

**СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 669.14:539.25

**АРХЕОМЕТАЛЛОВЕДЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЧУГУННЫХ ИЗДЕЛИЙ,  
ПРОИЗВЕДЕННЫХ НА КАМЕНСКИХ ЗАВОДАХ  
В ПЕРВОЙ ЧЕТВЕРТИ XVIII ВЕКА**

© 2019 г. В. М. Счастливец<sup>а</sup>, Б. А. Гижевский<sup>а</sup>, Ю. В. Хлебникова<sup>а</sup>\*,  
С. В. Наумов<sup>а</sup>, Е. И. Патраков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
620108 Россия, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

\*e-mail: yulia\_kh@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 19.09.2018 г.

После доработки 16.10.2018 г.

Принята к публикации 16.10.2018 г.

Продолжено металлургическое исследование ряда старинных изделий, произведенных на Урале в начале XVIII в., т.е. в период перехода от сыродутного кустарного способа получения железа к доменному производству чугуна и двухстадийному процессу получения железа и стали. Представлены результаты исследований микроструктуры и химического состава чугунных изделий Каменского чугунолитейного и железоделательного завода, обсуждаются особенности их производства. Работа относится к области археометалловедения.

*Ключевые слова:* чугун, химический состав, металлография, фосфидная эвтектика, рентгенофазовый анализ

DOI: 10.1134/S0015323019040120

## ВВЕДЕНИЕ

Старейшим чугунным изделием, полученным на Урале и определенно атрибутированным по времени и месту производства, является чугунный колокол, отлитый на Каменском чугуноплавильном и железоделательном заводе в 1702 г., через год после пуска первой уральской домны. Об этом свидетельствует надпись на теле колокола (рис. 1а). После начала работы в 1701 г. первых на Урале доменных заводов, Каменского и Невьянского, началось быстрое развитие горно-металлургической промышленности. Главным направлением деятельности металлургического производства в этот период было удовлетворение потребностей государства, в первую очередь запросов армии, поэтому основным видом продукции являлись артиллерийские орудия и военные припасы [1]. Часть чугуна направляли на передел в железо и в дальнейшем в уклад и сталь [2]. Чугунные и железные изделия были необходимы также для оснащения стремительно растущих на Урале в начале XVIII в. доменных и передельных заводов.

В нашей предыдущей статье были рассмотрены металлургические характеристики железных и стальных изделий, обнаруженных на месте бывшего Каменского Верхнего передельного завода [3]. Годы его существования 1703–1723 гг. Чугун на

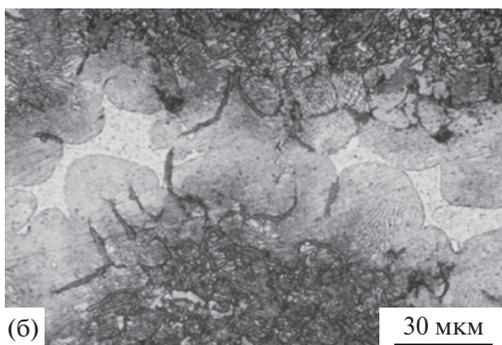
этот завод поставляли с основного Каменского Нижнего завода. Среди остатков металлургического производства Верхнего завода были обнаружены чугунные слитки, отливки производственного назначения, полуфабрикаты передельного производства [4]. Настоящая работа посвящена исследованию чугунных артефактов, выявленных на месте бывшего Каменского Верхнего завода и относящихся к первой четверти XVIII в. Для подробного исследования выбраны наиболее характерные образцы, относящиеся к деятельности Каменских заводов. Изучены также металлургические характеристики каменского колокола как наиболее раннего продукта уральских чугуноплавильных заводов. Проведено сравнение полученных результатов с характеристиками современных сортов литейного и передельного чугунов.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

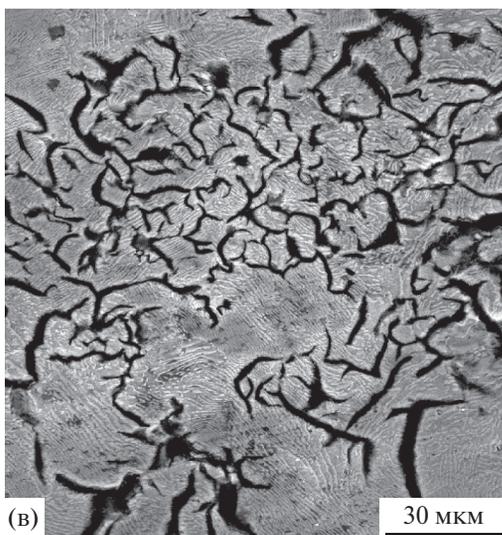
Среди исследованных образцов есть как готовые изделия или их фрагменты, так и отдельные слитки и полуфабрикаты. Химический состав образцов приведен в табл. 1. К первым относится колокол весом 1 пуд 26 фунтов (обр. № 1), в настоящее время находящийся в экспозиции Шадринского краеведческого музея. Остальные об-



(a)



(б)



(в)

**Рис. 1.** Структура колокола (обр. № 1): а – внешний вид колокола с датой отливки; б – “островки” фосфидной эвтектики между перлитными сферолитами; в – участок без фосфидной эвтектики.

разцы предоставлены Каменск-Уральским краеведческим музеем им. А.Я. Стяжкина.

Непосредственное отношение к заводскому оборудованию имеет чугунная отливка с полукруглой выемкой, которая, по-видимому, служила опорой и подшипником скольжения (обр. № 2). Вес этой отливки составляет 32 кг. Такого рода детали, служащие опорой валов водяных колес и молотов, можно увидеть на гравюрах XVIII в., например, в книге В. Геннина [2]. Сравнение элементного состава чугуна опоры и каменского чугуна XVIII в. указывает на то, что вероятно эта важная деталь заводского механизма была отлита на Каменском заводе. К этой же серии относится чугунный “зуб”, который мог служить стопором или шипом в каком-либо механизме (обр. № 3). К готовым изделиям нужно отнести и пустотелое ядро – бомбу диаметром 90–96 мм (обр. № 4), что соответствует калибру шестифунтовой пушки. Часть оболочки бомбы отколота, следы термического взрывного воздействия отсутствуют, т.е., по-видимому, это был производственный брак. К уникальным находкам можно отнести чугунную лопату (обр. № 5). По размерам она немного превышает современные лопаты, однако ее толщина составляет 15–20 мм соответственно вес значительно больше.

На территории бывшего доменного Каменского Нижнего завода были обнаружены также несколько небольших чугунных слитков, которые, возможно, представляют собой отходы литейного производства, “прибыль” (избыточный чугун) при литье пушек или промежуточные продукты передела чугуна в железо (обр. № 6, 7). Слитки имеют одну гладкую поверхность, образованную поверхностным натяжением расплавленного металла. Нижняя поверхность, обращенная к поверхности, на которую был вылит расплав (“выплеск”), бугристая. Один из слитков имеет ровный срез, по-видимому, следы рубки чугунной крицы, что входило в технологический процесс передела чугуна в железо [2]. Отличительной чертой этих слитков является широкий диапазон концентраций углерода (см. табл. 1).

Химический состав образцов определяли неразрушающим методом с помощью рентгеновского флуоресцентного спектрометра X-Met 7500. Учитывая низкую чувствительность рентгеновских спектрометров к легким элементам, а также малую глубину слоя материала, подвергаемого анализу, для ряда образцов проводили измерения состава оптическими спектрометрами SpectraMax и Shimadzu. Для определения содержания углерода и серы использовали также оптический анализатор CS-30. Образцы были также подвергнуты рентгеновскому фазовому анализу на дифрактометре ДРОН-2. Металлографическое исследование проводили на оптическом микроскопе Neophot-30.

**Таблица 1.** Химический состав исследованных образцов

№ п/п	Наименование образца	Содержание легирующего элемента, мас. %								
		C	Si	Mn	Cr	Cu	P	Ni	Pb	S
1	Колокол 1702 г.	–	0.7	0.10	0.04	0.06	0.077	0.096	0.18	–
2	Опора вала	3.9	0.8	0.01	0.02	0.02	0.078	0.042	0.07	0.006
3	“Зуб”, деталь механизма	2.5	0.6	0.03	0.01	0.11	0.046	0.036	0.10	–
4	Бомба, 6-ти фунтовая	2.7	0.8	0.16	0.04	0.02	0.113	0.017	0.07	0.010
5	Лопата	5.0	0.8	0.06	0.15	0.02	0.052	0.009	0.08	0.009
6	Слиток 3* (Выплеск)	3.8	0.7	0.27	0.02	0.02	0.11	0.011	0.23	0.012
7	Слиток 4* (Плитка округлая малая)	3.0	0.7	0.30	0.03	0.02	0.066	0.011	0.20	–
8	Современный серый чугун (СЧ10, СЧ35)	2.9–3.7	1.2–2.6	0.5–1.1	–	–	до 0.2–0.3	–	–	0.12–0.15
9	Современный передельный чугун (ПЛ 1, ПЛ 2)	4.0–4.3	0.5–1.2	0.3–0.5	0.04–0.05	–	0.08–0.12	–	–	–

\* Стальные слитки 1 и 2 рассмотрены в [4].

Подготовленные шлифы подвергали травлению в 3%-ном спиртовом растворе азотной кислоты. Микроструктуру металла колокола исследовали также с помощью электронного микроскопа In-spect-F с энергодисперсионным анализатором.

Для оценки механических свойств были измерены микротвердость и твердость по Роквеллу HRB. Измерения микротвердости образцов проводили на микротвердомере ПМТ-3М при нагрузке 100 г. Значение микротвердости получали путем усреднения результатов по не менее пятнадцати измерениям. Твердость по Роквеллу измеряли на твердомере ТК-2М с нагрузкой 100 кгс.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

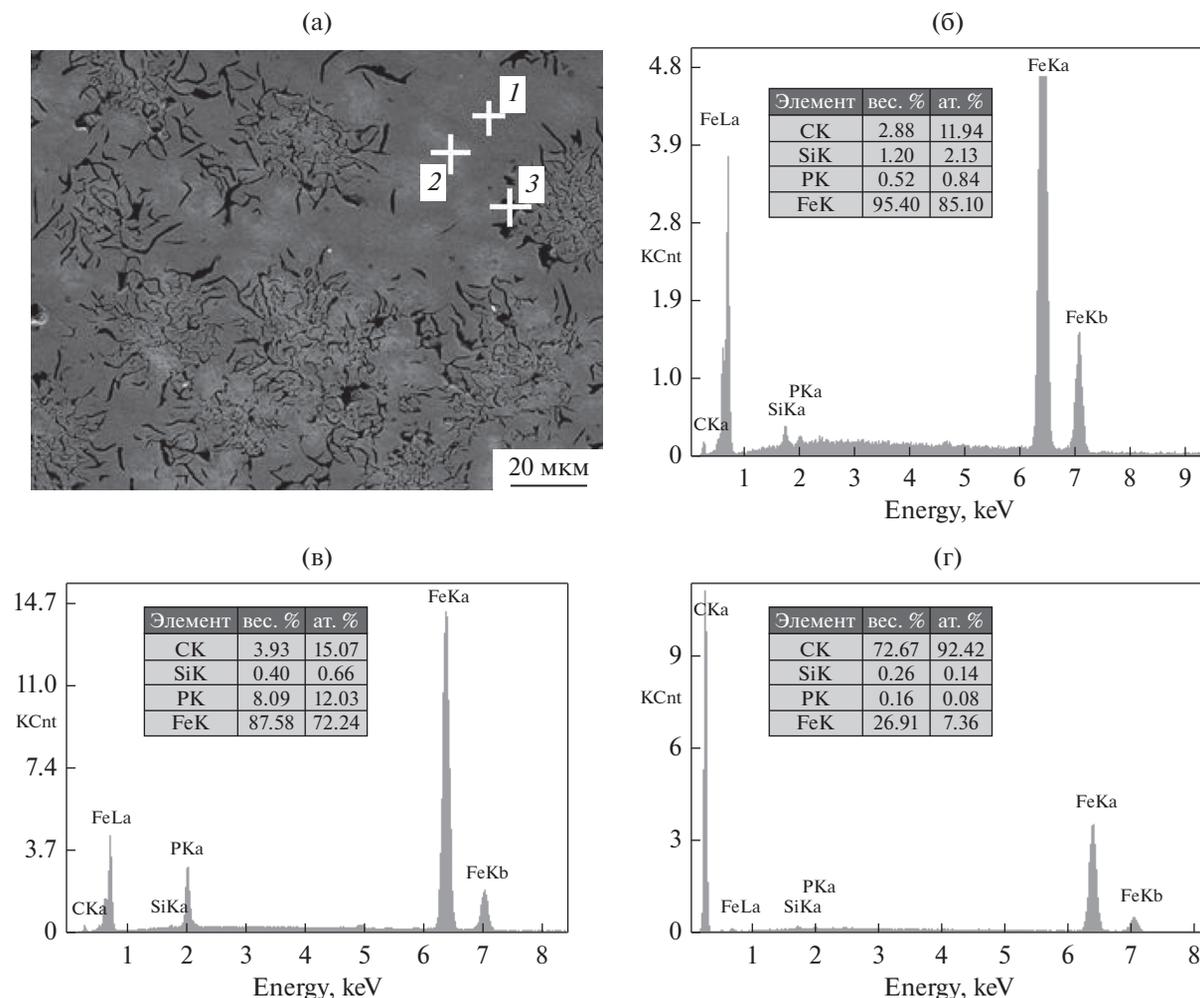
После прекращения деятельности Каменского Верхнего завода на его месте никакие промышленные предприятия больше не строили. Однако среди обнаруженных артефактов могли оказаться современные предметы или их обломки. Современный металл отсеивали путем анализа состава и сравнением с элементным составом достоверно атрибутированных изделий Каменского завода, как это описано в [3]. В табл. 1 приведены результаты измерений концентраций 8 элементов, в основном определяющих профиль легирования исследованных образцов исторического металла. Для таких элементов как ниобий, молибден, вольфрам, кадмий, цинк значения определенных концентраций находятся на уровне тысячных долей процента, что сравнимо с погрешностью измерений, и поэтому мы их рассматриваем как качественные. Во всех исследованных образцах содержание серы крайне мало, что характерно для

металлургии XVIII в., основанной на использовании древесного угля.

Наиболее старым из изделий, исследованных в настоящей работе, является колокол 1702 г. Небольшая проба металла колокола с максимальным размером до 5 мм была взята с отколотой части подвеса (обр. № 1). Из-за малых размеров пробы определение содержания углерода не проводили. Следует отметить однородность структуры в разных участках образца. Конечно, это не означает, что структура подобна по всем участкам колокола в целом, поскольку не было возможности исследовать большой набор образцов, вырезанных их разных мест колокола. Основной структурной составляющей является перлит, и, возможно, смесь перлита и ледебурита (при травлении обе эти структурные составляющие имеют серый цвет). Еще одной структурной составляющей является графит, преимущественно пластинчатой формы. Колонии перлита имеют в основном глобулярную форму, в участках стыка перлитных колоний располагаются “островки” избыточного цементита или фосфидной эвтектики (рис. 1б).

Были проведены измерения микротвердости перлитных участков и “островков” между колониями перлита. Микротвердость перлита  $2190 \pm 30$  МПа, микротвердость “островков”  $8230 \pm 40$  МПа. Такое высокое значение микротвердости косвенно указывает на наличие включений фосфидов железа в этой структурной составляющей.

По данным рентгеноспектрального микроанализа качественно оценивали разницу в содержании углерода и фосфора для разных структурных составляющих (рис. 2). Содержание фосфора в перлитной составляющей чуть меньше среднего



**Рис. 2.** Результаты рентгеноспектрального микроанализа колокола (обр. № 1): а – типичный участок структуры с отмеченными участками съемки (1–3); б – спектр с перлита (т. 1), в – с фосфидной эвтектики (т. 2); г – с графита (т. 3).

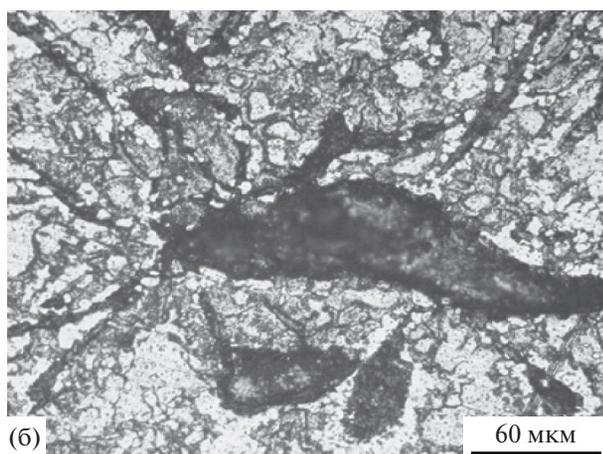
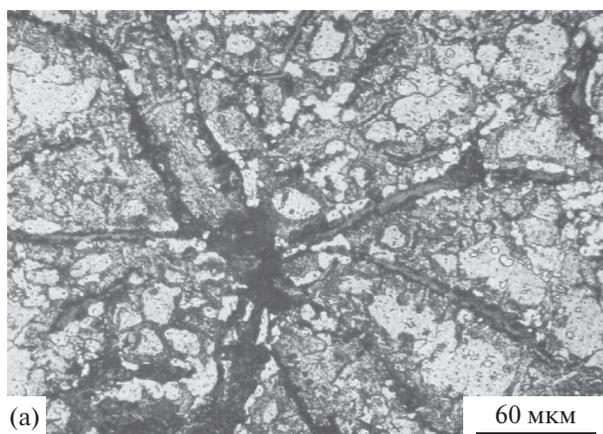
его содержания в образце (рис. 2б). При этом в “островках” между колониями перлита регистрируется содержание фосфора более 8 мас. %, что однозначно свидетельствует о присутствии фосфидов в этих областях (рис. 2в). В спектре, снятом с включения графита, регистрируется преобладающая доля углерода (рис. 2г).

Структура опоры вала (обр. № 2) практически идентична структуре колокола. Основная структурная составляющая – перлит или смесь перлита и ледебурита, пластинчатый графит и небольшое количество избыточного цементита, локализованного между перлитными сферолитами. Отличается от структуры колокола более крупными пластинами графита. Микротвердость перлита в этом образце  $2060 \pm 30$  МПа, цементита –  $7540 \pm 40$  МПа. Среднее значение твердости составляет 75 HRB.

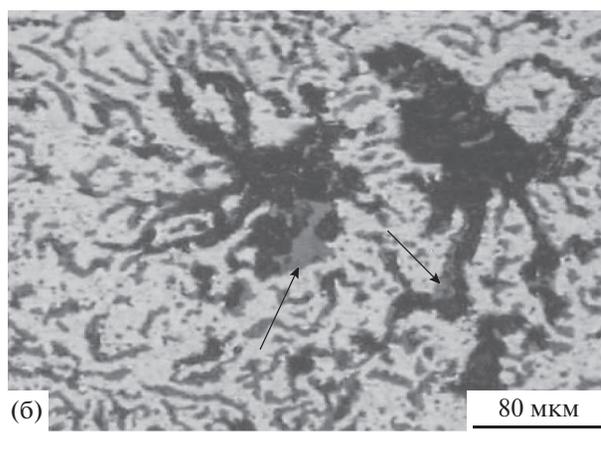
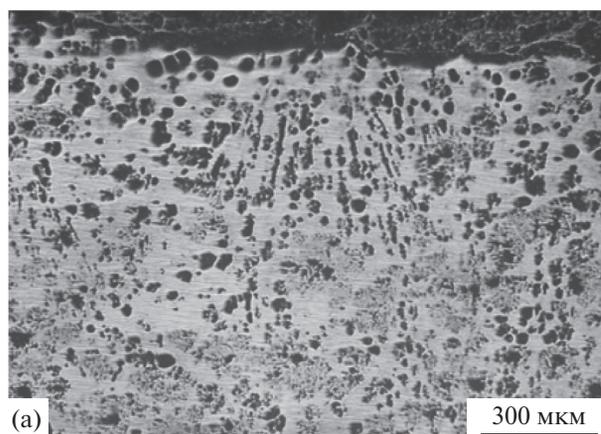
Структуру чугунного “зуба” (обр. № 3) в разных участках нельзя назвать однородной. Графит имеет в основном пластинчатую морфологию,

пластинки часто образуют паукообразные конфигурации, в центре которых располагаются включения глобулярной формы (рис. 3а). Встречаются также шлаковые включения, которые лучше видны на полированной поверхности образца. Одно из крупных шлаковых включений протяженностью более 200 мкм, расположенное между двумя графитными пластинками, показано на рис. 3б. В отличие от структуры двух рассмотренных выше образцов, в этом образце довольно много цементита и заметно меньше графита. Морфологически цементит также отличается от “островков” между перлитными сферолитами, часто выделения цементита имеют неправильную форму с округлыми краями. Твердость в разных участках образца составляет 57–78 HRB.

В образце № 4 содержание углерода находится примерно на таком же уровне, как и в обр. № 3. Однако структура металла бомбы (обр. № 4) имеет ряд характерных особенностей, связанных, по-видимому, с технологией производства конкрет-



**Рис. 3.** Типичный участок структуры (а) чугуна «зуба» (обр. № 3) и шлаковые включения (б).



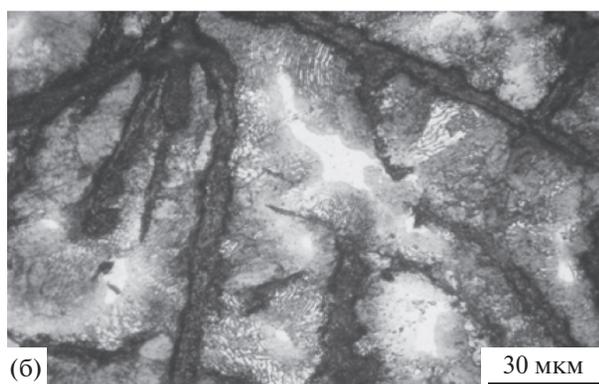
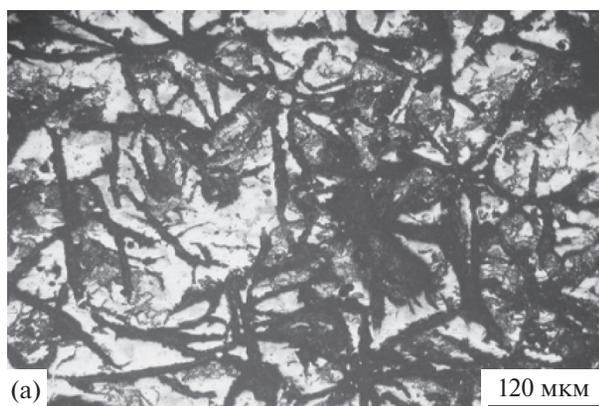
**Рис. 4.** Структура металла бомбы (обр. № 4): а – шаровидный графит у поверхности; б – шлаковые включения.

но этого вида изделий. На нетравленном шлифе вблизи поверхности бомбы хорошо видна направленность графитных включений перпендикулярно поверхности (рис. 4а). Следует отметить, что включения графита вблизи поверхности имеют преимущественно округлую форму (так называемый шаровидный графит). При удалении от поверхности морфология графита меняется на пластинчатую. Встречаются участки, содержащие шлаковые включения (серые участки рядом с черным графитом, указаны стрелками на рис. 4б). Шлаковые включения расположены в основном вблизи поверхности бомбы. Структура уже не такая однородная, как в обр. № 1 и 2. В некоторых участках только две структурных составляющих: графит и превращенный ледобурит, в некоторых участках встречаются островки избыточного цементита.

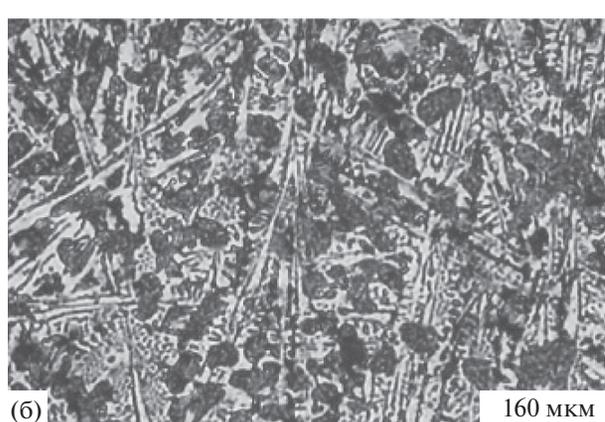
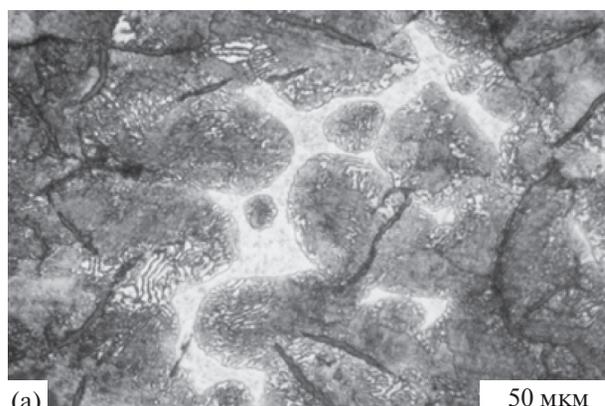
Образец № 5, представляющий собой фрагмент чугуна лопаты, отличается от всех остальных исследуемых образцов большим содержанием углерода, превышающее значение для современного передельного чугуна (см. табл. 1). Типичная структура обр. № 5, состоящая из пре-

вращенного ледобурита и включений графита, представлена на рис. 5а. Графита, имеющего в основном пластинчатую морфологию, заметно больше, чем во всех остальных образцах. Доля графита, оцениваемая по металлографическим шлифам, составляет примерно 30%. Перлит в основном грубопластинчатый, местами хорошо разрешается даже в оптическом микроскопе при увеличениях ~500. В некоторых участках между перлитными глобулями есть небольшие островки избыточного цементита, но таких участков заметно меньше, чем в образцах № 1, 2 и 4. Микротвердость перлита  $2360 \pm 30$  МПа, что несколько выше значений, характерных для грубопластинчатого перлита в сталях. Это, по-видимому, связано с большей долей цементита в ледобуритной эвтектике. Микротвердость цементита  $7780 \pm 40$  МПа. Данные химанализа по содержанию углерода в полной мере соответствуют наблюдаемой структуре. Твердость заметно меняется по образцу от 50 до 85 HRB.

Структура слитка 3 (обр. № 6) – однородная структура серого чугуна с пластинчатым графитом и областями фосфидной эвтектики, одна из



**Рис. 5.** Структура чугуной лопаты (обр. № 5): а – выделения пластинчатого графита, нетравленный шлиф; б – участок микроструктуры с избыточным цементитом (белые “островки”).



**Рис. 6.** Типичные участки структуры обр. № 6 (а) и обр. № 7 (б).

которых показана на рис. 6а. Среднее значение твердости составляет 89 HRB.

Последним из группы рассматриваемых в данной работе образцов является слиток 4 (обр. № 7). Среднее содержание углерода в нем составляет 3 мас. %. Примерно такое же количество углерода содержится в обр. № 3 и 4. Однако структура образца № 7 отличается кардинальным образом от структуры всех этих образцов полным отсутствием пластинчатых выделений графита и большой долей цементитной составляющей (рис. 6б). По-видимому, формирование структуры в этом слитке происходило в условиях ускоренного охлаждения, исключающего протекание процессов графитизации.

Измерения микротвердости в разных участках образца также демонстрируют заметную разницу по сравнению с остальными исследованными образцами. Наименьшая твердость в ледебуритных участках –  $2750 \pm 30$  МПа, наибольшая у цементита –  $8900 \pm 60$  МПа. Области фосфидной эвтектики имеют существенный разброс значений микротвердости от  $\sim 4000$  до 7800 МПа. Ледебуритные колонии более мелкие и образованы более дисперсными пластинками по сравнению с другими образцами, вероятно, этим можно объ-

яснить несколько повышенный уровень микротвердости ледебурита в данном образце. Поскольку доля цементитной составляющей в этом образце по визуальной оценке составляет почти 50%, то и средний уровень микротвердости по всему образцу выше, чем для всех остальных. Твердость также наибольшая среди всех исследованных образцов – 112 HRB.

Рентгеновские дифракционные измерения фазового состава в соответствии с металлографическими данными показали присутствие в исследованных образцах чугуна феррита, цементита  $Fe_3C$  и графита. Углерод в чугунах распределяется между цементитом (связанный углерод) и графитом (свободный углерод). Линии графита наиболее отчетливо проявились в обр. № 5, содержащем наибольшее из всех исследованных образцов количество углерода – 5 мас. %. Графит в этом образце на микрофотографиях шлифов занимает площадь около 30% (см. рис.5). Содержание цементита в разных образцах по оценкам дифракционных данных составляет от 1 до 14%. Для образца № 4 отмечены только слабые следы цементита. Это соответствует металлографическим данным, согласно которым структура металла бомбы весь-

ма неоднородна: основными составляющими являются перлит и графит, а участки цементита встречаются крайне редко. Следует учесть также, что рентгеновские и металлографические данные получены на разных пробах этого артефакта. Максимальное количество цементита отмечено в обр. № 7. При малом содержании цементита металл относится к серым чугунам. Такие чугуны наиболее пригодны для литья. Серые чугуны образуются при медленном охлаждении и сравнительно высоком содержании кремния и углерода, что способствует графитизации. По своему составу и структуре металл исследованных образцов можно отнести к серым чугунам, за исключением обр. № 3 и 7. Обр. № 3, в котором, наряду с присутствием некоторого количества выделений пластинчатого графита, значительная часть углерода входит в состав цементита, следует охарактеризовать как половинчатый чугун. Металл образца № 7, в котором практически весь углерод входит в состав цементита, можно отнести к белому чугуну.

Сравнение химического состава наших образцов и современных марок серого чугуна (см. табл. 1) свидетельствуют о заметном различии. Если по содержанию углерода составы исторических и современных марок серого чугуна по ГОСТ 1412-85 близки между собой, то в Каменском чугуне XVIII в. заметно меньше кремния и марганца. На Каменских заводах в начале XVIII в. серый и половинчатый чугун использовался как в литейном производстве, так и для передела в железо. В то же время на Невьянском чугуноплавильном и железоделательном заводе в первой трети XVIII в. получали чугун с высоким содержанием избыточного цементита и ледебуритной эвтектики, который можно отнести к пердедельным чугунам, однако он использовался также и для литья [5]. Значения параметра решетки основной фазы  $\alpha$ -Fe исследованных образцов близки к табличному значению для чистого железа 2.8664 Å. В случае образца № 5 параметр  $\alpha$ -Fe превышает указанное значение и составляет 2.888(6) Å. По данным химического анализа, в этом образце заметно более высокое содержание хрома, который как элемент с большим, чем у железа, атомным радиусом, увеличивает параметр решетки твердого раствора железа. Линии  $\alpha$ -Fe во всех исследованных образцах уширены. Обработка дифракционных данных в пакете PowerCell-2.4 дает повышенное значение микродеформации 0.15–0.3%, что, по-видимому, обусловлено быстрым охлаждением металла.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты химического и металлографического исследования образцов чугуна, произведенного на Каменском заводе в первой четверти XVIII в., указывают на значительное различие в

их составе и микроструктуре. Различия в составе относятся к содержанию углерода и марганца, элементов, концентрация которых претерпевает наибольшие изменения при изменении технологических параметров процесса доменной выплавки чугуна.

Микроструктура содержит обычные составляющие, такие как феррит, перлит, ледебурит, цементит в различных соотношениях. Кроме того, в ней присутствуют и вредные компоненты: фосфидная эвтектика, включения шлака, оксиды железа, поры. Это неизбежно приводит к охрупчиванию и ухудшению качества литейной продукции, особенно такой ответственной как стволы артиллерийских орудий и кузнечные молоты. Эти факты указывают на несовершенство доменной технологии получения чугуна и литейного дела, присутствие случайных причин, а также на недостаточный опыт уральских мастеров в начале XVIII в. Значительный процент брака был свойственен Каменским чугунным пушкам длительное время [3]. Вместе с этим высокое содержание фосфора в Каменском чугуне, связанное с химическим составом Каменских железных руд, повышало жидкотекучесть металла и способствовало литейному производству. По своим свойствам и структуре Каменский чугун начала XVIII в. близок к современным серым чугунам. Его использовали как для передела в “дельное” железо [2], так и в литейном деле. Часть чугуна поставляли другим уральским казенным заводам [7]. В целом качество черного металла на Каменском заводе в начале XVIII в. было невысоким, что было свойственно и другим уральским чугуноплавильным заводам в начальный период развития доменного производства на Урале. Это не сдерживало использование чугуна для литья простых изделий, в том числе некоторых деталей механизмов. Значительная часть чугуна шла на передел в железо [3]. Дальнейшее развитие металлургического производства на Каменском заводе было связано не с увеличением количества произведенного металла (этому препятствовал, в частности, недостаток гидравлической энергии), а с совершенствованием технологии и улучшением качества металла [8].

Авторы выражают благодарность Д.П. Родионову за полезные дискуссии, ООО ЭЛНК ГРУПП за содействие в проведении химического анализа образцов, руководству и сотрудникам Каменско-Уральского краеведческого музея им. А.Я. Стяжкина и Шадринского краеведческого музея за плодотворное сотрудничество.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Структура” (№ АААА-А18-118020190116-6).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алексеев В.В., Гаврилов Д.В.* *Металлургия Урала с древнейших времен до наших дней.* М.: Наука, 2008. 886 с.
2. *Геннин В.И.* *Описание Уральских и Сибирских заводов, 1735.* М.: 1937. С. 197–209.
3. *Счастливец В.М., Гижевский Б.А., Наумов С.В., Хлебникова Ю.В.* *Металловедческое исследование железных и стальных предметов, обнаруженных на месте бывшего Каменского Верхнего завода // ФММ.* 2018. Т. 119. № 7. С. 703–712.
4. *Черняк М.Д.* *Экспедиция в XVIII в. на место расположения Верхнего Каменского завода / Вторые и Третьи Каменские чтения.* Каменск-Уральский, 2016. С. 160–166.
5. *Родионов Д.П., Счастливец В.М., Хлебникова Ю.В.* *Металлографическое исследование структуры металла Невьянской наклонной башни, произведенного в XVIII в. на Невьянском чугуноплавильном и железоделательном заводе Акинфия Демидова // ФММ.* 2009. Т. 108. № 1. С. 105–112.
6. *Курлаев Е.А., Корепанов Н.С., Побережников И.В.* *Технико-технологические инновации в горно-металлургическом производстве Урала в XVII–XVIII вв.* Екатеринбург: Институт истории и археологии УрО РАН, 2011. 206 с.
7. *Герман И.Ф.* *Историческое начертание горного производства в Российской империи.* Екатеринбург, 1810.
8. *Брокгауз Ф.А., Эфрон И.А.* *Энциклопедический словарь.* С.-Петербург. Т. 17А. 1986. С. 782–785.