

**В.С.Лучкин, Л.Г.Тубольцев, В.П.Корченко, Н.И.Падун,
А.М.Шевченко**

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ НАСЛЕДСТВЕННОСТЬ В ЖИДКОЙ СТАЛИ

Показано влияние металлургической наследственности шихтовых материалов и чугунов на качество стали. Отмечена необходимость выявления структурных элементов – носителей наследственных признаков и их трансформации на металлургических переделах.

Современное состояние вопроса. В практике металлургического производства наблюдается влияние качества и состава исходных шихтовых материалов, а также предшествующих металлургических переделов на свойства готовой продукции. Такое явление в металлургии называют наследственностью [1,2]. К истокам теории наследственности относят работы П.П.Амосова (1837 г.) и Д.К.Чернова (1868 г.) [3,4]. В последующем особое внимание привлекают работы ленинградской школы литейщиков под руководством И.Г.Гиршовича [5].

Впервые в практике массовой металлургии влияние предыдущих переделов проявилось при широком использовании кислородных конвертеров, а наиболее ярко это явление проявилось при использовании непрерывнолитого металла для производства автомобильного листа. Наследственность в металлургическом производстве проявляется в наблюдаемой на практике тенденции сохранять в отливках структуру и свойства исходных шихтовых материалов [6]. При этом наследственность может отражаться на свойствах готовой продукции как положительно, так и отрицательно.

В практике сталеплавильного производства наблюдаются также случаи нестабильного поведения металла, когда при одних и тех же параметрах ведения плавки получают разный уровень свойств стали, или в сталях неожиданно появляются аномальные неметаллические включения и элементы, которые должны были быть удалены в процессе выплавки стали. Одним из возможных объяснений этому может быть наличие не учитываемой наследственности исходных шихтовых материалов. В сталеплавильном производстве в качестве шихты используется в основном жидкий переделный чугун, который с точки зрения наследственности практически не исследован, поскольку согласно установившемуся мнению «он предназначен для передела на сталь и металлургов не беспокоит» [7]. В то же время возрастающие требования к качеству готовой металлопродукции ставят на повестку дня задачу стабилизации свойств и улучшения качества стали, решение которой возможно путем исследования явления наслед-

ственности и разработки сквозных технологий сталеплавильного передела на основе «генной инженерии».

Для исключения негативных последствий наследственности в металлургии используются дополнительные технологические переделы, такие как агломерация, окомкование, обессеривание кокса, подготовка и выбор соотношения компонентов шихты, оптимальный выбор технологии плавки и разливки литейного чугуна на доменном переделе; подбор состава шихты, технология рафинирования, легирования, модифицирования и разливки на литейном переделе. Однако базируются все это в основном на оценке влияния шихты и технологии выплавки на качество конечной твердой продукции на доменном и литейном переделах.

Применительно к металлам под наследственностью принято понимать сохранение формы каких-либо элементов структуры после прямого (при охлаждении) и обратного (при нагреве) полиморфного превращения [6]. Наследование кристаллографической ориентации обеспечивается упорядочением перестройки одной решетки в другую, а восстановление формы зерна – сохранением химической неоднородности (сегрегация примесей и включений на месте старых границ). Явление наследственности общепризнано для металлов в твердом состоянии и обычно принимается, что в жидком состоянии структура металла отсутствует. Однако последними исследованиями установлено, что даже вода в жидком состоянии имеет определенную структуру. Относительно металла также можно говорить о сохранении им в жидком состоянии определенного структурного порядка.

В условиях сталеплавильных процессов, в частности кислородно-конвертерной плавки, температура металла близка к температуре плавления, а перегрев составляет около 100–150⁰С, т.е. около 10% [7]. В таких условиях расплавленный металл обладает как свойствами металлических жидкостей, так и свойствами твердых металлов [8]. В частности, измерение вязкости жидкого расплава показывает наличие в нем достаточно резко выраженных аномалий на политерме расплава железа, что свидетельствует о наличии полиморфных превращений.[9.]. Некоторые исследователи считают вероятным сохранение предыстории твердого состояния шихтовых материалов и первичного металла в более перегретой жидкости с интервалом полиморфных превращений 147⁰С, 245⁰С и 343⁰С [7]. При более высоком перегреве предыстория твердого состояния, вероятнее всего, уже не сохраняется.

Многие специалисты соглашаются, что при производстве жидкого металла теоретически может иметь место наследование структуры и свойств, однако до настоящего времени продолжает оставаться мнение о том, что «в основном чугун доменной плавки предназначен для передела на сталь и потому проблемы его наследственности металлургов не беспокоят» [10]. Здесь же указывается, что «характерной особенностью чугуна доменной плавки является отсутствие «генетической памяти», т.к. его получают из рудного сырья методом восстановления оксидов». При про-

изготовлении массовых видов металлопродукции начало формирования свойств проката обычно принимается от литого состояния металла. Качественное состояние чугуна и стали, как правило, не учитывается.

Современная теория микронеоднородного строения жидких металлов и сплавов гласит о том, что последние состоят из микрокомплексов (фуллереновых кластеров – наночастиц [11–12], сиботаксисов, жидких эвтектик, дисперсных частиц размером 10^{-9} – 10^{-2} м [13], имеющих ближний порядок, но не имеющих дальнего порядка, т.е. не имеющих четких границ. Однако, данные [12] свидетельствуют о возможности присутствия в жидких расплавах микрочастиц с дальним порядком (10^{-2} м). Указанные микрокомплексы часто называют микронеоднородностью, состоящей либо из кластеров, либо из кластерно–коллоидной смеси. При этом указывается на постоянство подобной микронеоднородности в диапазоне от температур расплавления до температур испарения при уменьшении размеров микрокомплексов. В иерархии последних низший уровень принадлежит кластерам. В литературе утверждается [14], что расплавы с такими микрокомплексами могут находиться в неравновесном состоянии десятки часов и, таким образом, «генетически сохраняют элементы структуры, близкие исходной твердой фазе». При этом в системе Fe–C допускается существование γ -Fe, δ -Fe и Fe_xC [15] как в расплаве, так и при температурных превращениях.

Следует также отметить существование в расплавах доменных чугунов ранее не обнаруживаемой аллотропической формы углерода в виде фуллереновых кластеров (углеродных наноструктур: наночастиц, нанотрубок и наноконусов, процесс перехода которых из кокса в чугун достаточно подробно изложен в работе [16].

Изложение основных материалов исследования. В настоящем исследовании сделана попытка определить возможные параметры наследственности для их использования в практике сталеплавильного производства. Принимая допущение об идентичности технологий производства литейных и передельных чугунов, рассмотрим параметры наследственности, которые уже изучались в литейном производстве. Исследовались шихтовые материалы при производстве чугуновых отливок, в основном литейных чугунов, и в отдельных случаях передельные доменные чугуны до и после их переплава. Основным носителем структурной наследственности доменных чугунов являются графитные включения, что проявляется в структуре отливок серого чугуна [10]. При этом физико–технические свойства доменных чугунов одной и той же марки, но выплавленных в доменных печах различных заводов или даже в различных печах одного завода, отличаются. Эти отличия проявляются в качестве поверхности твердого чушкового чугуна, в макро и микро структуре, в наличии и содержании примесей, в т.ч. металлических, в линейной и объемной усадке жидкого чугуна, в удельном весе и механических свойствах. Это свидетельствует о влиянии не только разницы в технологии выплавки домен-

ных чугунов, но и наследственным влиянии шихтовых материалов доменной плавки – железорудного сырья (руда, агломерат, окатыши) и кокса, на что указывалось в одной из первых работ [17], опубликованных в СССР в 1937 году.

Наследственные свойства доменного жидкого и твердого переделного чугуна, как основного шихтового материала для производства стали, в свою очередь должны проявляться в процессе сталеплавильного передела. Поэтому широкое развитие получают процессы десульфурации, дефосфорации и десиликонизации в доменном и сталеплавильном производствах, а также процессы выжигания углерода и борьбы с газонасыщенностью и насыщенностью неметаллическими включениями. Иными словами, идет борьба с отрицательной наследственностью доменных чугунов методами «генной инженерии», т.е. продолжают совершенствоваться технологические процессы в сталеплавильном комплексе (внепечная обработка чугуна и стали, вакуумная обработка стали, тепловая и рафинирующая обработка в агрегатах «ковш–печь»).

Аналогично рассмотренному можно представить все последующие процессы (разливка стали, прокатка, термообработка) металлургического передела и последующего производства стальной народнохозяйственной продукции, при которых убирается отрицательная и добавляется или развивается новая положительная наследственность от предыдущих металлургических переделов, начиная с шихтовых материалов.

Таким образом, явление металлургической наследственности можно сформулировать как проявление структуры и свойств изначальных шихтовых материалов доменной плавки в структуре и свойствах продуктов каждого из последующих металлургических переделов. Приведенная формулировка требует теоретического и экспериментального подтверждения на каждом из металлургических переделов. При этом выявление механизмов наследования на сквозном металлургическом переделе будет способствовать развитию методов «генной инженерии», обеспечивающих производство высококачественной продукции в соответствии с требованиями времени и на перспективу.

Следует отметить, что исследование высокотемпературных Fe–C сплавов очень затруднительно и базируется на изучении таких структурно чувствительных свойств, как вязкость, плотность, поверхностное натяжение, электросопротивление, излучательная способность, которые с изменением температуры расплавов изменяются с появлением переломов на соответствующих политемах [11–18]. Подобное изучение осуществляют с помощью различных дифракционных и седиментационных методов с использованием, например, рентгено-, электронно–нейтрографии, а также других методов физического исследования. Имеющиеся данные по названным свойствам жидких Fe–C сплавов относятся, в основном, к доменным чугунам после их повторного расплавления.

Можно с достаточной степенью уверенности предположить, что, следуя из кокса и железорудного сырья, жидкий чугун представляет собой микронеоднородный расплав, состоящий из микрочастиц как не имеющих дальнего порядка (углеродных наноструктур, γ -Fe, δ -Fe и Fe_xC), так и имеющих (оксиды, нитриды, силикаты, карбонитриды), которые в свою очередь становятся носителями наследственности при последующем переделе на сталь. Кроме указанных, носителями наследственности в жидких доменных чугунах, очевидно, являются сульфиды и фосфиды в виде кластеров или коллоидов, а также газы.

При этом остаются открытыми вопросы каким образом указанные микрокомплексы наследуются из исходных шихтовых материалов и приравнять ли к последним различные виды дутья и флюсы при доменной плавке. Еще больше вопросов возникает о наследственном влиянии жидкого строения доменных чугунов при получении из них без дополнительного легирования (дополнительный элемент шихты) твердых половинчатых или белых чугунов, и, тем более, стали. Хотя любую технологическую операцию, очевидно, следует рассматривать либо как введение нового элемента в шихту, либо как элемент «генной инженерии», приводящий к устранению или усилению того или иного вида наследственности, или, наконец, к появлению ее нового вида (мутации).

С учетом приведенного рассмотрим микроструктуру разных марок литейного чугуна производства различных металлургических предприятий. Исследовано три марки чушкового литейного чугуна (Л3, Л4, Л5) производства четырех металлургических заводов: «Криворожсталь», «Запорожсталь», им.Петровского и Тулачермет. Обнаружено, что от выпуска к выпуску чугуна из одной доменной печи химический состав основных компонентов резко изменяется. Это характерно для каждого из четырех вышеназванных металлургических предприятий, что позволяет говорить об общей закономерности для доменной плавки. Максимальная разница в содержании компонентов для исследованных чугунов одного марочного состава составляла: 0,068% С, 0,3% Si, 0,5% Mn, 0,051% P и 0,027% S. При этом по степени эвтектичности, колеблющейся в пределах 1,022–1,163, все исследуемые чугуны относятся к заэвтектическим. С помощью металлографического анализа установлено, что все они являются серыми заэвтектическими чугунами, поскольку высокоуглеродистая фаза (первичная и эвтектическая) представлена всегда графитом, а не цементитом.

Кристаллизация таких чугунов должна происходить следующим образом. Первоначально выделяются избыточные кристаллы графита, на который в последующем наслаивается графит, выделяющийся в процессе эвтектической графито–аустенитной кристаллизации. В результате должны образовываться разветвленные графитные колонии и аустенит, испытывающий при дальнейшем охлаждении полиморфное превращение.

При изготовлении металлографического шлифа указанные графитные колонии, имеющие ту или иную степень разветвленности, могут по раз-

ному пересекаться плоскостью шлифа: одни по периферии, другие ближе к центру. В результате микроструктура графита будет состоять из отдельных веточек графита, имеющих прямолинейную, завихренную или игольчатую форму, и отдельных массивных островков, имеющих гнездообразную форму (рис.1).

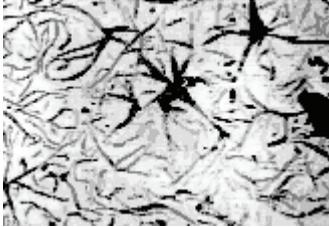


Рис.1. Прямолинейный, завихренный и гнездообразный пластинчатый графит

Однако, наряду с указанными формами графита, наблюдавшимися для всех исследованных чугунов и характерных для заэвтектических серых чугунов, во всех исследованных чушках одновременно наблюдались и участки с микроструктурой доэвтектических серых чугунов (рис.2).

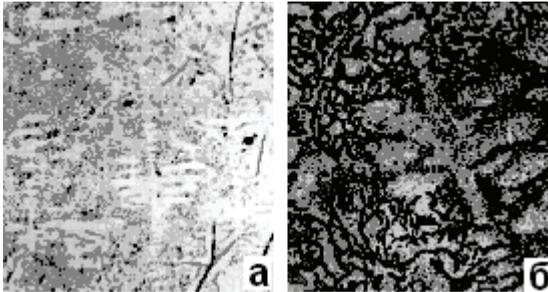


Рис.2. Избыточные дендриты аустенита в заэвтектических по составу чугунах.

Эта микроструктура отличается от предыдущей тем, что кристаллизация в ней начинается не с выделения высокоуглеродистой избыточной фазы, (графита), а с выделения высокожелезистой фазы (аустенита) в виде дендритов, в междуветвия которых в последующем кристаллизуется более дисперсный эвтектический графит. Наличие столь больших полей с доэвтектической структурой (рис.2а) при минимальных скоростях кристаллизации в осевых зонах слитков, свидетельствует не о диффузионном их происхождении в процессе кристаллизации, а о наличии концентрационного разделения в жидком чугуне, что не противоречит ранее приведенному представлению о строении металлических расплавов. Это позволяет предполагать, что в жидком чугуне одновременно присутствуют устойчивые предзародышевые микрокомплексы (в виде кластеров, гелей и т.д.), как графита, так и аустенита, которые и реализуются в твердых фазах в процессе кристаллизации.

Дисперсность графитных кристаллов в чугуне обычно связывают с переохлаждением и скоростью кристаллизации. В частности, исследовали микроструктуру чугуновых чушек, имеющих пирамидальную форму, в поверхностных участках (на периферии основания пирамид) и в геомет-

рическом центре. Для упрощения исследований анализу подвергались недоливные чушки («недоливки») массой 4–5 кг. При этом «недоливки» отбирались после повторной заливки муть, нагретых в результате первой разливки.

Ожидалось, что на периферии из-за высокой скорости кристаллизации графит будет более дисперсным по сравнению с центром. Установлено, что предполагаемая микроструктура реализуется наиболее ярко в недоливках производства «Криворожстали». В этом случае на периферии чушек наблюдается тонкодисперсный графит в виде колоний пластинчатого междендритного, расположенного между ветвями избыточного аустенита. В центре чушек наблюдается (рис.3б) более грубодисперсный графит в виде колоний пластинчатого гнездообразного и игольчатого. При этом дендриты отсутствуют. Таким образом, структура графита в «недоливках» литейных чугунов производства «Криворожстали» от периферии к центру грубеет и при этом исчезают участки с дендритами аустенита, характерными для доэвтектических чугунов. Подобное изменение микроструктуры хорошо известно в литейном производстве и связывается с разностью скоростей охлаждения в разных по толщине частях отливки. При этом одновременное образование заэвтектической и доэвтектической структуры объясняется диффузионным разделением фаз при высоких скоростях кристаллизации [19].

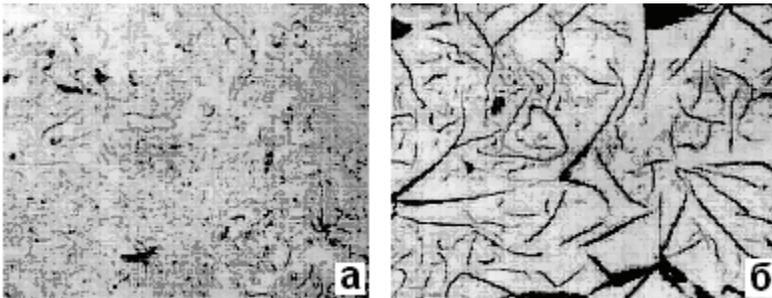


Рис.3. Графит у поверхности периферийных (а) и в центральных (б) частях чушек литейных доменных чугунов производства «Криворожсталь»

Практически аналогичное наблюдается (рис.4) на периферии «недоливок» производства «Тулачермет». Аналогично к центру «недоливок» структура графита грубеет (рис.4б). Однако, количество дендритов и междендритного графита здесь еще очень значительно.

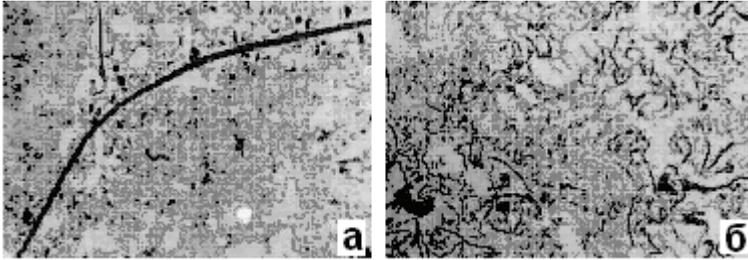


Рис.4. Графит у поверхности периферийных (а) и в центральных (б) частях чушек литейных доменных чугунов производства «Тулачермет»

Подобное наблюдается в «недоливках» завода им.Петровского (рис.5). Однако в целом структура графита в этом случае от периферии к центру более грубодисперсна, а количество дендритов аустенита меньше.

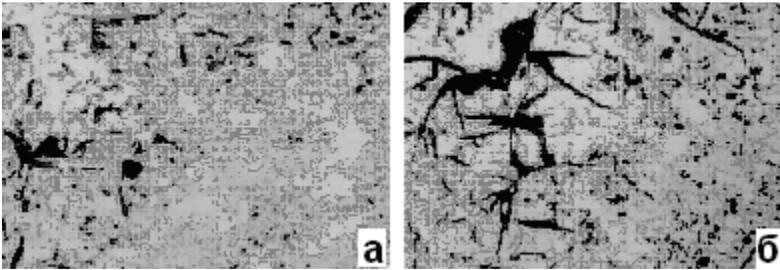


Рис.5. Графит у поверхности периферийных (а) и в центральных (б) частях чушек литейных доменных чугунов производства завода им.Петровского

Совсем иная картина наблюдается в недоливках производства «Запорожстали» (рис.6, 1, 2а). В этом случае на периферии наблюдается более грубодисперсный графит, чем в центре. Более того, в отличие от периферии, в центре появляется значительное количество дендритов аустенита, что, как и предполагалось ранее, зависит от строения жидкого чугуна перед разливкой в чушки. Очевидно, в твердых чушках литейного доменного чугуна заэвтектического состава появление доэвтектических структур может быть связано как с диффузионным разделением фаз в процессе кристаллизации, так и со строением разливаемого жидкого чугуна, имеющего соответствующие объемы в виде кластеров и т.п., приводящих к образованию доэвтектической структуры. Последнее может быть связано, например, с температурой перегрева чугуна в доменной печи и наличием в его химическом составе примесей, что требует специального исследования.

Указанные закономерности в первичной структуре чушковых доменных чугунов разных марок разных производителей носят преимущественный характер, отличающийся очень мелкими размерами графитных вклю-

чений и размеры этих участков, определенные по принципу больше–меньше для каждого из заводов следующие: наибольшее их количество наблюдается в чушках производства Тулачермет, далее по убывающей идут чушки производства завода им. Петровского, «Запорожсталь» и «Криворожсталь».

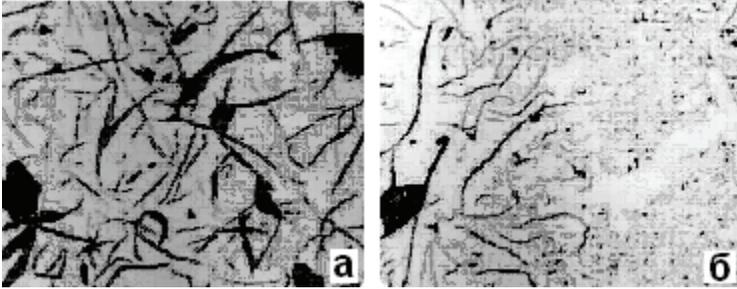


Рис.6. Графит у поверхности периферийных (а) и в центральных (б) частях чушек литейных доменных чугунов производства «Запорожсталь»

Анализ вторичной структуры (металлической основы) всех исследуемых чушек показал следующее (рис.7).



Рис.7. Количество феррита в перлитно–ферритной металлической основе чушковых доменных литейных чугунов в зависимости от степени дисперсности графита.

У грубопластинчатых ветвей графита металлическая основа либо перлитная, с различной степенью дисперсности перлита – от тонкопластинчатой до грубопластинчатой, либо перлитно–ферритная с незначительным количеством мелких ферритных зерен на границе с графитом (рис.7а). В центре колоний грубо–пластинчатого графита розеточного вида наблюдается до 30% феррита в виде полей (рис.7б), а остальное перлит. Максимальное количество феррита (до 90%) наблюдается у мелкого междендритного графита (рис.7в). В редких случаях перлит имеет сорбитообразный вид (рис.2б). Таким образом, чем больше в структуре чугуна сильно разветвленного междендритного графита, тем больше в структуре его металлической матрицы феррита. Это указывает на то, что количество фер-

рита в чушках литейных чугунов, названных производителей по принципу больше–меньше должно распределяться так же, как уже приведенное распределение графита. Максимальное количество феррита – в чушках производства Тулачермет, а далее по нисходящей в чушках завода им.Петровского, Запорожсталь и минимальное – Криворожсталь.

Следует обратить внимание на отмеченную возможность появления дендритов аустенита в виде кластеров уже в жидком чугуне. Если это справедливо, такая же возможность должна появиться и для кристаллов избыточного пластинчатого графита из-за обязательного в этом случае диффузионного разделения жидкости. В этом случае первичная структура твердой чушки литейного чугуна наследует структуру жидкого доменного чугуна, сформировавшуюся в виде кластеров, коллоидов, гелей и т.п. При этом в практике литейного производства основным структурным наследственным признаком является графит и совсем не учитываются дендриты высокожелезистой фазы – аустенита. Очевидно, подобным образом следует учитывать возможность существования в жидком доменном чугуне δ -Fe, γ -Fe и Fe_xC фаз, на что также указывалось ранее.

Рассмотренное для литейных доменных чугунов должно быть аналогичным и для переплавных чугунов, которые являются основным компонентом шихты в сталеплавильном производстве. И здесь возникает масса вопросов относительно перечисленных носителей структурной наследственности доменного чугуна, в первую очередь, к отсутствию в стали стабильной для Fe–C сплавов фазы в виде графита и замены ее метастабильными фазами в виде цементита (Fe_3C), мартенсита, бейнита и аустенита. В переплавных доменных чугунах могут существовать такие же предкристаллитные образования не только графита и аустенита, но и различных неметаллических включений, поведение которых при сталеплавильном переплаве и последующей кристаллизации не изучено.

Таким образом, при переплаве в сталеплавильных агрегатах выжигание углерода, удаление вредных примесей и газов, борьба с загрязненностью неметаллическими включениями, есть не что иное, как борьба с наследственностью жидких и твердых доменных чугунов. Кроме того, в результате доменной плавки возможно образование большого количества окислов, силикатов и других неметаллических включений, которые никогда не фиксируются и, тем более, не учитываются. Приведенное свидетельствует о необходимости выяснения металлургической наследственности, начиная от шихты доменного производства и заканчивая готовой продукцией черных металлов на всех этапах переделов.

Вывод. Приведенные рассуждения и экспериментальные результаты подтверждают ранее высказанную необходимость выявления структурных элементов–носителей наследственных признаков и их трансформации при всех операциях на каждом из металлургических переделов в зависимости от применяемых технологий.

1. *Никитин В.И.* Наследственность в литых сплавах. – Самара: СамГТУ, 1995. – 248 с.
2. *Леушин И.О., Мазульников И.В.* Наследственность и структурообразование в графитизированном чугуна / Черные металлы. – 2005. – №3. – С.16–20.
3. *Никитин В.И.* Новые литейные технологии с использованием явления наследственности / Литейное производство. – 1997. – №5. – С.12.
4. *Диагностика основных механизмов технологической наследственности / Б.Ф.Трахтенберг, М.С.Кенис, В.Н.Крестьянов и др. // Литейное производство. – 1999. – №1. – С.13.*
5. *Гиршович И.Г.* Кристаллизация и свойства чугуна в литейном производстве. – М.Л.: Машиностроение, 1966. – 522 с.
6. *Большая советская энциклопедия // М.: изд. «Советская энциклопедия». – 1974. – Т.17. – С.299*
7. *Семькин С.И.* О периодичности свойств твердого и жидкого металла // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. – Сб.научн.тр.ИЧМ. – Вып. 15. – 2007. –С.123–124.
8. *Ладынов В.И.* Структурные особенности и процессы затвердевания эвтектических аморфообразующих систем// Теория и практика металлургии.- 2006.- №3-4.- С 99-103
9. *Антикайн П.А.* Металловедение.- Изд-во «Металлургия», 1972.- 256 с.
10. *Курганов В.А., Лессовой В.В., Краузе Л.А.* Доменные чугуны для литейного производства // Литейное производство. – 1992. – №10. – С.12–14.
11. *Гаврилин И.В.* Что дают исследования жидких сплавов для практики литья? // Литейное производство. – 1988. – №9. – С.3–4.
12. *Гаврилин И.В.* Рецензия на книгу В.И.Никитина «Наследственность в литых сплавах» // Литейное производство. – №1. – 1997. – С.39.
13. *Давыдов С.В.* Эффективный способ устранения «наследственности» в доменных чугунах и чугунах ваграночной плавки // Черные металлы. – Июнь 2003. – С.15–17.
14. *Гаврилин И.В.* О механизме образования жидких чугуновых сплавов и их наследственности. //Литейное производство. – 1999. – №2. – С.10–12.
15. *Пепель П.С.* // Тезисы докл. У1 междуна.научно-практ. конф. «Генная инженерия в сплавах». – Самара,1998. – С.11–13.
16. *Фуллерены в чугунах / В.С. Иванова, Д.В. Козицкий, М.М. Закирпичная и др. // Металловедение. – №2. – 1998. – С.5–14.*
17. *Берг П.П., Дмитриев Н.В.* // Литейное дело. – №3. – 1937.
18. *Кузнецов Л.* Наследственность в чугунах. // Литейное производство. – 1991. – №4. – С.5–6.
19. *Бунин К.П., Малиночка Я.Н., Таран Ю.Н.* Основы металлографии чугуна. – М.:Металлургия, 1969. – 416 с.

Статья рекомендована к печати докт.техн.наук, проф. Г.В.Левченко