

O NATURZE I PRZYMIOTACH STALI

PRZEZ

STEFANA BARANOWSKIEGO

Inżyniera, byłego ucznia szkoły górniczej w Paryżu.

Przedstawione na posiedzeniu Towarzystwa dnia 2 października 1873 roku.

W miarę tego, jak się otwiera coraz szersze pole zastosowaniom stali w przemyśle, fabrykacya jój prawie z każdym dniem wzmagą się; dawne metody fabrykacyi zostają zmieniane, lub całkiem nowe zaprowadzane w celu ulepszenia wyrobu i otrzymania go sposobem ekonomiczniejszym. Jeżeli te postępy w metalurgii żelaza przysły do skutku dopiero w ostatnich czasach, to dlatego, że przedtém nie wiedzano dokładnie znaczenia tego słowa « stal » i czemu należy przypisać jój różne odmiany. Badania, jakie robiono pod tym względem w ostatnich czasach, pozwoliły nam bliżej poznać naturę stali i wykazać, co ma wpływ na jój przymioty. Do czego doszły te badania, to właśnie zamierzam sobie przedstawić w tym artykule.

Stalą nazywamy żelazo będące w pewnym stanie, którego ściśle określenie jest dotychczas prawie niemożliwe. Albowiem własności, jak twardość, elastyczność nabyta przez hart, topliwość, kowalność przy temperaturze odpowiedniej, budowa ziarnista, nie wystarczają do określenia dobrych stali. Istnieją odmiany żelaza, które posiadają te własności i noszą nazwisko stali, lecz bądź przez długie używanie, bądź też przez częste odgrzewania tracą one najcenniejsze z tych własności.

Od niejakiemu czasu wielu chemików zajmowało się badaniem natury stali, lecz ich zdania pod tym względem nie zostały zupełnie z sobą zgodne, ponieważ jedni wyznaczali stali za szczupłe, drudzy zaś za nadto odległe granice. Ażeby określić to, co w praktyce nazywamy stalą, musimy przedewszystkiem obznajomić się z dwoma wyrazami: *żelazo surowe* czyli *surowiec* (*fonte*) i *żelazo kute* (*fer malleable*).

Surowcem nazywamy wyrób topiony, powstały ze zredukowania rudy żelaznej. Jestto żelazo stosunkowo nieczyste, twarde, kruche, topliwe, niedające się ani kuć ani lutować, lecz ulegające hartowaniu przez nagłe oziębienie.

Żelazo kute czyli *miękkie* (fer doux) jest metal mniej lub więcej oczyszczony, wydobyty z żelaza surowego lub bezpośrednio z rudy żelaznej. Jest ono stosunkowo miękkim, kowalnym, ciągliwym, łatwym do lutowania, lecz nietopliwym; wyjąwszy przy temperaturach, które otrzymują się rzadko w piecach wysokich; oprócz tego nie ulega wcale hartowaniu.

Stalą zaś nazwiemy każdy wyrób pośredni między surowcem i żelazem kutym, elastyczny, ulegający hartowaniu, lecz zostający kowalnym na gorąco i na zimno, jeżeli nie jest zahartowanym.

Ztąd widzimy, że jak według okoliczności otrzymamy gatunki żelaza surowego i żelaza kutego mniej lub więcej czyste, wytrzymałe, kruche, twarde lub miękkie, tak też każdy wyrób pośredni tak przez swą fabrykacyą, jako też przez swe własności, który nie będzie ani żelazem surowym ani żelazem kutym, nazwiemy stalą, bez względu na stopień jej czystości. Stal więc ze wszystkimi swymi gatunkami zajmuje niezliczoną ilość wyrazów pośrednich w tym postępie ciągłym, poczynającym się od żelaza surowego czarnego najnieczystszej, a kończącym się z żelazem kutym najmiękkszym i najczystszej. I tak żelazo surowe stając się kowalnym przechodzi na stal twardą (acier naturel pour filières, Wildstahl); stal zaś właściwa przechodzi na żelazo kute, dając stopniowo stal miękką (acier doux) (*), stal żelazistą (acier ferreux), żelazo kute staliste (fer aciéreux) i żelazo kute ziarniste (fer à grains).

Od najdawniejszych czasów zgadzają się na to wszyscy metalurgowie, że rozmaite stany, w jakich się nam przedstawia żelazo, są tylko odmianami jednego i tego samego metalu. Lecz w jaki sposób te zmiany dokonywują się, to musiała dopiero chemia później rozstrzygnąć. Objasnienia pod tym względem otrzymaliśmy dopiero przy końcu zeszłego stulecia ze Szwecyi przez Scheele'go a mianowicie zaś przez Bergmann'a i Rinmann'a, które zostały stwierdzone poszukiwaniami chemików angielskich, francuzkich i niemieckich. Te poszukiwania okazały nam dopiero, że to, co odróżnia od siebie te trzy rodzaje żelaza, t. j. żelazo surowe, stal i żelazo kute, i co już sam Karsten udowodnił, to jest ilość względna węgla zawartego w tychże wyrobach; chociaż jak się o tym później dowiemy, także inne pierwiastki wpływać mogą w znacznym stopniu na zmianę przymiotów tego wyjątkowego metalu. Pewna część tego węgla jest po prostu zmieszana, inna zaś część chemicznie połączona z żelazem, lub raczej rozpuszczona w tężu; wyjąwszy jednak surowce białe i stale hartowane, w których wózek węgiel jest połączony z żelazem.

Zapewne trudno jest i prawie rzeczą niepodobną znaleźć dokładny skład chemiczny żelaza surowego, stali i żelaza kutego, albowiem pierwiastki zawarte w tychże są tak różne i często w tak małej ilości, że przy niezmierniej massie żelaza, ich oznaczenie dokładne staje się niemożliwe. Lecz o ile można było wnosić z rozbiórów dokonanych, okazało się, że te same pierwiastki obce znajdują się w surowcach, stalach i żelazach kutyh i że tylko stosunki względne węgla charakteryzują rozmaite stany żelaza. I tak w żelazie kutym jest brak węgla lub tenże jest w bardzo małej ilości. Jeżeli węgiel znajduje się w pewnych ilościach, których granice nie mogą być z dokładnością wyznaczone, to mamy rozmaite gatunki stali. Jeżeli nakoniec węgiel znajduje się w większej ilości jak w stali, natenczas wyrób jest żelazem surowym.

Ilość węgla zawartego w rozmaitych gatunkach żelaza starał się Mushet bliżej oznaczyć; i tak według swych doświadczeń okazał, że zawiera węgla: stal lana $\frac{4}{5}$ na 100, stal zwyczajna 4, stal twardsza 1,10, najtwardsza 2, biały surowiec 4, surowiec szary 5, surowiec czarny 6,60. Później postępy chemii anali-

(*) Archiv für Bergbau und Hüttenwesen von KARSTEN.

tycznej dały sposobność dokładniejszego oznaczenia węgla. Chociaż nabyto doświadczeń dość drogo-cennych, lecz pozostaje jeszcze pod tym względem wiele do szukania i zawsze jeszcze natrafiają się niektóre przeszkody, które, spodziewać się należy, zostaną w krótkim czasie usunięte.

Między licznymi badaczami, którzy pracowali na tém polu, winniśmy nadmienić szczególnie Karsten'a i Sefström'a. Karsten przedstawił w roku 1846 akademii nauk w Berlinie pamiętnik o węglkach żelaza (*). Według niego, jeżeli stosunek węgla w żelazie przewyższa 0,2 do 0,25 na 100, to metal przybiera nazwisko stali; jeżeli zaś ilość węgla jest większą od 2 na 100, to metal jeszcze jest stalą, lecz już stanowi granicę między nią a surowcem.

Według tego więc, cośmy dotychczas wyłożyli, żelazo surowe, stal i żelazo kute zawdzięczają swój stan różny tylko proporcjom węgla w nich zawartego. W ostatnich jednak czasach, p. Frémy zwraca uwagę na obecność azotu w żelazie i przypisuje temuż pewne działanie na stan żelaza. Jego poszukiwania potwierdziły badania innych sławnych chemików i okazały, że tak żelazo surowe, jak stal i żelazo kute zawierają w sobie pewną proporcję azotu. Opierając się na téj zasadzie, utrzymuje on, że żelazo surowe, żelazo kute i stal są połączeniami nie tylko żelaza i węgla, lecz żelaza i węglazotków (azoto-carbures); i że to właśnie ten element złożony udziela stali własności szczególnych. Lecz zdaje się, że azot nie ma takiego wpływu, jaki mu p. Frémy przypisuje. Jak się bowiem przekonano, ilość azotu zawartego w żelazie jest o wiele mniejszą, jak przedtém mniemano, i według poszukiwań p. Boussingault'a, który podał dotychczas rozbiory najdokładniejsze pod tym względem, otrzymaliśmy następujące wypadki (**):

W pierwszym rozbiornie :

	Azot na 100
Stal topiona	0,057
Żelazo miękkie	0,0075
<i>W drugim rozbiornie :</i>	
Stal topiona)	0,007
Żelazo miękkie)	
Stal Krupp'a	0,022

Z tych rozbiorów, które tu podajemy, możemy wnosić, że azot istnieje w żelazie, lecz że nie ma żadnego związku stałego między proporcjami azotu i węgla, i że nawet we właściwych stalach ilość azotu nie dosięga nawet 1/10 ilości węgla, podczas gdy tenże stosunek jest zawsze większy w żelazach kutyh.

Przy takich więc warunkach niepodobną jest rzeczą prawie zgadzać się zupełnie ze zdaniem p. Frémy'ego i nie można przypuszczać, ażeby tak nieskończenie mała część azotu mogła wywierać swój wpływ na przestoczenie żelaza. P. Grüner, sławny francuzki metalurg, utrzymuje nawet (**), że obecność azotu w żelazie jest jak gdyby całkiem przypadkowa i że to należy przypisać własności ciał

(*) *Ueber die Carburete des Eisens.* KARSTEN.

(**) *Comptes rendus*, t. LII i LIII.

(***) *De l'acier et de sa fabrication.* GRÜNER

stałych zgęszczania gazów w swoich porach. W każdym jednak razie, powiada on, jeżeli tenże gaz jest niezbędny do istnienia stali, to byłby jeszcze więcej niezbędnym dla żelaza kutego i surowca.

Na poparcie doświadczeń p. Grüner'a, udowodnił professor Rammelsberg w swoim pamiętniku przedstawionym akademii nauk w Berlinie, dnia 18 grudnia 1862 roku, że jest rzeczą niepodobną, ażeby ilości azotu, w ogóle tak nieznaczne we wszystkich gatunkach żelaza (według rozbiórów p. Frémy'ego), mogły wywierać jakikolwiek wpływ na własności metalu.

Jaki więc koniec weźmie teoria p. Frémy'ego o węglo-azotkach, tego nie wiadomo. Prawdopodobnie nie będzie ona miała powodzenia, ponieważ obecność azotu w żelazie (o ile można wnosić z dotychczasowych doświadczeń) jest po prostu przypadkową i jest rzeczą zupełnie podrzędną.

Oprócz przypuszczenia p. Frémy'ego, mamy jeszcze wiele innych zdań pod tym względem, lecz nie mając podstawy swego istnienia, musiały one w krótkim czasie ustąpić miejsca innym teoriom, które się wydawały prawdopodobniejszymi. Z pomiędzy tych teoryj najwięcej uwagi godna jest ta, którą zawdzięczamy p. Rivot'owi, byłemu dyrektorowi laboratoryów chemicznych Szkoły Górniczej w Paryżu. Według jego zdania tak stal jak i żelazo kute są wyrobami pod względem chemicznym zupełnie jednakowymi, lecz różniącymi się od siebie jedynie przez budowę cząsteczkową, która już istnieją w rudzie, tak, że każda ruda jest usposobioną do dostarczania żelaza obdarzonego własnościami szczegółowymi i że, zmieniając sposób wyrabiania, pozostawiając lub wprowadzając w żelaza pewne ciała obce, dojdziemy do nadania wyrobom metalurgicznym własności odmiennych od tych, któreby one powinny posiadać w skutek usposobienia rudy użytéj do wyrobu.

Nie będę się tu bliżej zastanawiał nad tém przypuszczeniem, a zresztą, zdaje mi się, że przy tak danych niedokładnych, jakich nam do dziś dnia jeszcze rozbiory chemiczne dostarczają, byłoby rzeczą trudną, prawie niemożliwą, przyjść do pewnego wyniku zadowalniającego. Nie mogę jednak pominąć téj kwestyi bez zrobienia uwagi, że, na zasadzie przypuszczenia p. Rivot'a, nie mogliśmy z pewnych rud, znanych od dawna pod nazwiskiem rud stalowych (*mines d'acier*), wydobywać jak tylko stal, tymczasem codzienne przykłady okazują nam, że przedłużając fryszowanie (*affinage*), z tychże samych rud możemy otrzymać wyborne żelaza kute; następnie, ogrzewając te żelaza kute w pośrodku węgla otrzymujemy napowrót stal pierwszój próby.

Jeżeli przeglądamy rozbiory rozmaitych gatunków żelaza i stali, to we wszystkich napotykamy oprócz węgla jeszcze wiele innych ciał obcych. Nie możemy więc przypuścić, ażeby te części obce, chociaż w bardzo małych ilościach, zostawać mogły bez żadnego wlywu na własności żelaza. Od najdawniejszych czasów znane są zmiany, jakim ulega większość metali pod wpływem najmniejszych proporcji ciał obcych. Ta własność metali jest rzeczą niezaprzeczoną, którój nie można wytłomaczyć lecz którą trzeba przyjąć jako istniejącą, i którą nam codzienne doświadczenia pod tym względem potwierdzają. Wiemy np., że własności miedzi zmieniają się w skutek najmniejszój ilości tlenu, siarki lub ołowiu w niéj zawartych; że zaledwie kilka tysięcznych części żelaza pozbawiają cynk i cynę kowalności. Wiadomo także, że chrom, nikiel, wolfram, tytan etc. dodają żelazu twardości w takim samym stopniu jak węgiel. P. Frémy przytacza nam także pod tym względem, że jedna dziesięciotysięczna część bismutu lub ołowiu robią złoto i antymon kruchymi (*).

Jeżeli więc metale ulegają tak rozmaitym zmianom pod wpływem tak małych ilości ciał obcych, to dla czegożby żelazo miało stanowić wyjątek od téj reguły prawie ogólnej, i dla czegożby ciała obce za-

(*) *Comptes rendus*, t. LII, str. 1004.

warte w żelazie nie mogły działać na jego własności w ten sposób, żeby pod ich wpływem mogło ono przybierać stany żelaza surowego, stali i żelaza kutego? Z tego możemy zatem wnosić, i jak sam p. Grüner wspomina (*), że zdaje się rzeczą naturalną, jeżeli przypuścimy, że zmiany tak różne, jakim ulega żelazo, winniśmy przypisać współdziałaniu węgla i wielu innych ciał obcych. Rozumie się jednak, że zmiany zwyczajne gęstości, budowy cząstek i wytrzymałości, którym wszystkie metale ulegają, gdy zachowujemy lub niszczymy ich stan krystaliczny w skutek ciepła i działań mechanicznych, stanowią wyjątek od tego.

Przemysł dostarcza nam surowców w jak najrozmaitszych gatunkach. Ich charakteru fizyczne i chemiczne, własności przemysłowe ulegają zmianom objętym granicami jak najodleglejszemi i to według własności rud, topników i materiałów palnych; według biegu (allure) pieców wysokich, ciśnienia i temperatury powietrza im dostarczanego, według sposobu lania i prędkości oziębienia. W działaniach metalurgicznych tak rozmaitych zalety przemysłowe surowców, odmiany, jakim ulegają, są dowiedzione przez doświadczenia praktyczne; lecz tylko w laboratorium i to przez mozolne rozbiory można poznać naturę i proporcje ciał obcych zawartych w surowcach, wpływ jaki wywiera sposób topienia rudy na czystość surowców otrzymanych i zmiany chemiczne, jakim ulegają przez powtórne topienie, fryszowanie, etc.

W ogóle możemy powiedzieć, że surowce tak, jak wszystkie inne metale surowe, zawierają część wszystkich pierwiastków, wchodzących w skład namiaru topnego (lit de fusion) z którego zostały otrzymane. Wykażmy więc teraz, przytaczając niektóre rozbiory, jakie ciała obce znajdują się zawsze we wszystkich surowcach i oprócz tego jakie jeszcze napotykamy w niektórych gatunkach surowców; później dopiero zobaczymy, co się dzieje z temi ciałami obcemi przy przejściu surowców na stałe, i w jakiej ilości znajdują się one w stalach.

Ciała obce jakie znajdujemy w surowcach są bardzo liczne. W rozbiorach różnych gatunków żelaz, jakich nam p. Fremy dostarczył, znajdujemy: węgiel, krzem, fosfor, arsen, siarkę, potass, sól, wapń, magnezyn, glin, mangan, nikiel, chrom, tytan, wanad, miedź, azot, etc.

Co się tyczy azotu, tośmy już wyżej o nim wspomnieli i powiedzieliśmy, opierając się na zdaniach ludzi zdolnych sądzić o tém, że obecność jego jest przypadkową i że nie należy mu przypisywać żadnego wpływu na własności żelaza. O innych zaś ciałach obcych nie możemy tego wcale powiedzieć, a między niemi wiele jest takich, których współdziałanie nadaje żelazom tyle różnych własności, dobrych lub złych. W ogóle wszystkie surowce, nawet jak najczystsze, w skutek oddziaływań rozmaitych elementów, jakie w skład namiaru topnego wchodzi, muszą w sobie zawierać wiele różnorodnych ciał obcych.

Wiadomo jest od dawna, że surowce zawierają w sobie zawsze węgiel i krzem. Te dwa pierwiastki są najważniejsze dla nas, ponieważ one wpływają najwięcej na własności żelaz i zobaczymy później, jaką one rolę odgrywają w stalach.

Oprócz węgla i krzemu napotykamy często w surowcach siarkę, fosfor i mangan. Także jednem z ciał, które prawie zawsze znajdujemy jest glin. Karsten jeszcze nie mógł go znaleźć i dlatego też w swojej metalurgii o istnieniu glinu w surowcach nic pewnego nie podaje. Dopiero Schafhäult w roku 1849 wskazał nam jego częstą obecność w surowcach. Dzisiaj zresztą już jest rzeczą niezaprzeczoną, że glin istnieje w surowcach, albowiem napotykamy go nawet w surowcach, do wydobywania których namiar topny za-

(*) *De l'acier et de sa fabrication.* GRÜNER.

wierał bardzo małą ilość tego ciała. Na okazanie tego przytaczam tu rozbiór surowca z ludwisarni w Finspong'u, dokonany przez pp. Eckmann'a i Eggertz'a (*). Zuzle trójkrzemienne (laitiers trisili-catés) zawierają tylko 3 na 100 glinki, a jednak sam surowiec zawiera 0,173 glinu na 100, jak nam to pokazuje rozbiór :

Zelazo	93,660	w którym 2,17 grafitu
Glin	0,173	
Mangan	0,190	
Wapń i magnezyn.	ślady	
Miedź	0,005	
Krzem	0,946	
Fosfor	0,050	
Siarka	0,120	
Węgiel	3,920	
	<u>99,064</u>	

Widzimy oprócz tego z rozbioru, że tenże surowiec zawiera tylko ślady wapnia i magnezynu. Lecz inne surowce pochodzące z Finspong'u zawierają większą proporcję metali ziemnych, jak to możemy widzieć w jednym surowcu, którego rozbioru nam p. Eggertz dostarczył, i który zawiera 0,26 wapnia i 0,16 glinu na 100 (**).

Co się tyczy wapnia i magnezynu, to liczne rozbiory ogłoszone przez Berthier'a nie wzmiankują nie o tych metalach. Zdaje się jednak, że ich wcale nawet nie szukano, ponieważ nie przypisywano im żadnego wpływu. W wielu rozbiorach surowców znajdujemy wapń, lecz w małej ilości. Zresztą to co dotychczas nam wiadomo o działaniu metali ziemnych na żelazo kute, stal lub surowiec, jest bardzo niedostateczne i mało godne uwagi.

Żeby dać poznać w ogóle, jakie ciała obce i w jakiej ilości mogą wchodzić w skład surowców, przytoczę tu kilka rozbiorów niektórych gatunków surowców. Karsten wspomina o rozbiorach dwóch rodzajów surowców (***) na pokazanie jaka rozmaitość ciał obcych wchodzi w ich skład. Pochodzą one z hut Verkerhagen i Holzhausen (w Hessen-Cassel). Topiono tamże rudy wodnikowe trzeciorzędne, używając do tego powietrza grzanego i węgla drzewnego. Pierwszy surowiec używanym był do odlewów; był bardzo płynny i wypełniał formy dobrze, lecz będąc w płytach cieńkich białiał i stawał się kruchym. Jego gęstość była tylko 6,668. Drugi gatunek surowca pochodzący z Holzhausen'u był lekko pokryty plamkami czerwawemi czyli pstrągowaty (truitée), miększy i wytrzymalszy od poprzedniego, lecz jego odłamy świeże były bez połysku, co okazuje, jak wiadomo, znaczną ilość ciał obcych w nim zawartych. Dla téj także przyczyny jego gęstość była także małą i wynosiła 6,799. Oba te gatunki dawały wielką stratę przy fryszowaniu.

Przy rozbiorze głównym poddano surowce działaniu mieszaniny kwasu solnego i chloranu potażu, a osad był rozbiórany osobno.

(*) Broszura o Finspong'u ogłoszona z powodu wystawy powszechniej 1867.r.

(**) Niektóre wskazówki o żelazach i stalach szwedzkich przez RINMANN'A.

(***) *Archiv fuer Bergbau und Huettewesen* von KARSTEN, 1833.

Wynik rozbiórów był następujący :

	SUROWIEC z VEKERHAGEN'U	SUROWIEC z HOLZHAUSEN'U
Węgiel całkowity.....	2,876	2,215
Krzem.....	2,748	1,981
Siarka.....	0,207	0,083
Fosfor.....	0,139	ślady
Arsen.....	0,421	0,068
Wapń.....	ślady	0,352
Magnezyn.....	0,146	0,895
Glin.....	0,032	0,272
Molibden.....	0,184	0,014
Chrom.....	0,080	0,051
Wanad.....	0,004	ślady
Mangan.....	8,953	2,814
Żelazo.....	83,383	90,718
Razem. . .	99,173	99,463

W obu surowcach osad nierozpuszczalny zawierał większą część manganu i krzemu, a mianowicie :

Surowiec z Vekerhagen'u	{	Krzem. 2,668
	{	Mangan 6,871
Surowiec z Holzhausen'u	{	Krzem. 1,345
	{	Mangan 2,814
	{	Glin 0,67
	{	Żelazo. 4,133

Widzimy więc z tego rozbioru, że w surowcach szarych, bogatych w mangan, krzem ma dążność łączenia się przedewszystkiem z tymże ostatnim. To właśnie potwierdza dowodzenie pp. Brunner'a i Wöhler'a (*), z których się okazało, że mangan topiąc się łączy się łatwo z 11 do 12 częściami na 100 krzemu.

Te dwa surowce zawierają znaczną ilość ciał obcych i tego gatunku surowce zawierają najczęściej więcej jak 10 na 100 części obcych. To samo stósuje się także do surowców czarnych, które są mniej wytrzymałymi i które są otrzymywane pod wpływem bardzo gorącego biegu (allure très-chaude). Lecz także i surowce białe otrzymywane z rudy spatecznej i uważane zwykle za wyroby czyste, nie są połączeniami pojedynczemi i prawie bardzo mało różnią się od poprzednich. Weźmy za przykład surowiec szklący (Spiegeleisen, Fonte miroitante) z Müsen'u, otrzymany w roku 1862 na węglu drzewnym z rudy pochodzącej ze Stahlberg'u (Siegen). Gęstość jego jest 7,60 do 7,66. Rozbiór następujący tego surowca dokonany został przez sławnego chemika Fresenius'a (**):

(*) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LIV, 1858.

(**) *État actuel de la Métallurgie du fer dans le pays de Siegen*. JORDAN.

Węgiel całkowity	4,323
Krzem.	0,997
Azot	0,014
Siarka	0,014
Fosfor	0,059
Arsen	0,007
Antymon	0,004
Sód i lit	ślady
Potass	0,063
Wapń	0,091
Magnezyn	0,045
Tytan	0,006
Glin	0,077
Miedź	0,066
Kobalt	ślady
Nikiel	0,016
Mangan	10,707
Żelazo	82,860
Zuzle zawarte	0,665

Razem. . . 100,014

Jako przykład surowca najczystszej możemy tu podać surowiec pochodzący z Eisenerz'u w Styrii, otrzymany na węglu drzewnym przy biegu zimnym (allure froide) z rudy spatecznej. Rozbiór jego dokonany przez doktora Percy'ego (*) jest następujący :

Węgiel połączony	0,79
Krzem.	0,34
Siarka	0,02
Fosfor	0,07
Mangan	1,06
Wapń	0,03
Magnezyn	0,02
Żelazo	94,57

Razem. . . 99,92

Ten rozbiór surowca najczystszej okazuje nam, że żelazo otrzymane nawet przy słabiej redukcji może zawierać w sobie krzem i kilka dziesięciotysięcznych metali ziemnych.

Przekonałiśmy się więc, opierając się na rozbiórach tu przytoczonych, jak wiele i jak różnych części obcych znajduje się w żelazie surowym i wnioskujemy z tego, cośmy właśnie przedtém powiedzieli, że żelazo surowe zatrzymuje w sobie pewną część wszystkich pierwiastków, które się znajdują z niem w piecu wysokim.

Te produkta surowe służą do fabrykacji stali. Zachodzi więc teraz pytanie, co się staje z temi ciałami obcemi zawartemi w surowcach podczas przerabiania tychże na stal ?

(*) Percy's Metallurgy. Iron and Steel, str. 536

Jeżeli surowiec poddamy fryszowaniu, przyczém tenże jest, jak wiadomo, w stanie mniej lub więcej płynnym i wystawionym na ciąg powietrza, to najprzód prawie sam pierwiastek przeważający, t. j. żelazo pochłania tlen wolny. Samo bowiem jedno żelazo, przynajmniej znaczniejsza jego część, nie jest tu związana żadnym powinowactwem chemicznym z innymi ciałami, podczas gdy inne pierwiastki jak mangan, wapń, magnezyn, krzem, węgiel, fosfor, siarka, etc., są właściwie zatrzymane przez pewną, stosunkowo bardzo małą część żelaza; a nawet, mówiąc w ogólności, tém silniej, im wyższa jest temperatura. Chociaż nawet między temi ciałami obcemi znajdują się takie, które mają większe powinowactwo do tlenu, jak samo żelazo, to jednak przewaga masy względnej, tak wielką rolę grająca w oddziaływaniach chemicznych, przemawiając za żelazem, nadaje mu pierwszeństwo łączenia się z tlenem. Lecz skoro tylko utworzy się pewna część tlenku żelaza, natenczas zaczynają się łączyć z tlenem te ciała, które mają największe powinowactwo do tlenu i są najslabiej trzymane przez żelazo, jak mangan, wapń, magnezyn, etc. Jednocześnie prawie tworzą się kwasy krzemowy, fosforowy etc., które, łącząc się z zasadami poprzednich ciał, tworzą zuzle. Jednak fosfor z przyczyny łatwej redukcji fosforanu tlenku żelaza będzie trudniejszym do pozbycia się jak krzem.

Co się tyczy siarki, to ta może przedstawia jeszcze więcej trudności w oddzielaniu się jak fosfor. Wiadomo, że siarczyk żelaza nie da się rozłożyć przez tlenek żelaza, tém mniej jeszcze przez krzemian tlenku żelaza. Pod wpływem bezpośrednim powietrza jedna część siarki oddziela się prawdopodobnie w stanie kwasu siarczanego; lecz tenże gaz sam jest rozkładany przez żelazo tak, że w rzeczywistości wypędzenie siarki jest bardzo niedostateczne, i to tém trudniejsze w aparacie Bessemer'a, jak w piecu Puddling'a.

Oddzielanie się węgla zaczyna się dopiero, gdy już większa część krzemu przeszła w zuzle; co zostało sprawdzonem przez rozbiory pp. Johnston'a i Calvert'a (*) i stwierdzone pracami pana Lan'a (**).

Glin jest także jednem z ciał, które, według doświadczeń p. Deville, łącząc się z trudnością z tlenem i będąc silnie złączonem z żelazem, jest bardzo trudnem do wypędzenia; dlatego też w niektórych stalach lanych znajdujemy ślad tego ciała.

Widzimy z tego, że z tych pierwiastków jedne będą łatwiejsze, drugie trudniejsze do pozbycia się, i że zresztą, jak rozbiory stali okazują, prawie we wszystkich zwyczajnych stalach znajdujemy siarkę, fosfor i krzem.

W stali puddlingowanej z Ebbwvale, sławny chemik tego zakładu p. Parry znalazł następujące pierwiastki (***) :

Węgiel	0,501
Krzem	0,406
Siarka	0,002
Fosfor	0,096
Mangan	0,144
Żelazo	99,151
	<hr/>
	100,000

(*) *Annales de Chimie et de Physique*. 1858.

(**) *Annales des Mines*, t. XV, 5^e série.

(***) *Percy's Metallurgy*.

Jeżeli surowiec zawiera miedź, to większa jej część pozostanie w stali (*). Tak np., stal pochodząca z Siegen'u, która jest uważaną za dobry gatunek zawiera zawsze 0,001 do 0,0016 miedzi i 0,002 do 0,004 krzemu (**).

W niektórych stalach znajdujemy także kobalt i nikiel. Inżynier górniczy Philipps znalazł we wszystkich stalach topionych, pochodzących z huty p. Trinquet'a w Saint-Etienne, krzem, kobalt i nikiel.

Między rozmaitymi gatunkami stali znajdujemy stal indyjską Wootz, której pierwiastki, według rozbioru dokonanego przez p. Henry, są następujące :

Węgiel połączony.....	1,333
Węgiel wolny	0,312
Krzem.....	0,045
Siarka.....	0,181
Arsen.....	0,037
Żelazo.....	98,092
	100,000

Na okazanie w jakim stosunku zatrzymuje stal ciała obce zawarte w surowcu, przytaczam tu rozbiór tegoż surowca i stali otrzymanej z niego w Neuberg'u (w Styryi) za pomocą metody Bessemer'a (***) :

PIERWIĄTKI.	SUROWIEC.	STAL MIĘKKA.
Grafit.....	3,180	»
Węgiel połączony	0,750	0,234
Krzem	1,960	0,033
Fosfor	0,040	0,044
Siarka	0,018	ślady
Mangan	3,460	0,139
Miedź.....	0,085	0,105
Żelazo	90,507	99,445
	100,000	100,000

Przyszliśmy do przekonania, że jak surowiec tak i stal są połączeniami zawierającymi zarówno wiele pierwiastków, i że oba te gatunki żelaza mają prawie te same ciała składowe, lecz że stal posiada takowe w mniejszej ilości. Te różne pierwiastki, które znajdujemy w stali, muszą oczywiście wywierać pewien wpływ na jej własności szczególne, i każdy z nich musi mieć swe działanie właściwe.

Przełóżnijmy więc jaki wpływ wywierają ciała obce, które znajdujemy najczęściej w stali zwyczajnej. Najprzód przekonujemy się, że węgiel i krzem nie mają tego samego działania. Związki bo-

(*) LAN. Sur le procédé Rivois.

(**) Percy's Metallurgy.

(***) Wyciąg z broszury wydrukowanej przez dyrekcją huty z powodu wystawy powszechniej z r. 1867.

wiem żelaza z węglem czyli węgliki żelaza twardnieją przez hartowanie, a miękną znacznie przez odgrzanie, gdy tymczasem krzemki żelaza nie mają wcale téj własności, i co więcej, krzem przy ogrzaniu do czerwoności oddziela węgiel od związku jego z żelazem tak, że po oziębieniu mieszaniny znajdujemy prawie wszystek węgiel w stanie grafitu. Siarka, fosfor i niektóre metale, jak cyna, cynk, glin, które się łączą z żelazem a nie zaś z węglem, działają na węgiel żelaza w ten sam sposób, jak krzem. Mangan i wolfram, mogąc się łączyć tak z żelazem jak i z węglem, nie posiadają, według p. Caron'a (*), żadnej własności stalującej czyli zamieniania w stal, i nie wyłączają wcale węgla ze stali. Mangan oprócz tego ma tę własność, że w atmosferze otleniającej oddziela i uprowadza z sobą krzem i siarkę, ciała, które bardzo często w stali szkazy sprawiają.

Jeżeli więc mamy stal, która zawiera w sobie krzem, siarkę lub fosfor, t. j. w ogóle takie ciało, które jest na przeszkodzie połączeniu się węgla z żelazem, to widoczną jest rzeczą, że taka stal po kilku odgrzaniach staje się złą; z pomocą bowiem gorąca węgiel zostaje zupełnie oddzielony od żelaza i nie może się już więcej z nim połączyć z powodu obecności jednego z tych ciał.

Oprócz tego te metaloidy sprowadzają takie skutki, że robią stal kruchą tak na zimno jak i na gorąco i pod tym względem stają się tak szkodliwymi, że metalurgowie starają się przedewszystkiém o ich pozbycie się. Pomiedzy tymi gatunkami stali napotykamy w handlu najczęściej stale zawierające krzem, albowiem siarka i fosfor rzadko znajdują się w stalach w takiej ilości, by mogły mieć znaczny wpływ na węgiel połączony.

Jakież więc własności powinna posiadać stal dobrego gatunku, czyli co rozumiemy pod stalą o dobrych przymiotach? Ażeby stal była dobrą, to nie jest wystarczającym, ażeby ulegała nawet kilkarazowemu hartowaniu i nie stawała się złą przez to, lecz trzeba jeszcze, żeby mogła służyć bezwzględnie do wyrabiania rozmaitych przedmiotów, do których się zwykle stali używa. Stal dobra powinna być zdatną zarówno do wyrabiania nożów, brzytw, etc., jak téż i do wyrabiania młotów, kowadeł, igieł, sprężyn, etc. Stal średniego gatunku np. będzie bardzo odpowiednią do robienia kowadeł, lecz nie będzie mogła służyć do wyrobu dobrych sprężyn. Czemuż mamy więc zawdzięczyć dobroć stali? Stale najwięcej cenione są najczystsze, t. j. zawierają one tylko ślady krzemu, siarki i fosforu, i prawie zawsze małe ilości manganu, pochodzącego z rudy do ich wyrobu używanéj (**). Możemy więc powiedzieć, że stale tego rodzaju nie zawierają w sobie prawie żadnego ciała obcego; dla téj przyczyny ciepło nie ma na nie tak znacznego działania, jak na stale nieczyste i związek, który zachodzi między węglem i żelazem, jest daleko trudniejszym do zniszczenia. Obecność manganu nawet, który prawie zawsze w mniejszej lub większej ilości znajduje się w stalach, utrudnia oddzielanie się węgla od żelaza i niejako równoważy działania niszczące ciepło.

Jeżeli więc stal jest dobrego gatunku, to jój węgiel, po hartowaniu złączony z żelazem, daje metal twardy i kruchy, który przez odgrzanie staje się elastycznym i giętkim. Jeżeli zaś stal stanie się złą po kilku odgrzaniach, to dlatego, że pewna część jój węgla została spaloną lub odłączoną od żelaza, w takim razie zaś hartowanie nie jest już w stanie przywrócić związku węgla z żelazem. Oddzielenie to było spowodowaném wskutek obecności ciał obcych, szczególnież zaś krzemu, który przeszkadza połączeniu się węgla z żelazem.

(*) CARON. *Recherches sur la composition chimique des aciers*, 1865.

(**) Ta ilość manganu zawartego w stali nie da się oznaczyć ilościowo, lecz można przekonać się o jego obecności, poddając stal działaniu azotanu potażu.

Według tego stal dobra powinna posiadać własności następujące : twardnieć przez hartowanie, a przez stosowne odgrzanie stawać się elastyczną i giętką, nie tracąc przez to jednak znacznie na swęj twardości.

Z tego więc widzimy, że przymioty i wady stali zależą od ilości węgla połączonego i od natury ciał obcych zawartych w metalu.

Łatwo zresztą jest okazać, jak powiada sam p. Grüner (*), przez badanie stali Bessemer'a, wyrobianych w Szwecyi i Austrii, że twardość i własność hartowania się zależą jedynie od ilości węgla rozpuszczonego w stali.

Mianowicie w Szwecyi rozróżniamy, według twardości mierzonej wskutek hartu, dziewięć gatunków stali Bessemer'a (**). Te gatunki są oznaczone numerami 1, 1 1/2, 2, 2 1/2, ... aż do 5, począwszy od najtwardszego aż do najmiększego. Rozbiór tychże w hucie Siljansfors wykazał następujące proporcye węgla w nich zawartego :

N° 1	2,00	na 100
» 1 1/2	1,75	»
» 2	1,50	»
» 2 1/2	1,25	»
» 3	1,00	»
» 3 1/2	0,75	»
» 4	0,50	»
» 4 1/2	0,25	»
» 5	0,05	»

N° 1 stanowi granicę między surowcem białym i stalą najtwardszą. Zaledwie można go kuć, lecz nie daje się lutować.

N° 1 1/2 zaczyna ulegać kuciu, lecz nie daje się jeszcze lutować.

N° 2 daje się kuć, lecz nie lutować.

N° 2 1/2 kuje się dobrze, lecz lutuje się z trudnością.

N° 3 kuje się bardzo dobrze, a lutuje się w rękach zgrabnego robotnika. To jest stal *twarda*.

N° 3 1/2 kuje się bardzo dobrze i lutuje się dobrze. To jest stal *zwyczajna*.

N° 4 kuje i lutuje się bardzo dobrze. To jest stal *mięka*.

N° 4 1/2 kuje i lutuje się bardzo dobrze lecz mało się hartuje. To jest żelazo *twarde* czyli żelazo *ziarniste* (fer à grains.)

N° 5 kuje i lutuje się bardzo dobrze, lecz się nie hartuje. To jest żelazo *miękkie* topione czyli żelazo *jednostajne*.

W Austrii system klasyfikacji różni się mało od poprzedniego. Dwa pierwsze numera w szwedzkim systemie zostały zniesione, które są prawie surowcem białym, zaś numera ułamkowe zastąpiono

(*) GRÜNER. *De l'acier et de sa fabrication*.

(**) Pamiętnik niemiecki pana Boman'a : *O metodzie Bessemer'a w Szwecyi*.

numerami całymi, począwszy od 1 aż do 7. Prztaczam tu klasyfikacyą z huty cesarskiej w Neuberger'u (w Styryi). Stosunki węgla, według broszur ogłoszonych z powodu wystawy powszechnej w Paryżu, 1867 r. i wystawy powszechnej w Wiedniu r. 1873, są następujące :

NUMERA TWARDOŚCI	IŁOŚĆ WĘGLA NA 100	UWAGA
N° 1	1,58 do 1,33	Nie lutowają się i są używane rzadko.
N° 2	1,38 do 1,12	
N° 3	1,12 » 0,88	Lutuje się łatwo. Używany do robienia trepanów, dłut, etc.
N° 4	0,88 » 0,62	Używany do robienia narzędzi ostrych, pilników etc.
N° 5	0,62 » 0,38	Stal miękka używana do okuć kół, etc.
N° 6	0,38 » 0,15	Hartuje się mało. Stal używana na blachy do kołków.
N° 7	0,15 » 0,05	Nie hartuje się. Stal używana do robienia części maszyn.

Słuszną uwagę robi przytém p. Grüner, że ilości węgla nadmienione nie mogą mieć żadnej wartości bezwzględnej co się tyczy hartu lub łatwości lutowania się i rozciągliwości. Im więcéj stal jest czystsza, tém więcéj może być ilość węgla w niej zawartego i to wcale nie przeszkadza, ażeby stal zachowywała własność lutowania się i kucia. Albowiem więcéj część ciał obcych, z wyjątkiem kilku metali, jak wolfram, tytan, nikiel etc. robią stal kruchą i pozbawiają ją lutowania się, jak tylko ilość węgla przechodzi pewną granicę; i nadmienić wypada, że przy tych samych okolicznościach, ta granica jest tém bliższą im więcéj ilość jest ciał obcych. Z tego łatwo więcéj pojąć, porównyując stale francuzkie a więcéj angielskie ze stalami szwedzkimi, że pierwsze muszą zawierać w sobie mniejszą ilość węgla, jak stale szwedzkie; ponieważ tamte są wyrabiane z surowców mniej czystych; stale angielskie nadto rzadko posiadają dostateczną ilość węgla, ażeby mogły hartować się; jeżeli zaś stosunek węgla więcéj się, natenczas stają się one mniej lub więcéj kruchemi.

Co się tyczy wytrzymałości (tenacité) stali, to, według broszury z Neuberger'u już nadmienionej, wytrzymałość bezwzględna zmniejsza się z ilością węgla. Lecz to nie jest zupełnie stwierdzone doświadczeniami robionemi w Szwecyi i innych krajach. Jednak stale o małych ilościach węgla są wogóle najmniej wytrzymałemi. Według pana Vickers'a ze Sheffield'u, wytrzymałość stali zmniejsza się, jak tylko ilość węgla przechodzi 1,25 na 100. Gatunki stali począwszy od N° 2 aż do 6 klasyfikacyi przyjętej w Austrii mają prawie jednakową wytrzymałość, która jest 99 do 130 kilogrammów na milimetr kwadratowy.

Stal przez kucie, hartowanie lub odgrzanie nabiera własności szczegółowych, przy czém także jéj natura fizyczna i chemiczna zmienia się. Kucie stali przy temperaturach odpowiednich zmienia w sposób więcéj jéj budowę i więcéj znaczenie jéj wytrzymałość. Wskutek kucia nabiera stal budowy ziarnistej, jak się można o tém przekonać przez porównanie odłamu sztaby stali kutéj z odłamek pewnej części téjsamej sztaby rozpalonej do czerwoności i powoli oziębionej; w tej ostatniej ziarna będą daleko więcéj.

Według pana Caron'a (*) kucie stali na gorąco sprawia ten sam skutek co hartowanie, i ztąd wnosi,

(*) *Comptes rendus*, t. LVI, str. 46 i 242.

że tak jedno jak i drugie działanie sprawia połączenie się węgla z żelazem. Zdaje mi się jednak, i jak sam pan Grüner utrzymuje, że tak kucie jak i hartowanie przeszkadza odzieleniu się tych dwóch pierwiastków już połączonych. Doświadczenia bowiem codzienne okazują nam, że żelazo rozpuszcza tém więcej węgla, im większa jest temperatura, im dłuższy czas trwa, tymczasem przez wolne oziębienie zbytek węgla oddziela się napowrót. Przy hartowaniu więc wskutek raptownego oziębienia węgiel rozpuszczony nie może się oddzielić i znajduje się w stali w pewnym rodzaju przesyceń. Kucie, zdaje się, sprawia tenże sam skutek, ponieważ przeszkadza krystalizowaniu osobnemu żelaza i węgla przez ustawiczne zbliżanie i gnienie atomów obu ciał. Kucie i hartowanie jednak nie działają w ten sam sposób, ponieważ wiadomo nam, że kucie zwiększa, gdy tymczasem hartowanie zmniejsza gęstość stali.

Stal zahartowana, odgrzana do czerwoności i zwolna oziębiona odzyskuje swą poprzednią miękkość i kowalność. Lecz stal odgrzana niżej czerwoności i oziębiona nagle, staje się także miękka, a stopień miękkości jest, w oznaczonych granicach temperatury, w stosunku odwrotnym do téjże. Możliwe jest więc nadać téjsamój stali różne stopnie twardości. Podczas odgrzania powierzchnia stali polerowanej nabiera kolejno kolorów charakterystycznych, które odpowiadają rozmaitym stopniom temperatury. Następująca tablica (*) wykazuje porządek kolorów przy temperaturach odpowiednich :

TEMPERATURA, Skala 100 stopniowa	KOLORY	HART ROZMAITYCH WYROBÓW
221	zółty bardzo blady	Lancety.
232	blado-zółty	Brzytwy najlepszego gatunku i większość instrumentów chirurgicznych.
243	zółty zwyczajny	Brzytwy zwyczajne, seczoryki, etc.
254	brunatny	Nożyczki, motyki, etc.
265	brunatno-purpurowy	Topory, heble, etc.
277	purpurowy	Noże, etc.
288	blado-niebieski	Szpady, sprężyny zegarkowe, etc.
293	niebieski zwyczajny	Piły drobne, sztylety, świdy.
316	ciemno-niebieski	Piły ciesielskie.

Wspomnieć tu muszę jeszcze, że hartowanie zmniejsza wytrzymałość stali. Według doświadczeń pana Kirkaldy (**) okazało się, że sztaba stali odgrzanej przerywała się pod ciężarem 86 kilogramów na 1 milimetr kwadratowy, zaś sama sztaba zahartowana wytrzymywała tylko 60 klgr., strata jest więc 26 na 100.

Wynika więc z tego cośmy tu wyłożyli, że żelaza, stali i surowce handlowe są podobnymi związkami żelaza i węgla, zawierającymi pewne stosunki ciał obcych, że łańcuch nieprzerwany łączy żelaza

(*) *Parkes Chemical Essays*, t. IV, str. 465.

(**) *Compte rendu analytique de l'ouvrage de M. Kirkaldy. Annales de construction*, 1863.

miękkie najuboższe w węgiel ze stalami, a te ostatnie z surowcami; dalej że przymioty stali zależą przede wszystkim od czystości płodów surowych użytych do jej fabrykacji i od stosunku węgla w niej rozpuszczonego; nakoniec że hartowanie, kucie i odgrzanie nadają stali pewne własności szczególne.

Jeżeli teraz przeglądniemy w przemyśle płody surowe, które dostarczyły dotychczas najlepszych stali, to znajdziemy, że tymi są surowce szwedzkie, dające stal cementową, a surowce niemieckie, dające stal fryszerską. Żelaza szwedzkie pochodzą z rud czystości wyjątkowej, które dają metal zawierający tylko ślady nieznaczne krzemu i siarki (*). Surowce niemieckie zawierają kilka tysięcznych krzemu, lecz ponieważ mają w sobie także znaczną proporcję manganu, to tenże, oddzielając się podczas fryszowania, wprowadza z sobą wszystkie krzem.

Jeżeli zaś chcemy otrzymać surowce do wyrobu stali, lub stale z rud krzemistych lub siarczanych które nie zawierają w sobie manganu w ilości dostatecznej, to niezawodnie metal z nich wydobyty, w skutek obecności w nim krzemu i siarki, i według stosunku tychże, będzie przedstawiał jeden z gorszych gatunków stali.

(*) Znajdujemy w nich także w bardzo małej ilości fosfor tak, jak prawie we wszystkich dobrych stalach, lecz tenże pochodzi z materiału palnego roślinnego.

