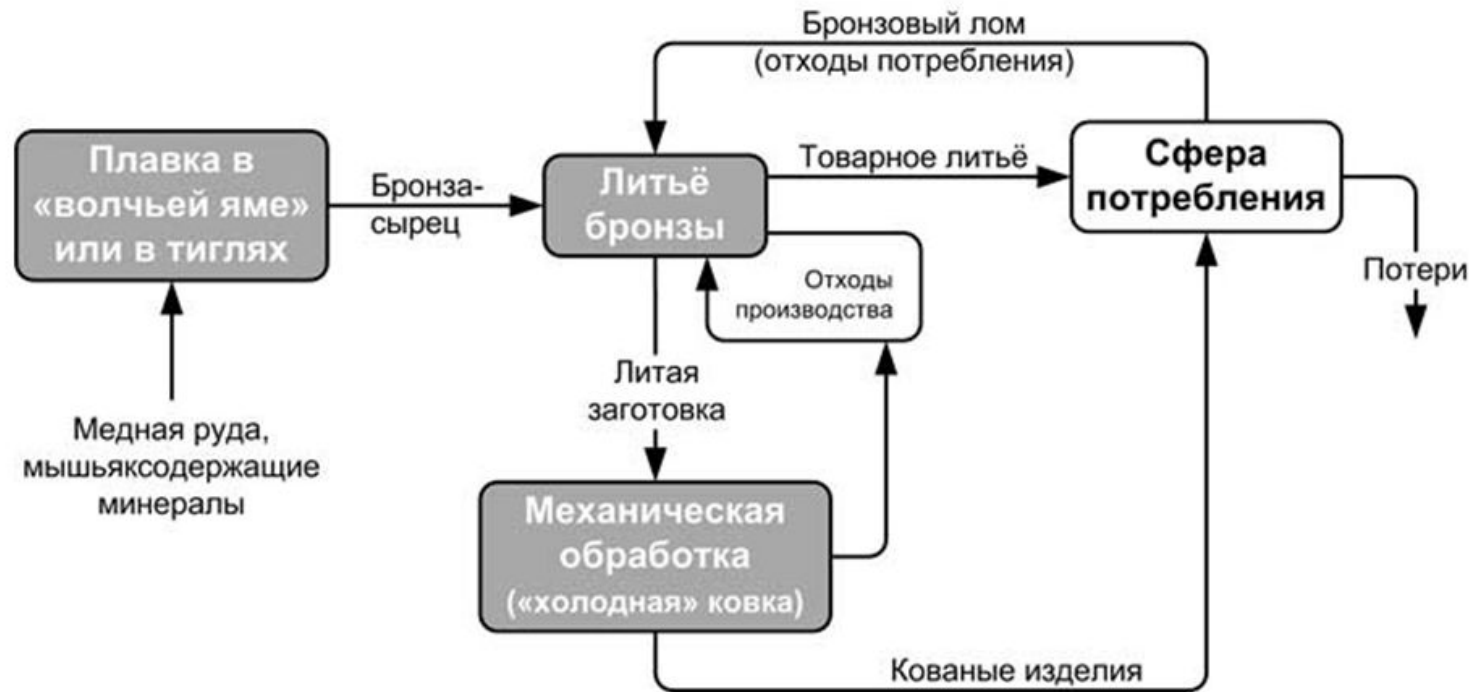
# Развитие металлургии в Древности. Получение меди

Наиболее древним способом переработки медной руды является тигельная плавка: руду смешивали с топливом и помещали в тигли, изготовленные из глины. Размеры тиглей были небольшими, их высота составляла 12–15 см, в крышке предусматривались отверстия для выхода газов. В описанных выше гончарных очагах времен неолита достигалась температура до 1100 °С, достаточная для получения меди, содержащей до 2 % масс. естественных примесей мышьяка, никеля, сурьмы. Впоследствии для выплавки меди стали устраивать ямные печи. В этом случае глиняный тигель с рудой и углем помещали в неглубокую яму с насыпанным поверх него слоем древесного угля. Особое значение имел выбор места плавки, которое должно было обеспечивать интенсивный приток воздуха в агрегат для раздувания огня и достижения необходимой температуры. Количество меди, производимое в тиглях, было небольшим и составляло, как правило, несколько десятков граммов, поэтому постепенно перешли к производству меди в ямах. Для этого медную руду, перемешанную с древесным углем, помещали в ямы глубиной до 30 см, дно которых было выложено камнями. Над слоем шихты насыпали еще некоторое количество древесного угля, а сверху укладывали ветви деревьев и небольшое количество земли таким образом, чтобы не препятствовать притоку воздуха внутрь кучи. Место плавки старались располагать на склонах холмов, чтобы использовать естественное движение воздуха. Таким был первый «промышленный» металлургический агрегат.

Очень рано было обнаружено, что медь представляет собой мягкий и ковкий металл, легко уплотняющийся и освобождающийся от грубых включений при простейшей механической обработке. При многих преимуществах медь, даже природно-легированная, имела очень существенный недостаток: медные инструменты быстро затуплялись. Износостойкость и другие свойства меди были не настолько высоки, чтобы медные инструменты и орудия могли полностью заменить каменные. Поэтому на протяжении меднокаменного века (4-е тысячелетие до н.э.) камень успешно конкурировал с медью, что и нашло отражение в названии эпохи. **Решающий шаг в переходе от камня к металлу был сделан после изобретения бронзы.**

Существует большое количество видов бронз: свинцовая, сурьмяная, мышьяковая, никелевая, висмутная, бериллиевая и пр. Наиболее известна оловянная бронза, и долгое время считалось, что именно она была первым медным сплавом, который научился производить человек. Однако в настоящее время достоверно установлено, что **первые бронзы были мышьяковыми.** Минералы мышьяка (как правило, это сульфиды) часто присутствуют в медных месторождениях. Сплав с некоторым содержанием мышьяка получался естественным путем уже при производстве меди. Вероятно, положительное влияние на качество металла присутствия в шихте минералов мышьяка было рано замечено древними металлургами.

# Металлургия мышьяковой бронзы в 3-м тысячелетии до н.э.



Присутствие мышьяка в бронзе в количестве до 6 % масс. существенно (более чем в 2 раза) повышает ее прочность и твердость, улучшает ковкость в холодном состоянии, дает возможность получить более плотные отливки. Немаловажное значение в древности имел цвет сплава. При добавлении к меди 1–3 % масс. мышьяка получается металл красного цвета, 4–12 % – золотистого, более 12 % – серебристо-белых тонов. Следовательно, из мышьяковой бронзы можно было получать изделия похожие на золотые и серебряные.

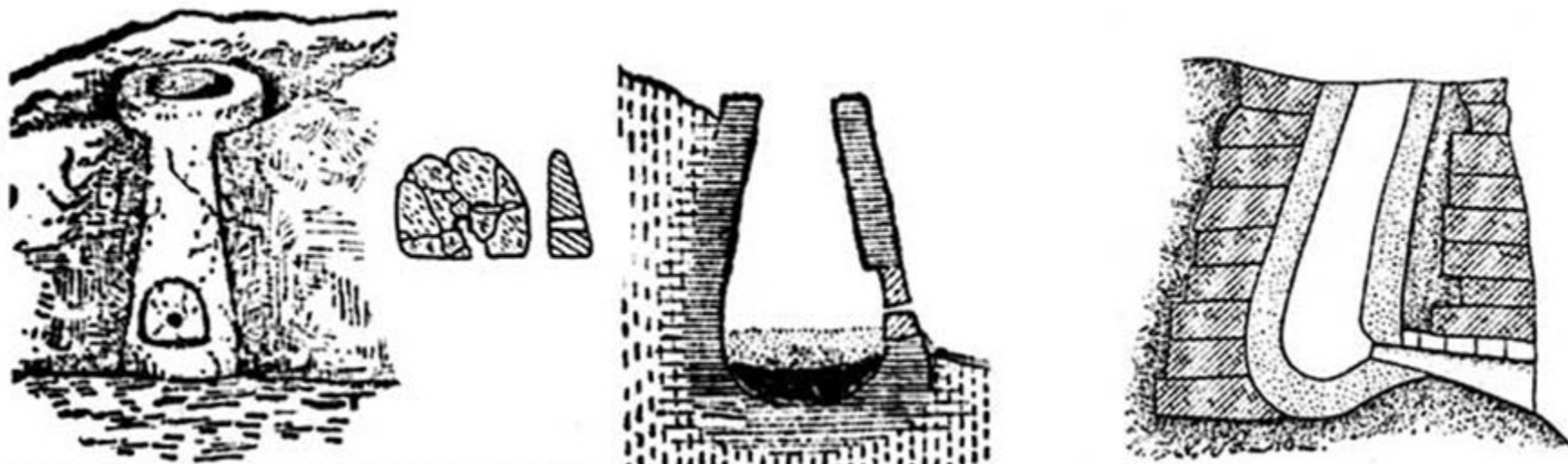
# Получение железа в сыродутном горне

Древняя технология выплавки железа принципиально отличалась от процессов получения других известных металлов. Все металлы выплавлялись из руды в виде расплава, а железо выделялось в виде **крицы – твердого пористого конгломерата, сильно загрязненного включениями шлака и несгоревшего древесного угля**. Проведение плавки железной руды требовало применения новых технологических приемов, а главное – надежного агрегата особой конструкции. Таким агрегатом стал **сыродутный горн**.

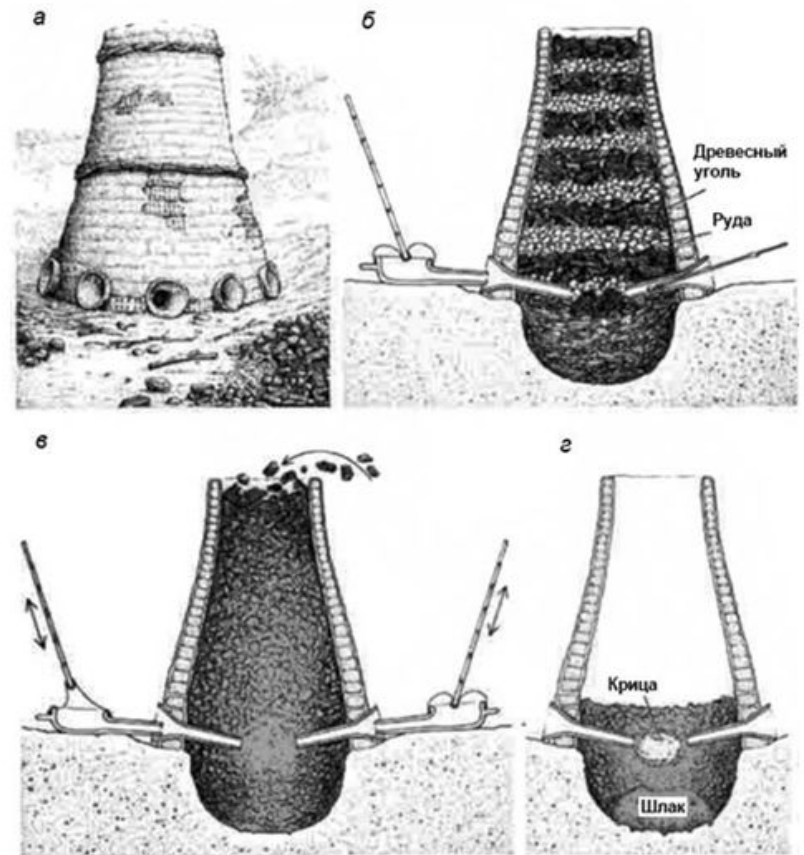
Сыродутные горны отличались большим разнообразием конструкций. Чаще всего они строились из высокоогнеупорной глины на каркасе из плетеных прутьев, а для укрепления стенок печи применялись деревянные обручи. Иногда горн полностью помещали в деревянный сруб или обкладывали камнями или кусками шлака. Наиболее распространенные во времена Древнего мира сыродутные горны представляли собой цилиндрическую конструкцию высотой около 1 м и диаметром 35–40 см. Изнутри их обмазывали огнеупорной глиной, часто с добавлением песка и измельченного рога, для улучшения качества огнеупора.



Подача воздуха осуществлялась с помощью мехов или посредством создания естественной тяги через различное количество отверстий (сопел) расположенных в нижней части стенок горна. Наиболее часто подача воздуха осуществлялась за счет применения конструкции достаточно высокой и узкой по отношению к диаметру внутреннего пространства, что обеспечивало «эффект трубы». В некоторых случаях печи располагались у подножия холмов, где давление ветра могло быть использовано для увеличения естественной тяги. В горнах с естественной подачей воздуха процесс плавки был достаточно медленным, плавка одной порции руды (до 100 кг) могла продолжаться до 2 суток и более. При принудительной подаче воздуха с применением мехов плавка проходила быстрее. Небольшое количество руды (20–30 кг) могло быть переработано в течение нескольких часов.



Русский термин **«сыродутный горн»** появился в середине XIX в., когда для подачи воздуха в доменные печи стали использовать мощные паровые машины, а сам воздух – подогревать. После этого архаичные печи, в которые дутье подавалось с помощью привода от водяных колес, а тем более за счет мускульной работы человека, быстро стали неконкурентоспособными. Именно к таким печам и стали применять термин **«сыродутные»**.



Высокий сыродутный горн из Африки (начало XX в.)

# Сыродутный процесс

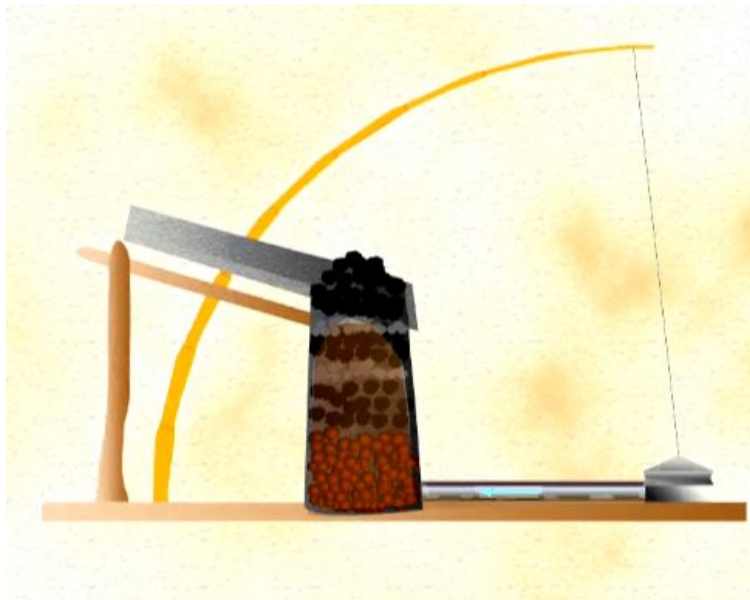
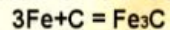
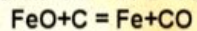
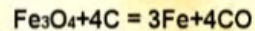
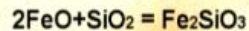
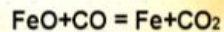
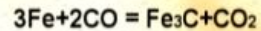
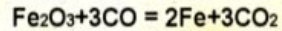
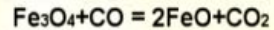
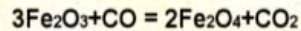


Схема процесса



Сыродутный процесс сохранялся в разных вариациях до первой половины XX века. В XVI-XX вв. сыродутные печи высотой до 3 м производили крицу массой до 150 кг и полностью обеспечивали потребности в железе таких стран, как Китай и Индия. Преимуществом сыродутных горнов долгое время оставалась дешевизна устройства и быстрота получения готового товара.



Особенностью плавки железа было то, что продукт плавки не являлся однородным материалом. Температура в зоне подачи дутья в сыродутной печи – около 1300-1350 °С, этого недостаточно для расплавления восстановленного железа. Мельчайшие его частицы оседали на дне тигля или ямы и там накапливались в виде размягченного пористого кома, пронизанного жидким железистым шлаком. При температуре 1200 °С и выше железо способно свариваться в единое целое под действием давления. Этим свойством железа воспользовались древние металлурги. Они извлекали ком железа и шлака из печи и начинали его ковать. При ковке удалялся шлак, металл повышал свою плотность и однородность. Таким образом, получение железа имело два металлургических этапа: восстановление железа из руды и кузнечную обработку – сварку полученного продукта. **Продукт плавки на русском языке получил название «крица» от древнерусского «кръч» – кузнец.**

Кричное железо содержит мало углерода, это довольно мягкий материал. Его твердость в 1,5-2,0 раза меньше твердости бронзы. Поэтому решающее значение имело освоение способов повышения его твердости. Главную роль в этом процессе играла термическая и термомеханическая обработка железа. Еще в глубокой древности металлурги заметили, что если заготовку или изделие из железа поместить в древесный уголь и нагреть его до красного каления, то после охлаждения железо повышает свою твердость. Сейчас этот процесс называют **цементацией**.

## Цвета каления железа и стали

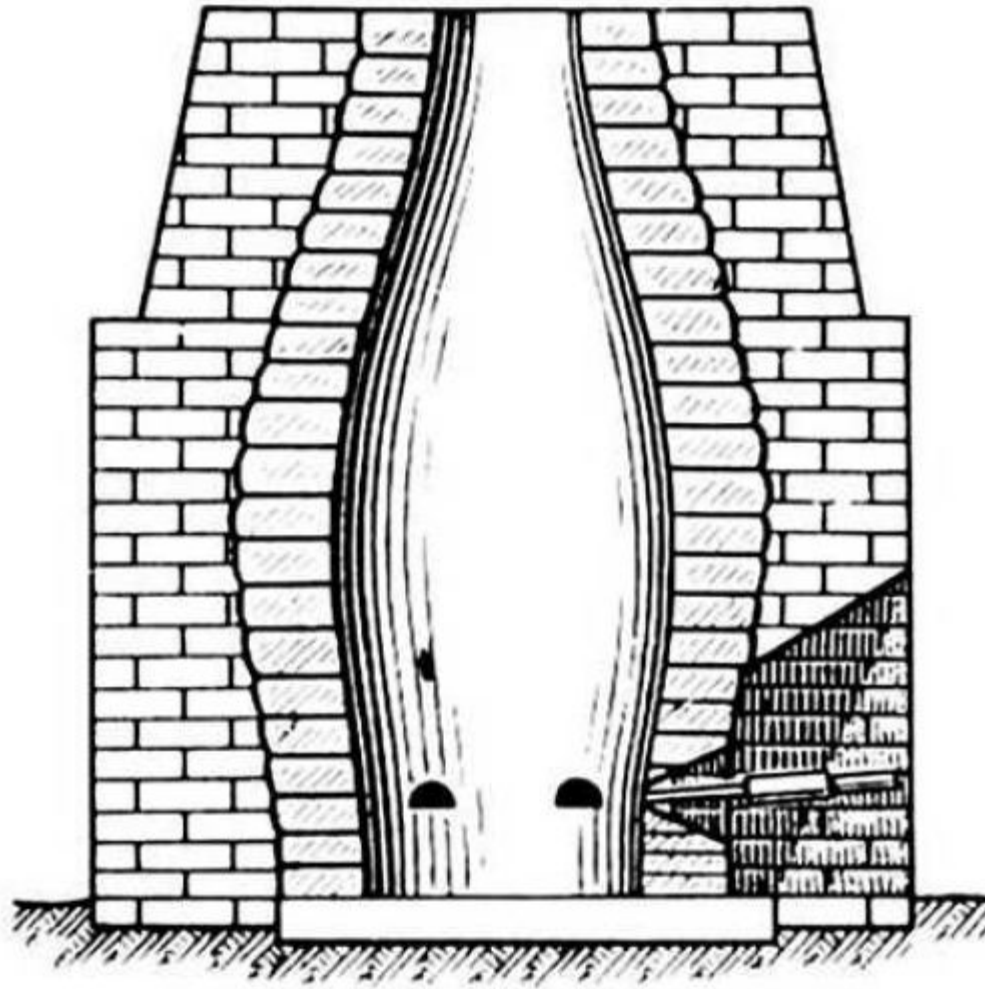
| Цвета каления                            | Температура появления цвета, °С |
|--|---------------------------------|
| Слабое светло-вишневое свечение          | около 500                       |
| Темно-бурый                              | 600                             |
| Буро-красный («вечерняя заря»)           | 650                             |
| Темно-вишневый                           | 700                             |
| Вишнево-красный («сырое мясо»)           | 750                             |
| Светло-вишнево-красный («утренняя заря») | 800                             |
| Красный                                  | 850                             |
| Светло-красный                           | 900                             |
| Оранжевый                                | 950                             |
| Насыщенный желтый                        | 1000                            |
| Светло-желтый                            | 1100                            |
| Белый                                    | 1150                            |
| Матово-белый                             | 1200                            |
| Ярко-белый («белое каление»)             | свыше 1250                      |

# Развитие металлургии в Средние века.

## Двухстадийный процесс производства железа

Потребности в железе и стали постоянно росли. Производительность сыродутных печей была мала: за 3-4 часа плавки получали в среднем 10-20 кг железа в крице. За сутки непрерывной работы можно было получить 80-150 кг железа в крице. Расход древесного угля составлял 7-10 кг на 1 кг железа. Естественное желание увеличить производительность привело к строительству высоких шахтных печей. В 8 в. в Австрии появились печи высотой 2,5-3,2 м, названные **штюкофенами** (по-немецки «штюк» – крица, офен – печь). Отсюда они распространились по всей Европе. По конструкции и технологии это была высокая сыродутная печь. Увеличение высоты печи привело к более длительному контакту руды с горячими восстановительными газами. В связи с этим, восстановление железа из оксидов протекало полнее, выход железа увеличился и масса крицы достигла 30-60 кг, а расход угля снизился до 3-5 кг на кг железа. Подача дутья с помощью мускульной силы человека стала невозможной, для этого начали использовать животных. В 1300 г. в Бельгии, а затем и других странах Европы, начали строить печи, в которых дутье подавалось энергией воды, вращающей колесо с лопастями. В 1340-1350 гг. в Пруссии такие печи получили название **блауфенов** («блау» по-немецки – дутье).

# Штюкофен



# Домница

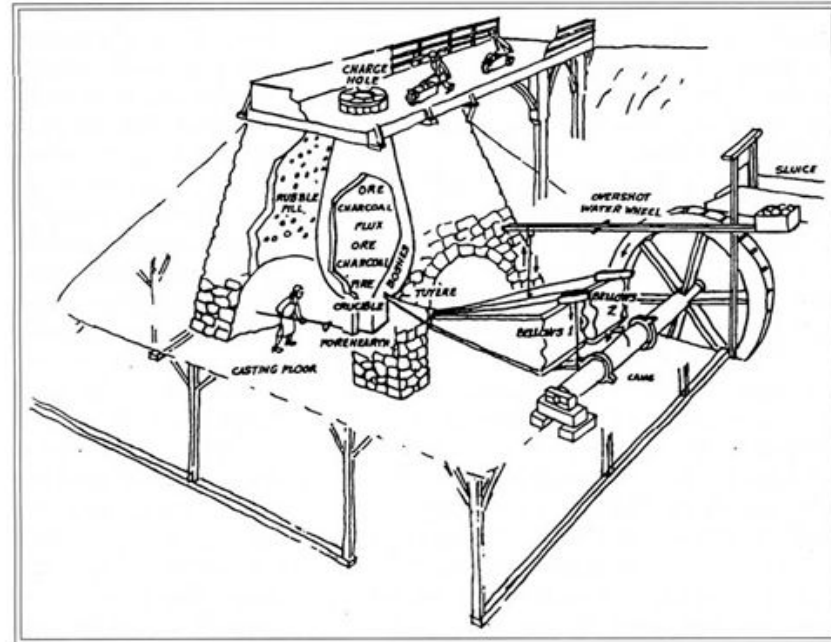
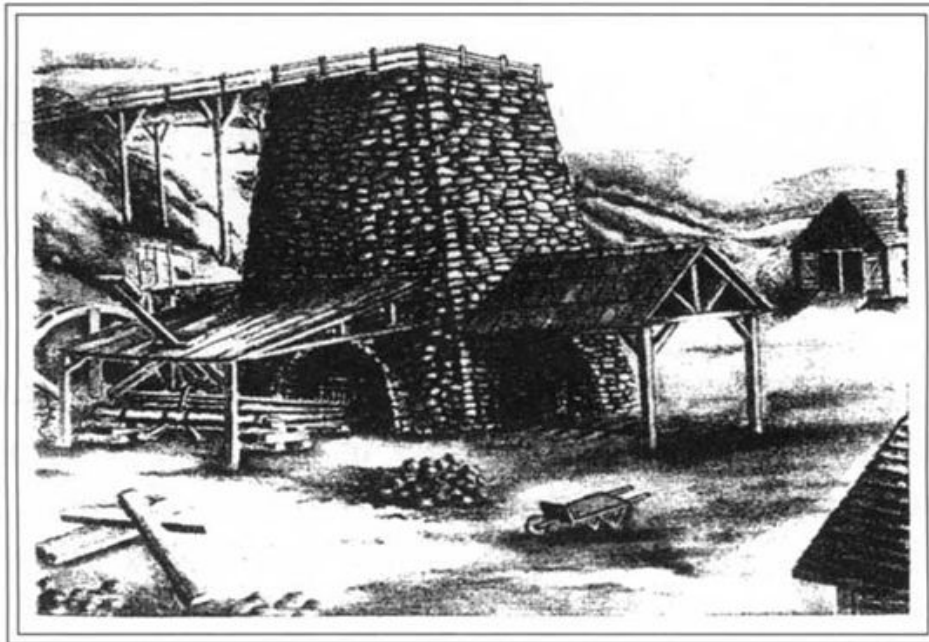
Повсеместно распространенные металлургические шахтные печи, в которых стало возможным выплавлять из руд не только кричное железо, но и чугун, получили название **домниц**. Русское название происходит от слова «дмение», что означает «дутье».

**Домница** – печь, в которой в зависимости от условий плавки можно было производить либо кричное железо, либо чугун, либо оба продукта одновременно. Следует иметь в виду коренное отличие в значении слов «домница» и «доменная печь»: в домнице получали штуки восстановленного сыродутного (от слова «сырое», то есть неподогретое дутьё) железа в виде кусков или криц, а в доменной печи - жидкий чугун.

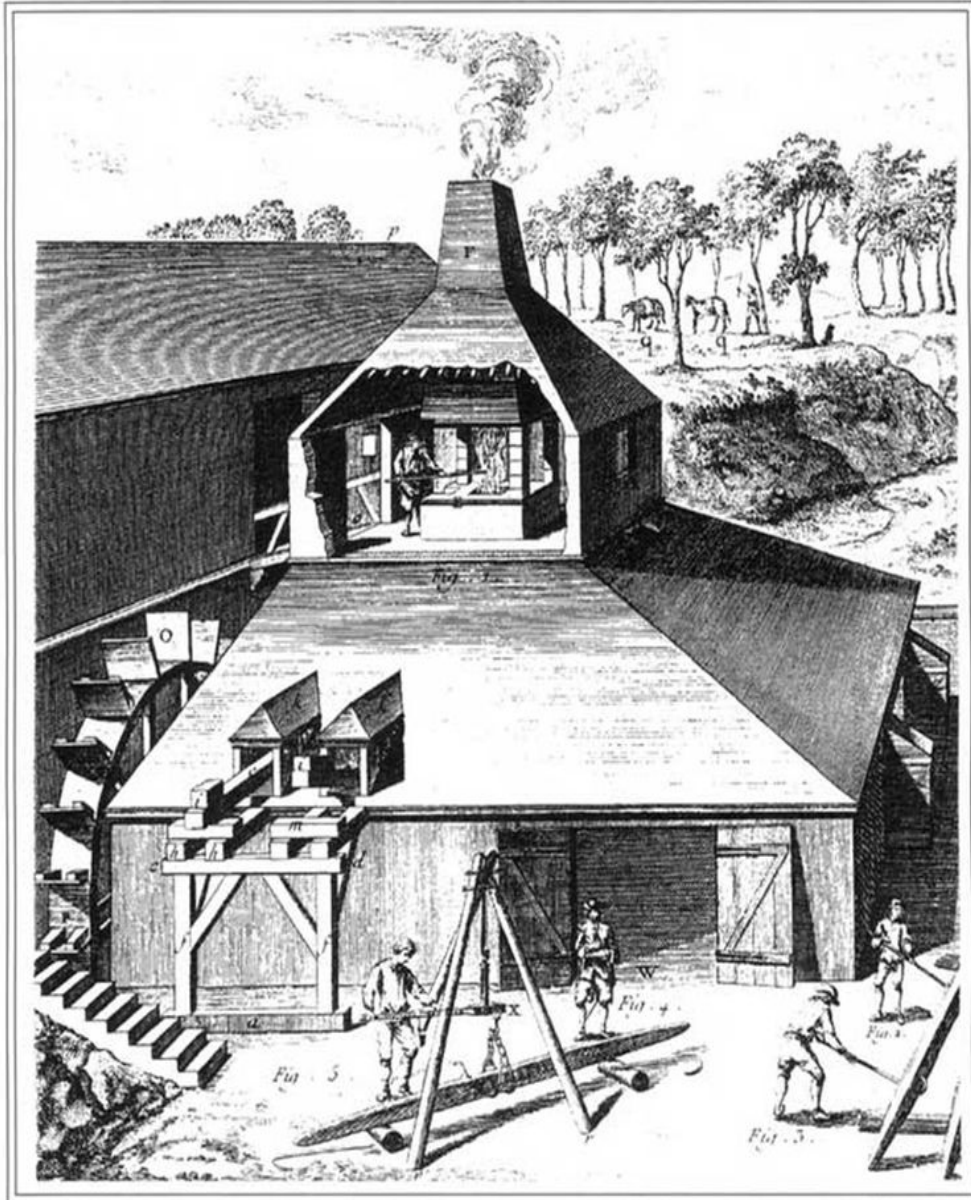
Английское (pig iron) и немецкое (ferkeleisen) названия металла, а также русское название слитка чугуна – «чушка» происходят от способа разливки металла в товарные слитки. Литейные формы («штыки») для чугуна располагались в непосредственной близости от главного желоба, в который из домницы или доменной печи выпускался расплавленный металл. Размещение главного желоба относительно форм было похоже на свинью, кормящую поросят. Русский термин «чугун» происходит от китайского «чу» или «чжу», означающее «лить», и «гунн», означающее «делать», производить. Термин попал в Россию из Китая через «Золотую Орду» в 13-15 вв.

# Доменная печь

**Доменная печь** – агрегат, в котором при любых параметрах плавки может быть выплавлен только чугун. Доменные печи появились в Европе в XIV-XV веках. Их начинают строить в бельгийской провинции Намюр в конце XV века, а также в Англии. В качестве топлива использовали древесный уголь. В России доменные печи появились в 1620 году недалеко от Тулы. Производительность доменной печи составляла к концу XVI в. 5–7 т чугуна в сутки и продолжала расти. При этом на производство тонны чугуна расходовалось в среднем 1,6 т древесного угля, а с учётом передела чугуна в железо и кузнечной обработки общий расход древесного угля превышал 3 т на тонну железа. Таким образом, при выходе древесного угля 0,25 т на тонну древесины на производство и переработку чугуна одной доменной печи в сутки требовалось более 50 древесных стволов.

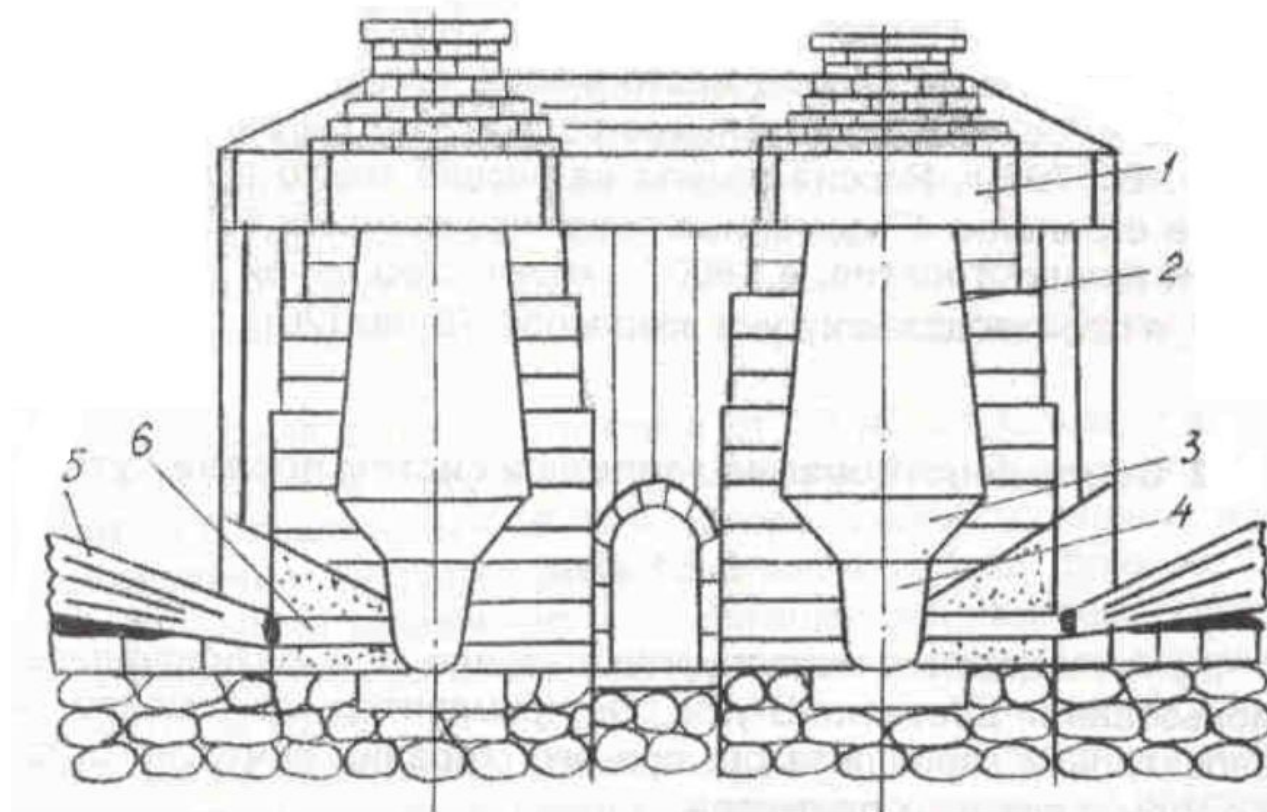


## Доменная печь середины XVII в.



Если высота доменных печей в XVI в. составляла около 4,5 м, то доменные печи XVII в. были почти в два раза выше и достигали 9 м в высоту. Для обеспечения таких домен воздушным дутьём применяли мощные водяные колёса и мехи. В результате металлургическое производство переместилось с вершин холмов и скрещения долин, где оно было обеспечено постоянными ветрами, к новым источникам энергии – рекам. Фактически металлургическое предприятие стало представлять собой комплекс, состоящий из искусственного водоёма с плотиной, рудника, доменных печей и близлежащего леса, которые снабжали чугуном расположенные поблизости железоделательные заводы.

# Доменные печи Екатеринбургского завода (1720-1730 гг.)



1 – колошник, 2 – шахта, 3 – распар, 4 – горн, 5 – меха, 6 – сопло для дутья



## Фришевание (Кричный процесс)

Преимущества промышленного производства чугуна из железной руды, обусловленные высокой производительностью процесса, экономией древесного угля и возможностью утилизации в печах любых железных отходов, были очевидны уже в середине XVI в. Однако для широкого распространения доменной плавки в качестве основного мануфактурного способа производства железных изделий необходимо было разработать технологию передела чугуна в ковкий металл. Такая технология была создана во второй половине XVI в. в Бельгии и получила название «фришевание», т.е. «оздоровление» (или очистка) чугуна. Сущность фришевания заключалась в окислении примесей чугуна в струе воздушного дутья в ходе плавления и стекания капель чугуна по древесному углю.

При этом из чугуна удалялись кремний, марганец, фосфор и углерод. Металл переходил в тестообразное состояние, и на поду печи формировалась крица с небольшим количеством шлака. Фришевание осуществляли в кричных горнах. После этого металл ломками накатывали в одну - две крицы, которые затем извлекали из горна и проковывали. Масса крицы достигала 80-120 кг.



Кричный горн XVIII в.

Полученный в процессе фришевания металл представлял собой ковкое железо с такими же свойствами, как и у железа, выплавленного в сыродутных горнах или домницах. **Появление кричного передела знаменовало переход на двухстадийный процесс получения железа: первая стадия – восстановление железа из руды; вторая – окислительная очистка чугуна от углерода и других примесей.** Разница в суммарных затратах материалов (руды, угля) на каждые 100 пудов раскованного железа при одно- и двухстадийных процессах незначительна. Но разница в затратах труда существенна. При одностадийном процессе (выплавка крицы, ее проковка и сварка) 100 пудов железа получали затратив 522 чел/ч. При двухстадийном процессе (выплавка чугуна, кричный передел) 100 пудов железа получали, затратив 76 чел/ч., т.е. в 7 раз меньше. Это и решило вопрос в пользу двухстадийного процесса.

**С освоением двухстадийного процесса произошло окончательное выделение заводского или промышленного способа производства железа.** Одностадийный процесс продолжал существовать в виде кустарного производства в различных, удаленных от промышленного центра, местах вплоть до начала 20 в. Заводы черной металлургии – чугунолитейные и железоделательные. Первые производили только чугун в виде штыков, чушек и отливок. Вторые, наряду с чугунолитейным производством, имели кричный передел чугуна в железо, выделяли из него товарную продукцию.

# Кокс

Черная металлургия в начале 18 в. базировалась на использовании древесного угля. Он применялся как топливо, восстановитель и карбюризатор, при его сгорании почти не оставалось золы и вредных примесей. Но для получения древесного угля необходим лес, причем в огромных количествах. Например, одна постоянно работающая доменная печь и четыре кричных горна, за одни сутки сжигали уголь, производимый при вырубке леса с одного гектара. Тяжелое положение с древесным углем вынуждало заводчиков искать ему заменитель. Начиная с 17 в. предпринимались неоднократные попытки выплавки чугуна на каменном угле, но все они заканчивались неудачей. Вредные примеси угля – сера и фосфор, переходили в чугун и при переделе в сталь резко ухудшали свойства металла. В 1709 году английский изобретатель Абрахам Дерби начал эксперименты по тепловой обработке каменного угля. **Их успешно продолжил Абрахам Дерби младший, которому в 1735 г. удалось обжечь каменный уголь в куче и получить продукт – кокс, который можно было с успехом использовать для выплавки чугуна из руды.** Однако нововведение не было внедрено повсеместно и сразу. Первое публичное сообщение об этом изобретении было сделано только в 1747 г. Новый способ стал общеупотребительным только около 1780 г. В континентальной Европе первая доменная плавка с использованием в качестве топлива только кокса была проведена на заводе во Франции в 1785 г.

Отцу и сыну Дерби удалось решить именно проблему использования высокосернистого (в сравнении с древесным углем) каменноугольного кокса при выплавке чугуна. **Они научились использовать большое количество кокса в доменной плавке, обеспечив переход серы в шлак и внося в технологию плавки изменения, обусловленные различием в физических свойствах древесного угля и каменноугольного кокса.**

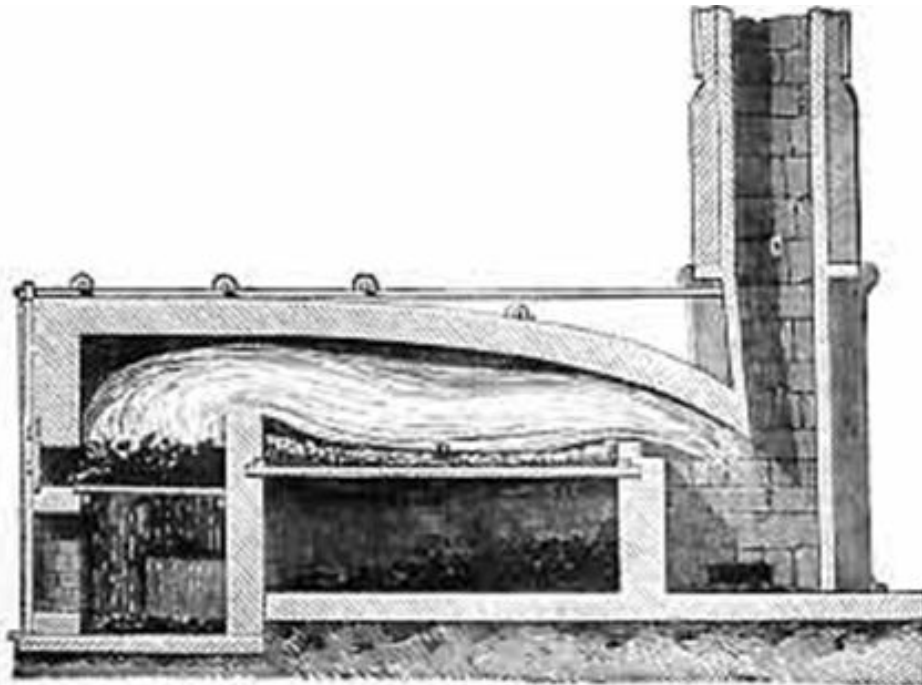
Теплотворная способность кокса выше теплотворной способности древесного угля, кроме того, кокс обладает большей прочностью на сжатие. Это позволяет увеличивать высоту и производительность доменных печей, не опасаясь, что коксовая мелочь забьет поры между кусками и вызовет вначале зависание столба материалов в шахте, а затем его обрушение, что неизбежно приведет к захлаживанию скопившегося в горне чугуна и даже его затвердеванию. **К концу 18 в. практически все доменные печи Англии работали на коксе. В России и Швеции, богатых лесами, переход на кокс затянулся до 20 в.**



# Пудлингование

Существенной проблемой при кричном переделе являлась ограниченность лесных ресурсов. Уже в начале 17-го века перед металлургическими предприятиями Европы вопрос о замене древесного угля в кричных горнах стоял «во весь рост». Для островной Великобритании с её развитой промышленностью вопрос перевода процесса фришевания чугуна на минеральное топливо стоял гораздо острее, чем перед любой другой страной. **Попытки использовать в кричном процессе каменный уголь приводили к резкому ухудшению качества железа из-за насыщения его серой топлива.** Известны многочисленные попытки изолировать чугун от каменного угля, расплавляя его в закрытых тиглях вместе со шлаками, богатыми оксидами железа. Технологии получались энергозатратными, а железо низкого качества. Наиболее удачливыми в изыскании нового процесса оказались двое английских рабочих – **братья Томас и Джордж Кранедж**. Они предложили способ передела чугуна на железо в **отражательной печи** (она называлась так потому, что пламя отражалось от свода и соприкасалось с перерабатываемым металлом, прежде чем уйти в дымовую трубу). Братья Кранедж получили патент 17 июня 1766 г. под названием «Способ сообщать чугуну в свинках (слитках) ковкость в отражательных печах, с употреблением только сырого каменного угля». В тексте патента отмечается, что «чугун в свинках помещается в отражательной или воздушной печи соответствующего устройства, без прибавления чего бы то ни было кроме сырого каменного угля и превращается в хорошее ковкое железо...». Но эта технология не получила распространения.

Широкое применение пудлингованию удалось обеспечить английскому заводчику и предпринимателю **Генри Карту**. 13 февраля 1784 г. Карт получил новый патент, где говорилось о пудлинговании чугуна и обработке сварочного железа. Отражательная печь состояла из топочного пространства, где на колосниковой решётке размещался горючий материал, отделённого от ванны металла порогом, рабочего пространства и трубы, по которой удалялись отходящие газы. Движение газов происходило, как правило, по действию естественной тяги, однако применялись и конструкции печи с принудительным движением газов.



Чтобы ускорить и повысить равномерность процесса окисления, густеющий металл в ванне перемешивали ломом. Когда металл приобретал достаточную вязкость, его накатывали на ломы, извлекали из печи через рабочее окно и подвергали обработке давлением. По аналогии с кричным процессом продукт плавки в отражательной печи называли **крицей**.

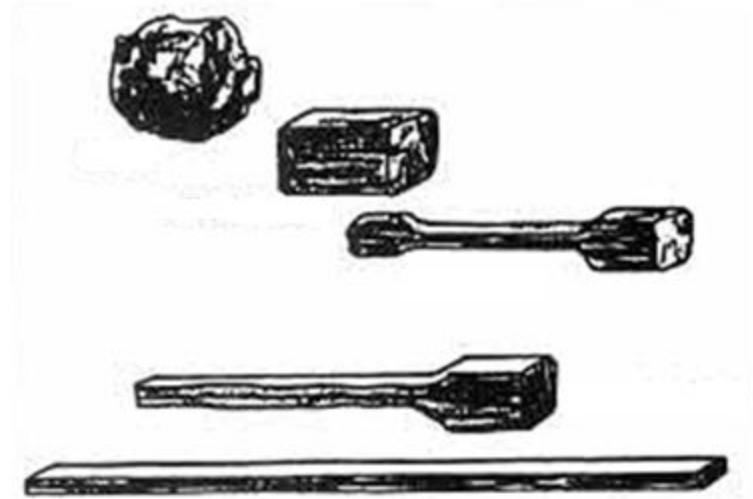
Наиболее распространены были печи с подом длиной около 1,8 м, шириной около 1,2 м и высотой свода около 1,2 м. Садка их составлял 200-250 кг чугуна, однако существовали и небольшие печи на 150 кг чугуна. **Производительность пудлинговой печи была существенно выше, чем кричного горна.** Если при кричном способе для переработки пяти тонн чугуна в ковкое железо требовалось три недели, то при пудлинговании на это уходило полтора дня, расход топлива составлял 800-1800 кг на тонну пудлинговой болванки.

В 1783 г., т.е. за год до получения патента на печь, Г. Корт изобрел вальцы – жомы, через которые пропускалась крица для отжима шлака и уплотнения металла. Позднее он предложил и внедрил в производство зубчатые прокатные валки, которые улучшили отжим шлака и уплотнение железа. **Процесс получения железа из чугуна в отражательной печи получил название пудлингования от английского «puddle» – перемешивание, самой важной и наиболее трудоемкой операции плавки.** Г. Корт не был первым, кто предложил этот процесс, он также не был первым, кто предложил прокатку для обработки металлов давлением, но он соединил плавку и прокатку в единый технологический процесс, что позволило повысить качество металла и увеличить производительность передела чугуна в железо. Он также много сделал для процесса пропаганды пудлингования. Благодаря именно ему оно получило широкое распространение в практике металлургических заводов.

## Крица



## Стадии проковки заготовки из кричного железа

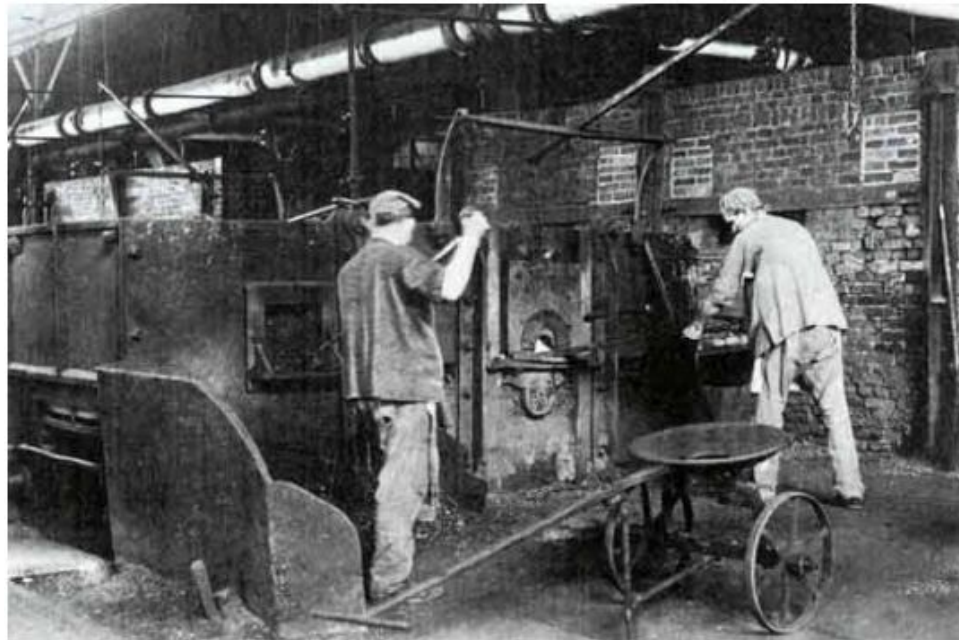


В помещении кричной фабрики (цеха) находилось оборудование для расковки криц в заготовки различного назначения. Сначала крицу обжимали слабыми и редкими ударами лобового молота, чтобы дать возможность выдавиться всем шлакам. Потом более частыми ударами её уплотняли, поворачивая на наковальне так, чтобы она приняла вид продолговатого бруска. Обжатую крицу подогревали и обжимали вторично (пробивали), придавая квадратное сечение. Обжатая крица называлась кричным куском или кричной болванкой. Кричную болванку затем снова подогревали и проковывали или прокатывали в полосы, из которых в дальнейшем производили кровельное железо, котельные листы и другие изделия.



В России пудлингование внедрилось после неоднократных попыток, начиная с 1795 г., лишь в 1837 г. Одновременно появилась прокатка полос железа.

Пудлингование позволило получить ковкое железо дешевле и в больших количествах, чем кричным процессом. Поэтому кричные горны в начале 19 в. повсеместно стали заменять на пудлинговые печи. Проблема переработки больших масс чугуна была решена. **Пудлинговый металл стал в первой половине 19 в. основным конструкционным материалом. Но труд плавильщика при накатывании крицы и извлечении ее из печи был очень тяжел и вреден.** «...Нет производства, где бы мускульная сила человека была подвержена таким усилиям и притом в столь изнуряющей обстановке...» – так характеризовал труд плавильщика пудлинговой печи знаменитый металлург Генри Перси.



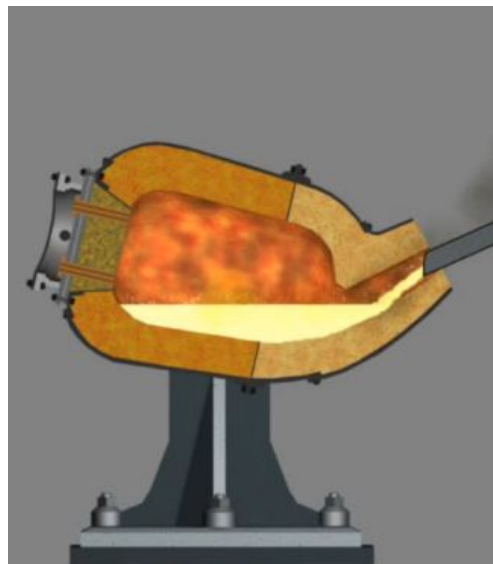
# Зарождение и развитие конвертерного процесса

В 1855 г. английский изобретатель **Генри Бессемер** предложил способ получения литой стали путем продувки жидкого чугуна воздухом. В 1860 г. он запатентовал и изготовил вращающийся сосуд-реторту, в который воздух подавался через днище. Огнеупорная футеровка реторты была сделана набивной из речного песка. В этом сосуде Г. Бессемер впервые в промышленных масштабах стал получать значительные объемы расплавленной стали. Реторту, в которой шел процесс превращения чугуна в сталь, он назвал конвертером, от лат. **«convertere»** – превращать, изменять, а процесс получения стали путем продувки воздухом расплава чугуна стал называться **конвертерным**.



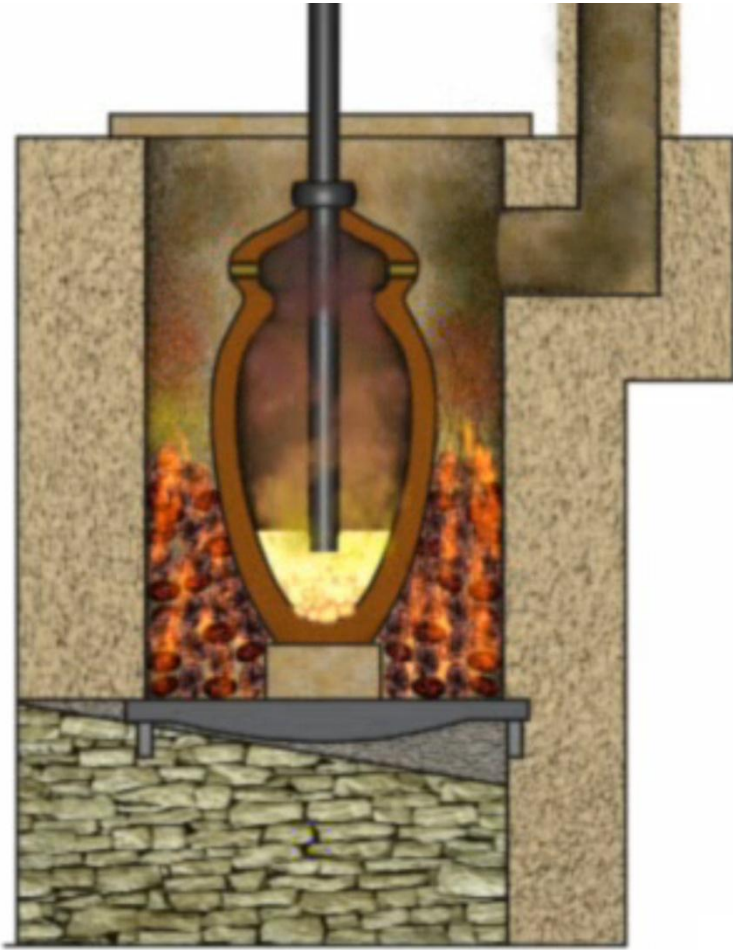
Суть процесса бессемерования показана на рисунке. Вначале конвертер наклоняют горловиной на бок и заливают через нее чугун. Затем через днище начинают подачу воздуха, а конвертер ставят вертикально, горловиной вверх. Кислород дутья окисляет кремний и углерод чугуна, при этом выделяется такое количество тепла, что металл разогревается до 1600-1650 °С. После выгорания углерода и начала активного окисления железа (выделение бурого дыма) конвертер поворачивают горловиной вниз и выливают готовую сталь.

# Первый вращающийся конвертер Г. Бессемера



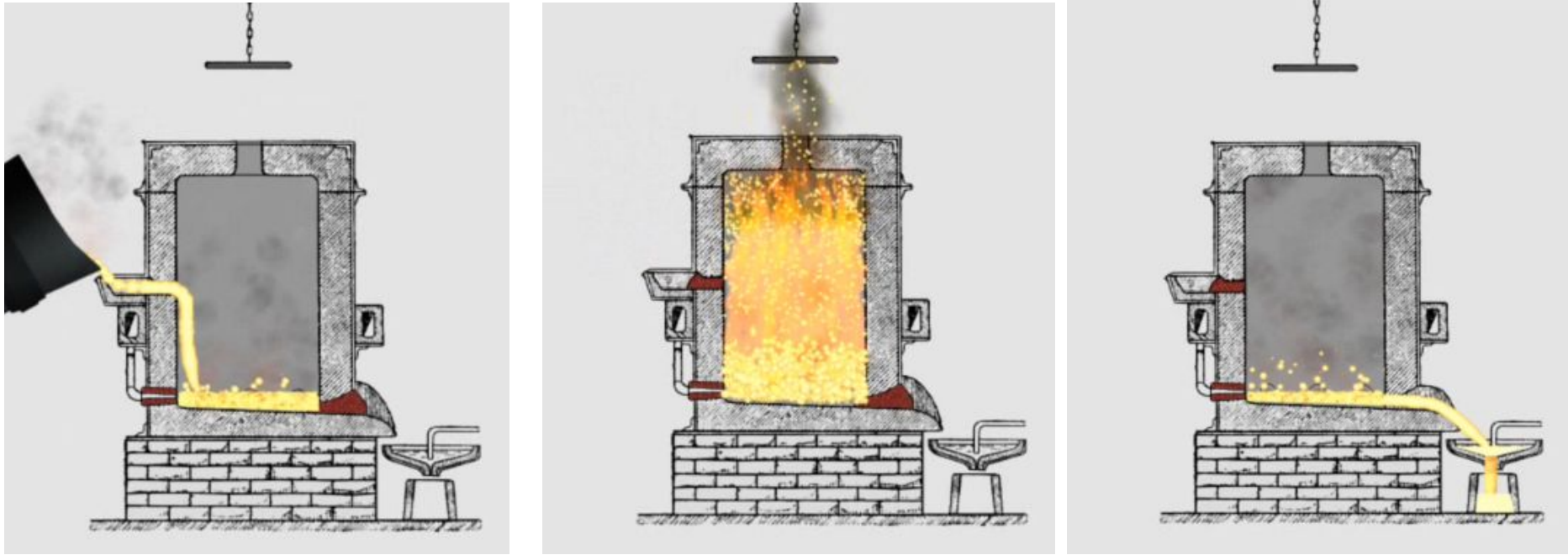
Емкость конвертеров вначале была несколько десятков килограммов металла, но вскоре увеличилась до 500-6000 кг, длительность продувки составляла 18-20 мин. Температура стали регулировалась содержанием в чугуне кремния или присадкой в конвертер железного или стального лома.

# Эксперимент Г. Бессемера по продувке чугуна воздухом в тигле



Первая установка Бессемера представляла собой тигель, заполненный кусками чугуна, между которыми вставлялась воздухоподводящая трубка. Тигель помещался в печь и подогревался до расплавления чугуна, после чего через трубку подавался воздух. Так обеспечивалось резкое увеличение поверхности соприкосновения воздуха и металла и ускорение реакции выгорания углерода. Теперь углерод, сгорая в потоке воздуха (с образованием диоксида углерода и выделением тепла), становится топливом. Раз начавшись, этот процесс не нуждается в дополнительном топливе, что делает его исключительно экономичным.

# Лабораторный конвертер Г. Бессемера



Восемь месяцев, с февраля по октябрь 1855 г., продолжались удачные эксперименты. 17 октября Бессемер получил первый патент, так описывающий существо процесса: “Струи воздуха или пара, лучше в сильно нагретом состоянии, пропускаются между частицами расплавленного чугуна или рафинированного чугуна до тех пор, пока металл, оставаясь еще в жидком состоянии, не примет свойств стали”.

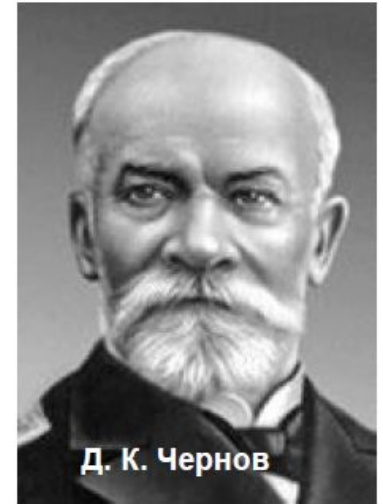
Процесс Г. Бессемера был высокопроизводительным, не требовал расхода топлива, огнеупоры были дешевы и доступны. Условия труда плавильщиков, по сравнению с пудлинговым процессом, значительно улучшились. Общая стоимость бессемеровской стали была в 5-7 раз ниже стоимости тигельной стали. Но для передела в бессемеровском конвертере годились лишь чистые по сере и фосфору чугуны с высоким содержанием кремния (более 1,5%). При продувке металл насыщался не только водородом, но и азотом. Продукты раскисления не успевали полностью всплыть в шлак. Все это снижало механические свойства стали. Управление быстротечным процессом шло на глазок, уловить момент прекращения продувки мог не всякий плавильщик. Передув вел к излишнему перегреву металла, к его пересыщению газами и неметаллическими включениями, а недодув – к захолаживанию расплава.

**Но главным недостатком бессемерования была невозможность удалить по ходу плавки вредные примеси: серу и, особенно, фосфор.** Большая часть месторождений железных руд Западной Европы содержали значительное количество фосфора, который при доменной плавке практически полностью переходил в чугун. При пудлинговом переделе высокофосфористых чугунов процесс идет при низких (1350-1400 °С) температурах с образованием сильно окисленных железистых шлаков, что способствует окислению фосфора и переходу его в шлак. В конвертерном же процессе, протекающем при высоких температурах и в короткий срок, эти чугуны использовать было нельзя.

# Конвертерный процесс в России

В России попытки внедрить бессемерование начались с 1857 г., но лишь с 1872 г. производство стали в конвертерах Бессемера стало в России постоянным. Связано это было с тем, что уральские чугуны выплавлялись на древесном угле и имели низкое, не более 1,3% , содержание кремния. Тепла реакций окисления не хватало для нормального процесса, сталь получалась холодной, разливка ее была затруднена. Решили эту проблему дополнительным подогревом чугуна перед его заливкой в конвертер. Этот процесс получил название **«русского бессемерования»**. Основателем этого способа явился **Дмитрий Константинович Чернов**, который впервые применил его на Обуховском заводе.

Русский способ бессемерования способствовал развитию производства стали в России, т.к. позволил использовать малокремнистые чугуны.



# Томасовский процесс

В 1873 г. молодой английский ученый **Сидней Томас** сделал сообщение об успешной дефосфорации чугуна при его переделе в конвертере. Суть процесса была в замене кислой, на основе кремнезема, футеровки конвертера на основную, содержащую  $\text{CaO}$ . Томас изготавливал футеровку из доломита и вместе с жидким чугуном добавлял в шихту известь (более 60%  $\text{CaO}$ ) и железную руду.



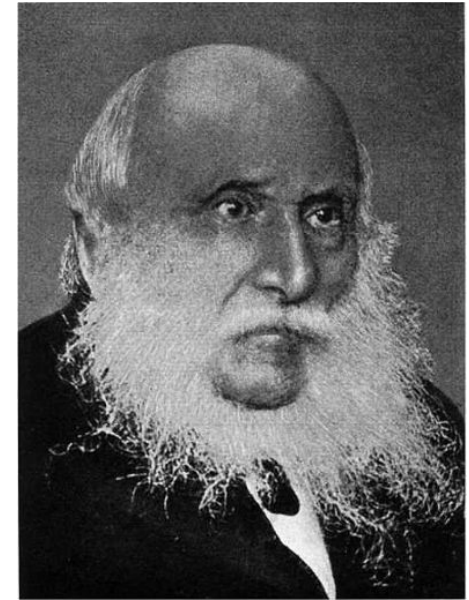
Процесс окисления фосфора и его связывания в нерастворимый в металле комплекс идет с выделением большого количества тепла. При его содержании в чугуне от 1% и более выделяющегося тепла достаточно для нормального хода плавки в конвертере. Таким образом, **С. Томас создал процесс, в котором нужда в высоком содержании кремния в чугуне отпала, поставщиком тепла стала сама вредная примесь.** Томасовский процесс быстро распространился по Западной Европе. В России томасовские конвертеры применялись лишь в Керчи, где были запасы фосфористых руд. В 1880 г. мировое производство томасовской стали было около 110000 т., в 1885 г. – около 1 млн. т., а в 1890 г. – свыше 2 млн. т. К этому времени производство стали в томасовских конвертерах превысило производство в конвертерах Бессемера. Оба типа конвертеров применялись до 60-х годов 20 в., когда они были заменены более совершенным кислородно-конвертерным процессом.



# Мартеновский процесс

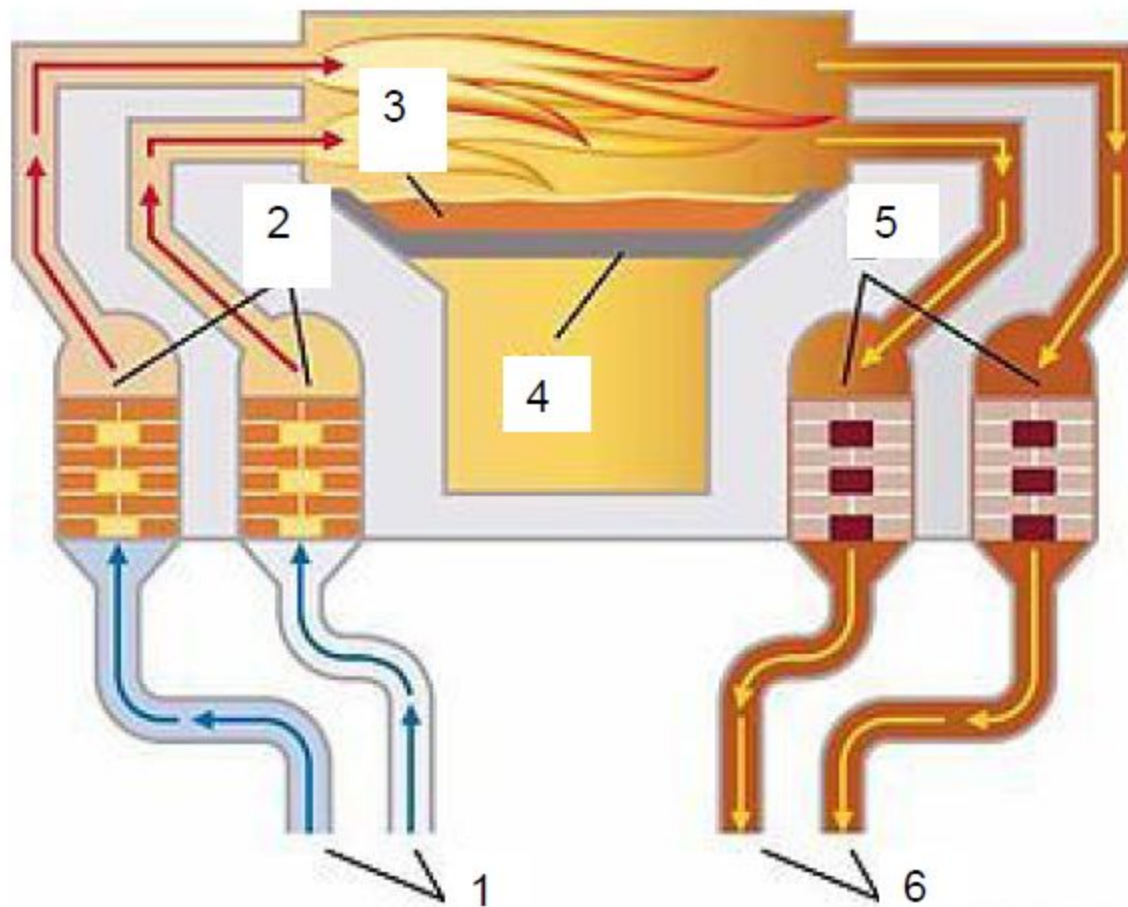
Почти одновременно с бессемеровским конвертером была сконструирована **отцом Эмилем и сыном Пьером Мартенами** (1864 г.) отражательная сталеплавильная печь. Они долго пытались достичь необходимой для сталеварения температуры в печи, но лишь применив с разрешения автора В. Сименса его регенеративную насадку для нагрева воздуха, они получили нужный результат. Поэтому в Германии, откуда родом Сименс, печи называют Сименс-мартеновскими, а во Франции и других странах – просто мартеновскими. Впервые мартеновская печь была построена в 1865 г. во Франции.

Рабочее пространство мартеновских печей аналогично всем отражательным печам: овальная ванна сверху закрыта полукруглым или плоским сводом. С двух торцов к ванне примыкают наклонные каналы-головки, переходящие в вертикальные каналы. Обе головки имеют горелки для сжигания нефти или мазута.



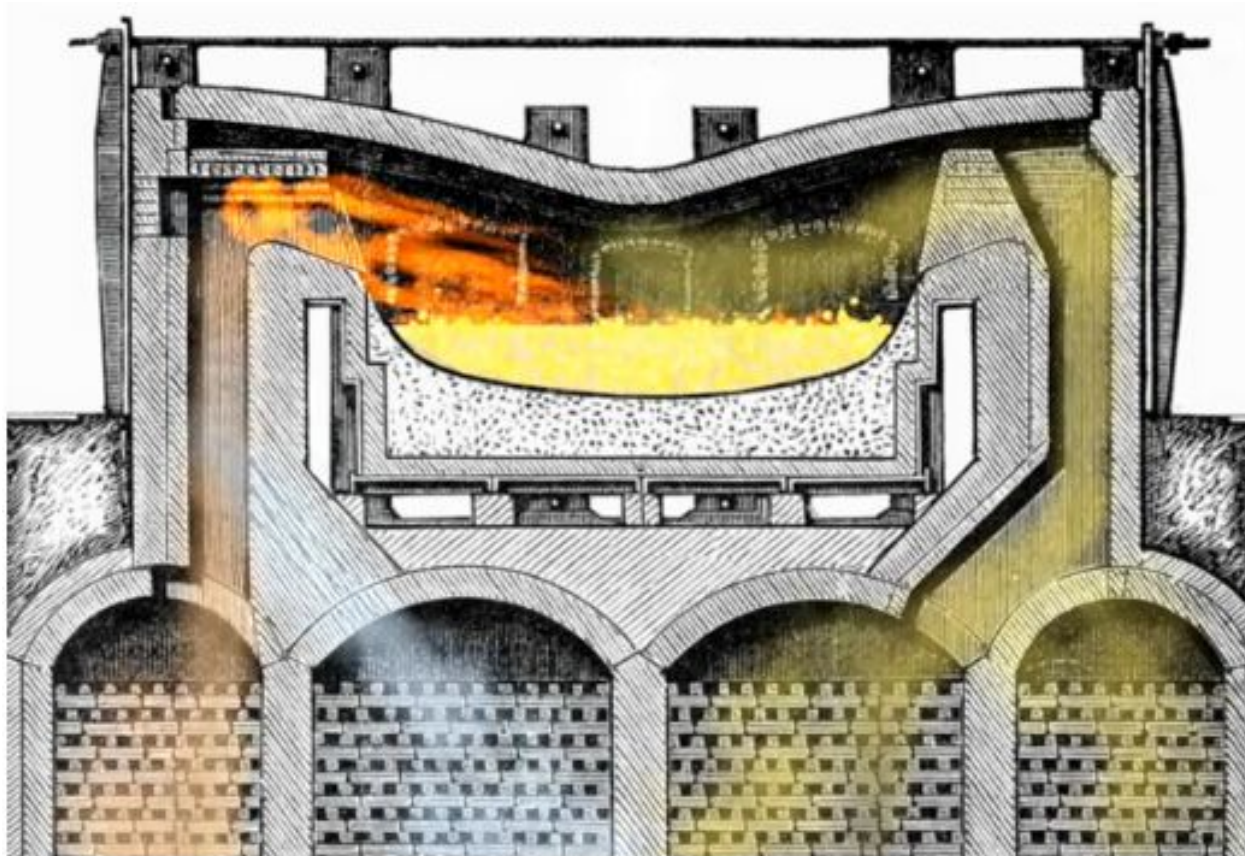
Пьер Мартен

# Схема работы мартеновской печи



1 – вдувание газовой смеси; 2 – теплообменник (нагрев); 3 – жидкий чугун; 4 – горн; 5 – теплообменник (охлаждение); 6 – выхлоп сгоревших газов

## Первая мартеповская печь России садкой 2,5 т. (1870 г.)



Мартеповская плавка была менее производительной, чем конвертерная, продолжительность плавки в мартене составляла 5-10 часов. Но мартеповская плавка была более управляема и технологична, качество мартеповского металла было значительно выше конвертерного.

Мартены могли работать на жидком и твердом чугуна с добавкой 40-70% стального или железного лома, а это оказалось очень важным обстоятельством, т.к. при прокатке слитков около 30% их массы шло в обрезь, еще выше была обрезь при ковке. Кроме того, при плавке в конвертерах образовывался скрап – брак, недоливки и т.д. Конвертеры могли перерабатывать лишь около 10-18% лома и скрапа, вокруг конвертерных цехов росли горы отходов стали. Конвертеры были «привязаны» к доменным печам из-за потребности в жидком чугуне, а мартены могли работать вблизи любого машиностроительного производства. Наконец, мартеновская плавка позволяла получать металл с широким содержанием диапазона углерода и легирующих, причем металл был сравнительно чище по газам и неметаллическим включениям. **Все это обеспечило мартеновскому процессу лидирующее положение в производстве стали.**

Мировое производство мартеновской стали развивалось бурными темпами. Если в 1868 г. оно составляло 330 тыс. т., то через 50 лет увеличилось до 124,1 млн. т., а за следующие 50 лет достигло 360 млн. т., т.е. за сто лет возросло более чем в 1000 раз.

В России первые мартеновские печи были построены в 1867 г. С 1886 г. мартеновское производство стали обгоняет конвертерное и на долгие годы становится основным способом получения стали в стране.

**В настоящее время мартеновский способ производства стали вытеснен более эффективным кислородно-конвертерным способом, а также электроплавкой.** Начиная с 1970-х годов мартеновские печи в мире более не строятся. Последние российские мартеновские печи выведены из эксплуатации в конце 2010 года.

## **Появление электроплавки**

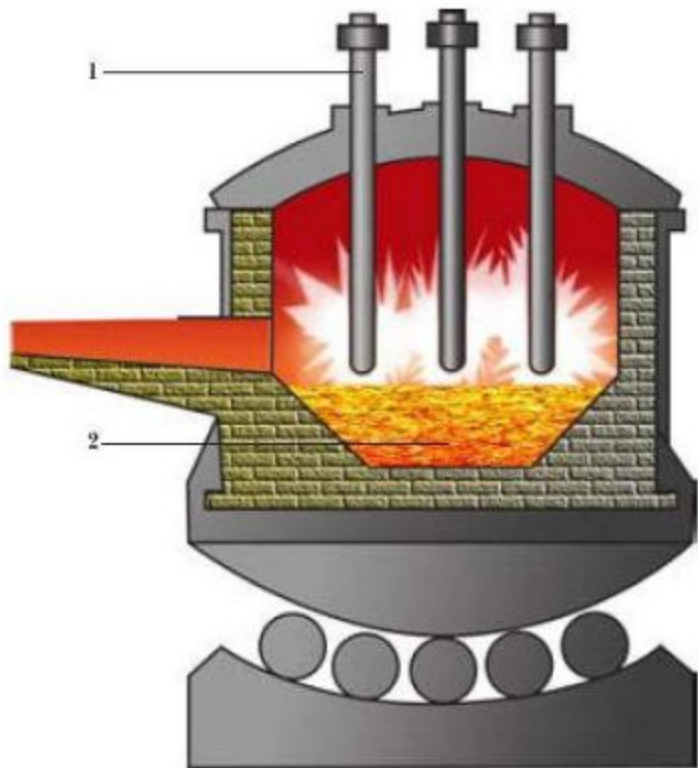
В 1802 г. русский физик **В.В. Петров** открыл электрическую дугу и провел лабораторные опыты по расплавлению металлов с ее помощью. В 1882 г. русский изобретатель **Николай Николаевич Бенардос** запатентовал способ «соединения и разъединения металлов непосредственно действием электрического тока». Сущность способа состояла в том, что электродуга, возникающая между угольным (графитовым) электродом и металлом, сплавляла последний. Это позволяло либо проплавить в металле сквозную щель, разъединив его на две части, либо, наплавив металл на стыке двух кусков, соединить их в одно целое. Изобретатель назвал свой способ электрогефестом, по имени древнегреческого бога огня и кузнечного искусства. Позднее способ стали называть **электросваркой**.



Н.Н. Бенардос

История промышленного применения электродуговой плавки началась с 1899 г., когда французский инженер-химик, металлург **Поль Эру (Геру)** сконструировал и построил электродуговую печь для плавки стали.

Первые промышленные дуговые сталеплавильные печи системы П. Эру имели вместимость от 0,5 до 3,0 т. и электрическую мощность до 450 кВт и работали на постоянном или однофазном переменном токе напряжением до 45 В.

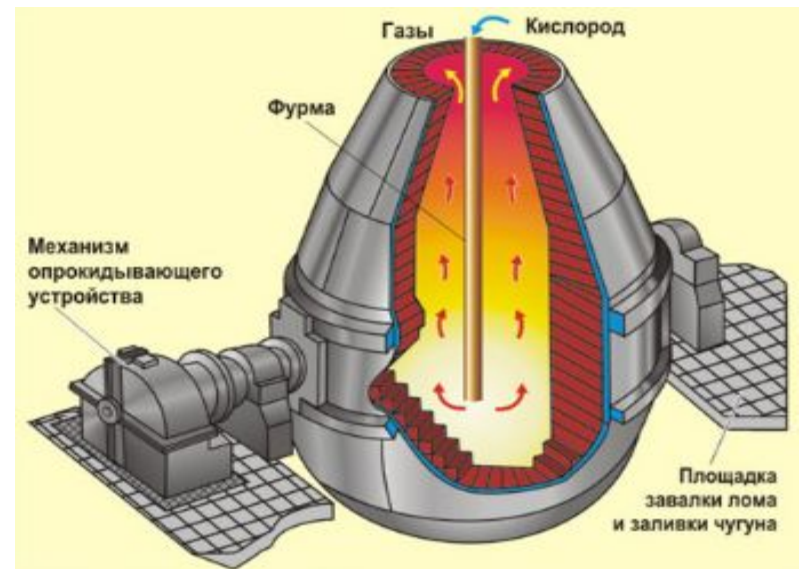


С целью повышения производительности электродуговых печей их, как правило, применяли в качестве агрегатов доводки стали и они работали дуплекс-процессом с мартеновской печью, бессемеровским или томасовским конвертерами. Положение в корне изменилось после перехода печей на переменный ток более высокого напряжения. Введенная в эксплуатацию в 1909 г. в США печь вместимостью 15 т. имела цилиндрический кожух, три круглых электрода и работала на трехфазном переменном токе.

# Кислородно-конвертерный процесс

С начала 20 в. конвертерный способ начал вытесняться мартеновским и к 1910 г. его доля в мировом производстве стали составляла 12% и продолжала снижаться. Объяснялось это низким качеством конвертерной стали из-за растворенных в ней газов, в частности, азота. **В начале 20 в. появляются попытки использования в качестве дутья воздуха, обогащенного кислородом.** Это увеличивает производительность конвертеров и улучшает качество стали. Полная замена дутья кислородом могла бы снизить до минимума содержание азота в стали.

**Идея окисления чугуна кислородом сверху** возникла при обдувании металла в ковше в 1934 г. А.И. Мозговым. Были проведены промышленные эксперименты. Однако дальше эта идея не пошла. И только в 1952 г. она была осуществлена на заводах Австрии в Линце и Донавице. Металл, получаемый кислородно-конвертерным процессом, по качеству стал равноценным мартеновской стали, себестоимость стали снизилась на 20-25 %, производительность увеличилась на 25-30 %.



# Развитие литейного производства

Вплоть до второй половины 20 в. все металлы, в том числе и сталь, разливали в изложницы для получения слитков, которые затем прокатывали либо обрабатывали другими способами. Этот процесс включает в себя большое число операций, что обуславливает высокие капитальные и эксплуатационные затраты.



Существенным недостатком разливки стали в изложницы является образование усадочной раковины в верхней части слитка, которую при дальнейшем переделе приходится отрезать, в результате чего теряется не менее 15% металла. Еще около 5% теряется вследствие угара при нагреве слитков и при обрезки нижнего конца слитка. Таким образом, общие потери металла составляют не менее 25%. Все эти недостатки заставили металлургов искать новые способы разливки стали. **Наилучшим способом, сокращающим весь технологический процесс, оказалась непрерывная разливка, опытный образец которой появился в 1947 г.**



Идея непрерывного литья была выдвинута в середине XIX в. Г. Бессемером, который предлагал разливать жидкую сталь между двумя водоохлаждаемыми валками. Однако не только при том уровне техники, но и в настоящее время реализовать такую идею бесслитковой прокатки невозможно.

В 1943 г. С. Юнган разработал подвижный кристаллизатор для разливки заготовок. В СССР освоение МНЛЗ началось в 1955 г. Тогда на заводе «Красное Сормово» заработала первая машина непрерывного литья заготовок, созданная под руководством академика И.П. Бардина. **Начало 1970-х годов характеризуется широким промышленным внедрением МНЛЗ.**

Непрерывная разливка позволяет резко снизить отходы металла, поскольку усадочная раковина формируется в кристаллизаторе, куда непрерывно поступает жидкий металл, компенсирующий эту усадочную раковину. Отходы в этом случае не превышают 5%.

Первые МНЛЗ были вертикального типа, но в последние годы чаще всего применяют криволинейные, радиальные или горизонтальные машины литья заготовок, требующие меньшей высоты.

# Современный металлургический процесс

