



# 基于炉渣分析的古代炒钢技术判定问题\*

◆ 陈建立

◆ 张周瑜

(北京大学中国考古学研究中心)

**摘要:**炒钢是利用生铁在半熔融状态下氧化脱碳制钢的一种方法,是中国古代钢铁技术的十分重要的发明创造。以往学者已鉴定出不少炒钢制品,并初步总结出中国古代炒钢制品的判定标准,即通过钢铁制品中非金属夹杂物的成分和物相类型来区分炒钢与其它制铁技术产品。但该判定标准主要基于前人的判断结果及简单的理论推断,从而对古代炒钢制品的判定原理、炉渣的判定标准等方面仍有较多不明之处。笔者在以往研究的基础上,分析了山东章丘东平陵冶铁遗址的高炉炼铁炉渣及积铁块样品,判断出东平陵冶铁遗址可能存在炒钢冶炼技术,探讨了块炼铁、生铁、炒钢冶炼过程中主要的物理化学变化,初步解释了不同冶炼过程炉渣的形成原理,并对中国古代炒钢制品的判定标准作出补充。  
**关键词:**炒钢 炉渣 磷酸钙 判定标准

**Abstract:** Puddling steel technology was one of the most important ancient Chinese steel making methods, which was invented during Han dynasty. Chinese scholars have analyzed a lot of ancient steel products, a preliminary criteria that to distinguish puddling steel, carburized bloomery steel and decarburized steel making from cast iron, mainly based on non-metallic slag inclusions' components and phase types, was summarized. However, this criteria is mainly based on the results of the previous judgment and lake of theoretical analysis.

This paper analyzed a number of iron, slag, and salamander samples collected from Dongpingling iron making site of Shandong province. The formation mechanism of ghost structure and phosphorus eutectic, phosphorus' transfer mechanism during smelting process, were conducted more in-depth analysis, for the purpose to discuss the physical and chemical changes of bloomery iron smelting, cast iron smelting, and puddling steel making process. It will give a better understanding of puddling steel making method.

**Key words:** Puddling steel; slag;; calcium orthophosphate; making method

## 一、引言

炒钢工艺作为中国古代重要制钢技术之一。关于炒钢最早的文献记载见于东汉的《太平经》,明清时期宋应星的《天工开物》、屈大钧的《广东新语》、唐顺之的《武编·前编》、方以智的《物理小识》及朱国祯的《涌幢小品》等书中也有相关记载。这些文献描述了炒钢的具体操作过程,系将生铁于开放式环境下,加热至半熔融态,搅拌后锻打成器。其过程与钢铁精炼基本原理相似,但伴随搅拌过程。民间土法炼钢也为类似的操作方式。《天工开物》用图像展示了生铁冶炼与炒钢连续操作的景象,并有向炒钢池内撒“污潮泥”的操作,但“污潮泥”为何物尚不十分清楚,推测是一种助熔剂。

炒钢与块炼铁冶炼、钢铁精炼等具有较为类似的冶炼环境和产物,但目前中国发现的明确属于精炼或炒钢的遗址遗物较少,影响了炒钢技术及炒钢制品的判定。块炼铁是

将铁矿石固相还原的产物,黄全胜等在广西贵港地区发现与土法炼钢相似的块炼铁冶炼地炉,其炉渣基体以铁橄榄石为主,分布有浮氏体以及少量玻璃相等,渣中铁主要为铁素体组织。钢铁精炼是指将生铁在熔融态或半熔融态进行脱碳的处理过程,目前确切为精炼的遗迹主要发现于欧洲,多为矮型竖炉。国外对已知精炼渣的分析显示,渣体主要为玻璃态硅酸盐,分布有大量浮氏体,存在少量氧化铁与铁橄榄石等,渣中铁除熟铁或钢组织外,可能残留有生铁。北京延庆水泉沟冶铁遗址发现了疑为炒钢的地炉;河南舞钢石门郭和沟头赵遗址、辽代饶州城和昌图永安冶铁遗址、广西南平六陈遗址等地发现的炉渣具有与国外精炼渣相似的显微组织结构,但部分样品的浮氏体形貌略有差异。因此,从炉渣分析角度确认炒钢炉渣的性质,并进而判定炒钢中夹杂物元素组成和显微结构,是关于炒钢技术研究的正确路径。

关于炒钢技术及炒钢制品的判定标准问题已有不少研

究,主要集中于炒钢制品、夹杂物和炉渣分析等方面。陈建立、韩汝玢总结了前人观察及判断结果,提出由铁器夹杂物类型来判断冶炼技术的方法:生铁夹杂物较少,质地均匀,为单相硅酸盐夹杂;铸铁脱碳钢锻打样品夹杂物与生铁夹杂基本相同,但沿加工方向排列、变形;块炼铁、块炼渗碳钢的夹杂物沿加工方向排列、变形,质地不均匀,主要为大块氧化亚铁-铁橄榄石型硅酸盐共晶夹杂,可能存在氧化亚铁夹杂,夹杂物元素成分铁高硅低,各种元素含量不均匀,特别是磷、钙、锰等元素波动较大,基本不含或含极少量钾、铝、镁;炒钢夹杂物沿加工方向排列、变形,以氧化亚铁-硅酸盐夹杂为主。李延祥指导杨菊、檀剑等对分析的铁器进行初步归类,发现归入炒钢的铁制品中普遍存在含磷非金属夹杂物或磷钙相,提出这些物相可以作为炒钢判定的依据,从而打开了炒钢判定标准研究的新局面。Philippe Dillmann 等对法国中世纪建筑钢材中的精炼制品进行分析,并综合欧洲已知材料,通过对夹杂物中若干元素成分之间多个比值的数理统计分析,来区分欧洲中世纪炒钢、生铁,并以该结果对欧洲同时期其它样品进行验证,多数结果理想,但仍存在同地区样品难区分的现象。

中国炒钢制品出现时间较早,与国外钢铁精炼技术可能存在差异,如使用的矿石、助熔剂等炉料有所不同,脱碳等去除杂质的操作流程也有所不同,因此需根据中国材料的特点对炒钢的判定标准等问题进行综合判定。炉料是影响炉渣成分的主要因素,Philippe Dillmann 等人的分析方法直接采用欧洲地区钢铁制品夹杂物成分比值分析的线性拟合系数等参考标准,是否适用于中国材料,尚存疑问。另外,在古代炒钢原理、炒钢炉渣的判定标准等方面仍有较多空白,从而需要开展更加深入的理论研究。

近年来,我们分析了若干中国古代冶铁遗址(如山东章丘东平陵、河南鲁山望城岗、鲁山黄楝树、登封杨村冶铁遗址)发现的铁器、炉渣和积铁等样品,观察到一些与炒钢有关的现象。本文对山东章丘东平陵故城冶铁遗址发现的高铁炉渣和积铁样品进行深入分析,尝试从生铁、块炼铁、炒钢冶炼过程中的物理化学变化过程,初步解释不同冶炼过程高铁炉渣的形成原理,并对中国古代炒钢制品的判定标准作出补充。

## 二、章丘东平陵遗址炉渣分析

### 1、样品情况

山东章丘东平陵故城冶铁遗址经多次调查及两次主动性发掘工作,遗址年代、考古学背景明确,已基本明确冶铁遗址建设于大范围的夯土台基之上,内部冶炼设施丰富完善,功能分区明确,冶炼活动集中于西汉中期到魏晋时期,存在生铁熔炼与铸造、生铁退火脱碳及炒钢等技术。东平陵炉渣分析过程中,发现6件不同于玻璃态生铁炉渣,均呈

锈疙瘩状,质体比较大,外观呈锈色,表面黏附较多砂石粒与木炭(图一),本文称之为“高铁炉渣”。



图一 东平陵故城冶铁遗址高铁炉渣 14130

本次将该6件高铁炉渣样品分别进行取样,包括4件发掘样品(14048、14059、14196出土于冶铁遗址的西汉中期至魏晋文化层,14130出土于东汉建筑遗址内的窖藏坑)和2件采集于2012年冶炼遗址发掘区东部区域样品(2012ZPs1、2012ZPs6)。同时,于冶炼遗址区调查过程中,发现遗址某区域地表散布较多碗状积铁,约排球大小,表面凹凸不平,宏观质地与高铁炉渣类似,质地比较大,表面呈锈色,孔隙率较大,夹杂有木炭等(图二),本次采样1件,编号14187。



图二 东平陵故城冶铁遗址地表散落的积铁

### 2、高铁炉渣的检测分析

对6件高铁炉渣样品进行取样、镶样、打磨、抛光后,使用3%硝酸酒精溶液浸蚀,于北京大学考古文博学院使用Leica DM4000M型金相显微镜进行金相显微组织观察,于清华大学摩擦学国家重点实验室使用Philip FEI Quanta 200 FEG场发射扫描电子显微镜-EDX能谱仪进行显微结构观察与成分测定,分析条件为加速电压15kV,工作距离11~13mm,激发时间≥60s。

6件高铁炉渣金相组织结构相似,均呈大量浮氏体间分布少量玻璃相,少量球形铁颗粒分布于浮氏体边缘,均为熟铁组织。其中14048、2012ZPs1组织部均匀,总体玻璃相少,存在大面积灰色流体相,局部浮氏体间隙夹杂深色流体相或玻璃相。14048中夹裹的不规则流体状金属铁与灰色流

表一东平陵冶铁遗址高铁炉渣成分 SEM-EDS 分析

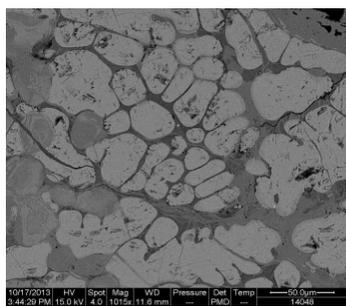
编号	分析部位	扫描方式	成分 wt%								备注	
			Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	FeO	SO <sub>2</sub>		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
14048	浮氏体 + 玻璃相	面扫		1.1		1.5		0.8	96.7			图 3
	磷钙相	点扫				1		34.3	5.8		58.8	
	玻璃相	点扫			5.3	34.1		2.8	52.6		5.2	
14059	浮氏体 + 玻璃相	面扫			2.1	8.2	0.8	2.2	86.7			
	玻璃相	点扫	0.9		6.5	35	2.9	10.6	40.9		3.3	
14130	浮氏体 + 玻璃相	面扫	1	1.2	5			2.2		90.5		
	玻璃相	点扫	0.4	0.7	7.4	33.5	4.4	25.6	26.4	1.5	0.6	
	深色结晶	点扫				70.8		5.7	23.5			
	磷钙相	点扫			1.2	19.9		15.6	43.7		19.5	
14196	浮氏体 + 玻璃相	面扫			3.8	17.4		11.8	64.3		2.9	图 4
	玻璃相	点扫	0.5	0.8	5.6	43.9	2.9	29.3	9.1		8.1	
2012ZP s1	浮氏体 + 玻璃相	面扫				3.2		0.7	96.1			
	浮氏体	点扫							100			
	玻璃相	点扫				39.2		2.7	56.1		2.1	
	磷钙相	点扫				2.5		42.2	14.5	1.5	39.3	
2012ZP s6	浮氏体 + 玻璃相	面扫		1.1	2.3	10.3	0.4	7	78.6		0.4	
	浮氏体	面扫		1.1	0.7				98.2			
	基体	面扫		0.9	5.8	33.9	3	27.9	26.3		2.2	
	钙铁辉石	点扫		1.2		33.9		31.9	31		2	
	玻璃相	点扫			11.3	30	1.4	20.5	34.5		3.4	

体相分界明显，铁样为铁素体组织。14059、2012ZP s6 玻璃相基体中有析出有灰色相。为探究显微观察到的未知物相成分，分别进行分析，高铁炉渣的成分分析结果见表 1，显微组织的背散电子像见图三-图四。其中磷钙相即为磷酸钙 (3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)。

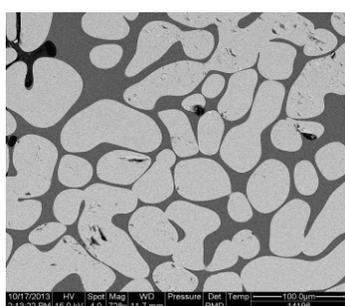
### 3、积铁块的检测分析

积铁块主要由炉渣（后文称“渣样”）及其间聚合成块的金属铁（后文称“铁样”）组成，

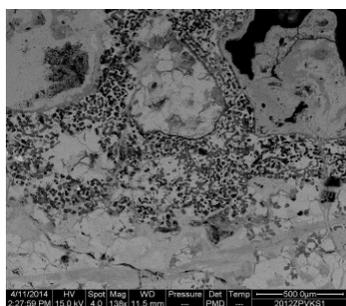
SEM-EDS 分析时将铁样、渣样两个部分分别进行检测分析，分析数据为多次测定的平均结果。成分分析结果见表二-表三，显微组织见图五-图九。14187 为渣铁混合样品，中央为铁样上分布较多细小的球形夹杂与不规则形夹杂物，边缘部分渣铁交错，渣样主要为灰色流体相。



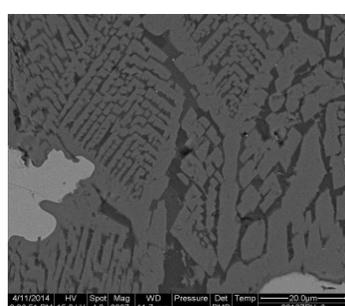
图三 高铁炉渣 14048 背散射电子像



图四 高铁炉渣 14196 背散射电子像



图五 高铁炉渣 2012ZP s1 背散射电子像



图六 高铁炉渣 2012ZP s6 背散射电子像

### 4、炉渣性质的判定

由实验结果可见，东平陵高铁炉渣与积铁显微组织也存在一定的相似，但与登封杨村的积铁样品存在较大差异。

6 件高铁炉渣金相组织结构相似，均呈大量浮氏体间分布少量玻璃相，玻璃相中铁含量较高，不含铁橄榄石，少量球形铁颗粒分布于浮氏体边缘，均为熟铁组织，如图三至图六。多数样品中还观察到浮氏体间隙夹杂有流体态 3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，如 14048、2012ZP s1(图五)。其中 14048、2012ZP s1 玻璃相

表二 东平陵 14187 渣样分析结果

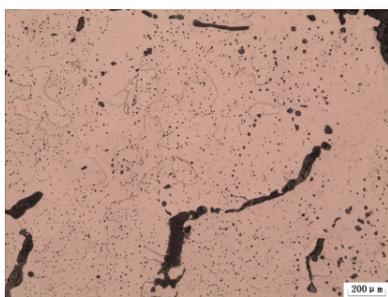
分析部位	扫描方式	成分组成 (wt%)							物相推测结果	备注
		O	Fe	Si	Ca	P	Mg	S		
灰色流体相	点扫	17.2	80.5		2.3				FeO	图六
灰色流体相中的深色流体相	点扫	31.2	62.2		1.5	5.1			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
灰色流体相中的条状结晶	点扫	21.9	76.3	1.9					Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	图七
灰色流体相与条晶	面扫	18	78.5	0.8	1.9		0.8			
深色流体相中的深灰相	点扫	35.6	46.9				17.5		FeO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	图九
深色流体相	点扫	31.5	3.5	2.7	41.3	20.9	0.2		3CaO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
灰色流体中深色相	点扫	39.1	22.9		36.8			1.2		
	点扫	41.8	14.5		43			0.7		
	点扫	22.5	51.6	4.2	20.3		1.4			

极少，存在大面积流体状 FeO (氧化亚铁)，14048 中夹裹的不规则流体状金属铁与流体状 FeO 分解明显，铁样为铁素体组织。除 14048、2012ZP s1 外，其余样品玻璃相基质中钙含量普遍高于 10%，多集中在 20% 以上，且 14059、2012ZP s6 玻璃相基质中析出有钙铁辉石（图六）。

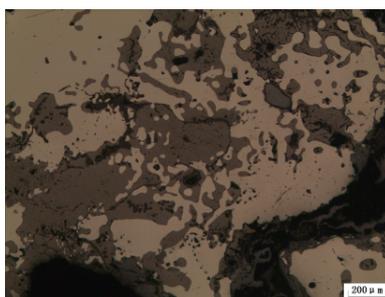
积铁 14187 为渣铁混合物（图七至图一二），铁样部分为铁素体组织（图七），渣样部分主要为 FeO。所取样品大部分为金属铁，铁外侧边缘与不规则流体状 FeO 分界明显，FeO 向金属内部拱入（图八）。流体状 FeO 内分布有流体状 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (三氧化二铁) 或灰色条状 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (四氧化三铁，其中的大晶体可为正方形长方体，或正方形菱型体)，表现为存在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 FeO 内不析出 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，析出 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 FeO 内不包含 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (图九、图一一)。金属铁为铁素体组织间，夹裹有较多流体态 3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 与大量细小的球形夹杂物，流体状 3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 内有少量球形浮

表三 东平陵 14187 铁样内细小球形颗粒夹杂分析结果

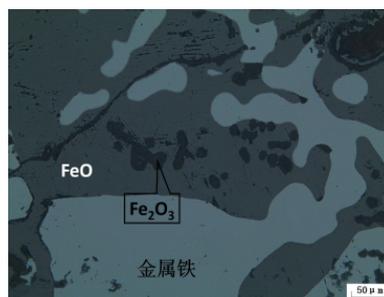
球形夹杂类型	扫描位置	扫描方式	成分组成 (wt%)					备注
			SiO <sub>2</sub>	FeO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
铁橄榄石	铁橄榄石	点扫	7.6	85.3	2.4	1.8	2.9	图 8
	基体	点扫	19.4	68	8	4.6		
铁橄榄石	铁橄榄石	点扫	9.1	82.1	4.1	2.5	2.3	
	基体	点扫	20.3	63.7	10.9	5.2		
铁橄榄石	铁橄榄石	点扫	14.5	75.4	7	3.1		
浮氏体	基体	点扫	8.9	86.6	2.7	1.9		
铁橄榄石+浮氏体	基体	点扫	20.2	71.7	4.1	4		
无结晶相	基体	点扫	22.5	59.3	11.9	6.4		



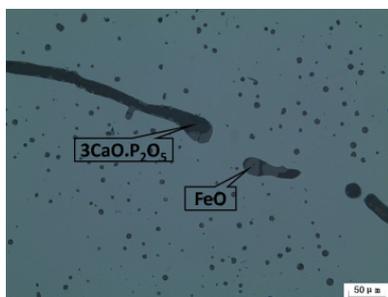
图七 积铁块 14187 浸蚀后金相组织



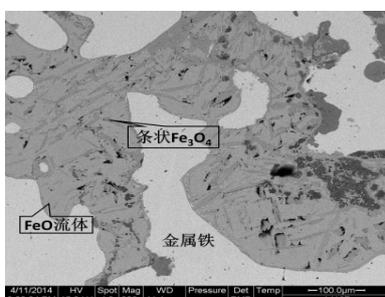
图八 积铁块 14187 未浸蚀显微组织



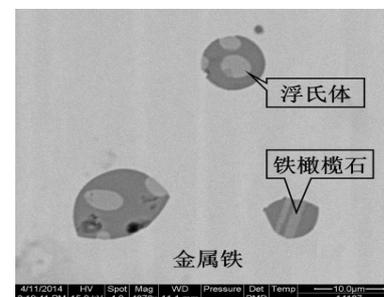
图九 积铁块 14187 未浸蚀金相组织



图一〇 积铁块 14187 未浸蚀金相组织



图一一 积铁块 14187 背散射电子像



图一二 积铁块 14187 背散射电子像

氏体(图一 O)。球形夹杂物中铁含量较高,均含有一定量的锰与磷,而在铁边缘的渣样中未曾发现锰。球形夹杂物存在多种类型,包括玻璃相+铁橄榄石型、玻璃相+浮氏体型、玻璃相+浮氏体+铁橄榄石型、玻璃相型(图一二)。从成分上可看出球形夹杂物中铁橄榄石的析出与颗粒玻璃相中 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{FeO}$ 含量存在一定关系。当无玻璃相时, $\text{FeO}$ 含量较高,主要为流体状 $\text{FeO}$ 夹杂;当玻璃相中 $\text{FeO}$ 高于90%时,夹杂主要为玻璃相+浮氏体型;当 $\text{FeO}$ 在60%~70%之间, $\text{SiO}_2$ 为20%左右时,夹杂主要为玻璃相+铁橄榄石型;当 $\text{FeO}$ 大于70%, $\text{SiO}_2$ 为20%左右时,夹杂主要为玻璃相+浮氏体+铁橄榄石型;当 $\text{FeO}$ 低于60%, $\text{SiO}_2$ 大于20%时,夹杂主要为玻璃相。前人分析的具有类似结构的冶炼炉渣玻璃相中, $\text{FeO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 成分与析出相之间也存在类似的关系,但 $\text{FeO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 具体数值与本文有一定差异,且还会受到其它元素(如钙)的影响,具体情况当进一步统计后再做讨论。球形夹杂物中磷与锰之间也存在一定关系,与磷、锰形成复杂化合物有关。样品中各物相中基本不含硅或硅含量很低,钙含量不均匀。

### 三、从炉渣的分析判定炒钢技术

#### 1、冶炼技术判定

目前,关于古代冶炼技术的判定多依据遗物的检测及考古发掘信息(如炉型结构、设施性质、遗物类型等)的综合分析,其中最直接且应用最多者为金属、炉渣等样品显微组织结构观察与成分测定,并已建立起较完善的判定模式,尤其是对金属器物、常见的玻璃态生铁渣、橄榄石为主要成分的块炼铁炉渣等,但对于非典型炉渣类型的分析较少。本文涉及的7件样品与常见的生铁渣、块炼铁渣有差异,需从物理化学的角度深入探讨。

陈津等模拟了开放式环境下矿石的还原过程,其实验过程展现了铁矿石两步还原的过程,阐明了金属铁析出的规律与形态:温度大于 $900^\circ\text{C}$ 时,铁矿石热碎并直接被炭粉还原为浮氏体分散于渣中;当温度大于 $1000^\circ\text{C}$ 时,浮氏体进一步与 $\text{CO}$ 或含碳金属铁反应,在浮氏体表面生成单质铁,铁的不断聚熔最终呈蠕虫状连晶将渣分割开来<sup>⑩</sup>。因处于开放式环境,还原不彻底,铁中有少量 $\text{FeO}$ 与 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,炉渣中未发现铁橄榄石,与其加入含钙助熔剂、使用小型坩埚以及加热温度均在 $1200^\circ\text{C}$ 以上有关。与此同时,有学者在从热力学、动力学、实验证实的基础上,总结出铁硅系炉渣中的析出相与反应过程中氧化程度之间的关系<sup>⑪</sup>,即当渣体在熔融状态下彻底氧化时,渣中铁仅以 $\text{Fe}^{3+}$ 的形式存在,凝固后玻璃相中析出 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;当氧化不彻底使得熔渣中 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 共存时,析出晶体前铁主要以 $\text{FeO}^{(1+x)}$ 的形式溶于渣中,当 $x=1/3$ 时,平衡状态下缓冷,玻璃相中最终析出磁铁矿,若有剩余 $\text{FeO}$ 且渣中 $\text{SiO}_2$ 充足,玻璃相中还会形成铁橄榄石;当还

原不彻底时,熔渣中 $\text{Fe}^{3+}$ 含量下降, $\text{Fe}^{2+}$ 含量上升,平衡状态下缓冷,玻璃相中析出铁橄榄石、钙铁辉石;若还原彻底, $\text{FeO}$ 进一步还原成单质铁,甚至发生渗碳作用。除氧化还原程度外,炉渣中钙、硅含量也会影响渣中析出相。当钙含量高时,能与 $\text{SiO}_2$ 发生反应,一定程度上削弱 $\text{FeO}$ 与 $\text{SiO}_2$ 的结合能力,抑制铁橄榄石的生成;当硅含量高时,促进铁橄榄石的生成。

上述内容虽与古代冶炼活动有一定差别或仅针对平衡状态下铁硅系炉渣的反应过程,但对本文涉及的样品分析仍有一定的指导作用。本文涉及的6件高铁炉渣、积铁14187与DFYC中,金属铁、浮氏体、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 等物相均为流体状,表明生产过程中炉料呈熔融态或半熔融态。每件样品中铁均以单质铁、 $\text{Fe}^{2+}$ 的形式存在,甚至出现 $\text{Fe}^{3+}$ ,说明样品的冶炼环境为开放式环境,与高炉冶炼不同。积铁14187外侧渣样出现流体状 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、晶体 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,而内部铁样内较少。说明14187对应的冶炼活动在停止鼓风且作为燃料与还原剂的木炭燃尽后,仍与氧化剂接触频繁。渣样中未能析出铁橄榄石与炉料钙含量较高、含硅玻璃相极少有关。

中国古代开放式环境下冶铁技术有炒钢、精炼、锻造等。炒钢与钢铁精炼目的主要在于生铁的脱碳,其初始炉料为生铁、燃料、助熔剂、铁矿石等。有学者在研究铜矿冶炼过程中指出气态氧化剂(主要指 $\text{O}_2$ )的氧化效率远低于固态氧化剂,并提出冶炼过程中多会加入铁矿石为氧化剂的可能<sup>⑫</sup>。

锻造过程中加入的砂子、粘土等材料会影响铁制品夹杂物中硅的含量<sup>⑬</sup>。本次分析样品皆未有成型的痕迹,基本可排除锻造产物的可能。东平陵高铁炉渣、积铁样品中均有发现流体状 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 。由氧势图可知,还原气氛下,磷在 $800^\circ\text{C}$ 以上可被还原为气态单质,仅在碱性氧化物存在的情况下,与之生成高温稳定的复杂化合物,并淬冷才得以保存,上世纪末工业上多用此法制备磷酸钙。笔者在分析我国古代钢铁冶炼过程中的磷时,详细地讨论了磷在炉料、炉渣、炉渣中的铁颗粒、铁水、铁器中的存在形式、转化、转移方式等<sup>⑭</sup>,可概括为:在生铁冶炼时,高温下低熔点物相率先熔融进入炉渣,若炉渣中钙含量高,炉料中的磷多与钙形成高温稳定的复杂化合物进入炉渣中,炉渣冷却过程中再次分解,部分进入炉渣中的铁颗粒中,部分挥发,是故生铁炉渣中不含或含有极少量的磷;若炉料钙含量低(能与磷化合的成分低),磷多被还原为单质,均匀进入铁水中,并伴随铁器后期加工。块炼铁冶炼过程中未加入助熔剂,炉料中能与磷发生高温化合的元素(如钙、锰等)多来自于脉石,含量少,高温熔融进入炉渣后,仅能吸收少量的磷,并均匀分布于分布于渣中,充斥在熔融浮氏体间隙。当浮氏体被还原为单质铁时,磷也能被还原,并与铁形成固溶体进入铁中并伴随后期加工,剩于磷在炉渣冷却析晶过程中仍保留于玻璃

相中是故块炼铁炉渣中检测不到磷或含有少量磷,也未有 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 的发现。由此可见, $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 于块炼铁产物中出现的可能性小,即东平陵冶铁遗址6件高铁炉渣、1件积铁为炒钢或精炼产物的可能性大。

古代钢铁冶炼过程中,磷的来源主要为炉料。唐宋以前,中国钢铁冶炼多使用木炭为燃料,基本不含磷,炉衬中也鲜有磷的存在。磷主要来源于铁矿石、助熔剂、铁器等。铁矿石中的磷主要以磷灰石的形式存在,其主要成分为磷钙化合物,熔融过程中易进入炉渣中,从而难以保存相对独立存在的 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 。炉料中的钙一般主要来源于助熔剂、铁矿石等,遗址高铁炉渣、积铁的测定中除14048、14130、2012ZP s1、14187发现 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 外,其余3件高铁炉渣玻璃相基体中钙含量均高于10%,且遗址生铁冶炼过程中使用了高钙助熔剂,推测本文分析的高铁炉渣、积铁中钙来源于助熔剂的可能性大。

含钙助熔剂中磷主要以化合物的形式存在,助熔剂熔融过程中,该化合物熔融并与钙为主的碱性氧化物化合,均匀溶于低熔点玻璃相中。当低熔点玻璃相较少时, $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 才有可能被熔融 $\text{FeO}$ 、浮氏体将隔离或因搅拌进入金属铁(非生铁)内部,冷却过程中, $\text{FeO}$ 、浮氏体、金属铁率先凝固, $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 不能分解而保留。铁器中磷主要以磷共晶、磷铁固溶体的形式存在。精炼、炒钢过程中,高温状态下,铁矿石作为氧化剂率先被还原为浮氏体,浮氏体与生铁进一步生成 $\alpha\text{-Fe}$ 。温度超过 $900^\circ\text{C}$ 时,铁器中磷共晶分解生成单质磷,单质磷在熔融 $\alpha\text{-Fe}$ 中溶解度较高, $1100^\circ\text{C}$ 达到最高值。当外部氧化剂进入到熔融 $\alpha\text{-Fe}$ 内部氧化单质磷,并及时与混入的 $\text{CaO}$ 生成高温化合物,随着 $\alpha\text{-Fe}$ 聚合、凝固, $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 保存在金属铁内部。外部氧化剂进入炉料内部的方式主要有两种,一种为通过炉渣层扩散渗入,一种为炉料搅拌时混入。当炉料中不同价态铁之间的转化未达平衡态时,氧进入炉料内部较为困难。由氧势图可知,磷不能被 $\text{FeO}$ 氧化,若磷被氧化,单质铁一定被氧化。因此,当确定磷来自于铁器后,金属铁内部出现 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ ,为搅拌引入 $\text{CaO}$ 、氧气而生成的可能性大。

综上所述,不论东平陵样品中磷来自于铁器或助熔剂,积铁14187铁样内部出现 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ ,磷钙化合物内部存在少量球形浮氏体,由此推测为搅拌炒钢产物的可能性大,6件高铁炉渣为精炼或炒钢的产物。由此可见,金属铁(非生铁)内部出现 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 可确定样品为炒钢的产物,炉渣中出现 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 可确定样品为精炼或炒钢的产物。

## 2、从高铁炉渣与积铁夹杂物看炒钢制品

钢铁制品的夹杂物与冶炼过程炉渣、后期加工添加物、铁器原有夹杂物等有密切关系,其中炉渣可能混入铁器并伴随后期加工形成夹杂物,锻造过程的添加物也会影响铁器中炉渣的组成成分,铁器原有夹杂物可能会在炒炼过程

中发生一些化学变化并继续留在铁器内部。生铁冶炼过程中,渣铁分离度高,炉渣多为非金属玻璃相,这与铸铁及铸铁退火产品观察到的结果相符。块炼铁冶炼过程还原气氛不佳,还原效率低,渣铁分离度不高,炉渣中残留大量铁,导致冶炼初产品往往为渣铁混合物,即使后期锻打排渣也难以排尽,使得铁制品中仍存在较多夹杂物,且目前观察到的常规块炼铁制品夹杂物同炉渣相似度高。

由东平陵6件高铁炉渣、积铁14187、登封杨村积铁DFYC的分析可基本模拟出炒钢的基本过程、物理化学变化及停止加热鼓风后的析出相的变化等。炒炼开始,燃料充足,温度不断上升,低熔点相率先熔融形成炉渣并粘裹炉料。此阶段,炉料中含磷化合物熔融。若炉料加入含钙助熔剂,含磷化合物与之反应生成高温稳定化合物,均匀熔于炉渣中,仅在局部玻璃相较少的区域形成被隔离的 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ ;若炉料加入与磷不能反应的助熔剂(如含硅助熔剂),含磷化合物大部分在矿石还原的过程中也被还原而损失,仅少数进入炉渣,不会出现 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 。期间,矿石热碎熔融并被还原为流体态 $\text{FeO}$ 混入炉渣中,因渣样流动性好,能较好包裹生铁,熔融 $\text{FeO}$ 与之接触后发生反应生成高温 $\alpha\text{-Fe}$ ,随反应进行, $\alpha\text{-Fe}$ 不断聚合。生铁反应过程中,铁中的磷共晶在 $900^\circ\text{C}$ 以上时发生碎裂,分解生成单质磷,单质磷在 $\alpha\text{-Fe}$ 中溶解度较高,且高温下不被 $\text{FeO}$ 氧化,因此得以暂时性保存。若加入含钙助熔剂,炉料搅拌时,低熔点含磷相形成的 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 可能被引入 $\alpha\text{-Fe}$ 内部,并伴随 $\alpha\text{-Fe}$ 的聚合、凝固而得以保留。氧气、含钙助熔剂也被引入 $\alpha\text{-Fe}$ 内部,溶解于熔融 $\alpha\text{-Fe}$ 内的磷被氧化,并及时与含钙助熔剂发生化合,并伴随 $\alpha\text{-Fe}$ 的聚合、凝固而得以保留,期间氧气引入时也会与 $\alpha\text{-Fe}$ 发生反应生成一定量的 $\text{FeO}$ ,最终以浮氏体的形式残留在 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 内。若加入含硅助熔剂,渣中 $\text{Si}$ 含量较高,炉料粘度高,燃料充足的情况下炉渣包裹住炉料可防止外部氧气进入内部进一步氧化,促进固态氧化剂与生铁反应。但该过程难于形成 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ ,对于加入含硅助熔剂的炒炼过程需从其它角度再作判断。

在确定积铁块14187为炒钢产物的基础上,可推测出加入含钙助熔剂的炒钢制品中除由生铁引入的单相硅酸盐夹杂外,还可能存在 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}$ 、 $\text{FeO}+\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ +浮氏体、小颗粒球形夹杂(玻璃相+橄榄石、玻璃相+浮氏体+橄榄石、玻璃相+浮氏体)等夹杂物,其中 $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}$ 、 $\text{FeO}+\text{Fe}_3\text{O}_4$ 多集中在铁样外部,在后期锻打成型的易损失,为保存于铁样内部的 $\text{FeO}$ 、 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ +浮氏体、小颗粒球形夹杂(玻璃相+橄榄石、玻璃相+浮氏体+橄榄石、玻璃相+浮氏体)等能有效地进入铁制品内。

其中,小颗粒球形夹杂内硅含量较14187渣样高,且均含有锰。在东平陵矿石、6件炉渣、14187外部渣样内均未发现锰。若夹杂来自于炒炼,为搅拌进入铁样内部。若来自于

生铁,则在一定程度上验证与说明了炒炼过程中外部氧气进入铁样内部并氧化 $\alpha$ -Fe的可能。生铁中夹杂主要以单相硅酸盐为主,但14187中球形夹杂种类繁多,铁被氧化后较多铁进入夹杂物中,有的以FeO形式存在,有的进入单相硅酸盐夹杂内。因铁、硅等元素含量不同,最终析出不同铁橄榄石或浮氏体。因此,推测炒钢制品中出现生铁引入的硅酸盐夹杂的可能性较小,且锻造过程中,也会有意添加一些材料以便于锻造,其中SiO<sub>2</sub>的加入会影响铁样内部夹杂的主成分组成,导致夹杂内析出相可能会发生变化。

由14187铁样内夹杂来看,由炒炼过程引入,在后期锻打加工过程中不发生相变化的有FeO、3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等。因此,铁制品(非生铁)中发现流体状3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,基本可判定为炒钢制品。

#### 四、结论

本文通过6件高铁炉渣和1件积铁样品的分析,了解到东平陵冶铁遗址除生铁冶炼技术外,还存在炒钢技术,且炒钢过程中有意加入含钙助熔剂。

在研究古代钢铁冶炼技术时,需综合判断冶炼气氛、冶炼环境、炉料组成、加热与停止加热过程中的物理化学反应、炉渣物相与显微组织结构等情况,来讨论遗物对应的冶炼技术。其中判断反应环境时主要参考炉渣中含铁析出相;判断冶炼生产过程时需综合考虑生产的初始炉料、物料转化过程及引起的相关结果。对于炉渣或钢铁制品夹杂物中析出浮氏体或铁橄榄石的现象,主要取决于铁、硅、钙等元素含量、冷却环境与速度等。在显微组织为玻璃相上分布有浮氏体的炉渣中,浮氏体间出现3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>时,可确定该炉渣为精炼或炒钢的产物。在此基础上,区分炒钢与精炼在于炉渣中金属铁内部是否存在磷钙化合物。若炉渣内金属铁内部或钢铁制品中发现磷钙复杂化合物时,基本确定为炒钢的产物。

本文未涉及到加入非含钙助熔剂的炒钢过程,未讨论炉渣或铁器中未发现3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的情况。在研究古代钢铁冶炼技术遇到该类情况时,需综合反应气氛、反应环境、初始炉料、冶炼状态、样品含铁析出相、玻璃相成分、与金属铁显微形貌等具体因素进一步讨论。

注释:

\* 本文得到国家自然科学基金(No.51074010)和国家文物局“文物保护科技优秀青年研究计划(No.2014226)”的资助。

河南省文化局文物工作队:《巩县铁生沟》,文物出版社,1962年。

黄全胜:《广西贵港地区古代冶铁遗址调查与炉渣研究》,漓江出版社,2013年。

泰利柯特著,华觉明译:《世界冶金发展史》,科学技术文献出

版社,1985年;E. Tholander. Microstructure examination of slags as an instrument of identification of ancient ironmaking process. Archaeometallurgy of iron: Results Achieved 1967~1987. R. Pleinered. Prague. 1989, 35~42. A.Selskiene, Examination of smelting and smithing slags formed in bloomery ironmaking process. CHEMJJA. 2007. 18 (2): 22~28. P. Dillmann, D. Arribet-deroin, E. Vega, P. Benoit. Early modern cast iron and iron at Glinet, Proceedings of the Norberg Conference “Norberg-Nora, 700 years of iron Production”. Norberg. 2003.

秦臻:《舞钢、西平地区战国秦汉时期冶铁遗址研究——从微观到宏观》,北京大学硕士学位论文,2011年。

陈武:《辽代两处冶铁遗址炉渣研究》,北京科技大学硕士学位论文,2008年。

陈建立、韩汝玢:《汉晋中原及北方地区钢铁技术研究》,北京大学出版社,2007年。

杨菊、李延祥、赵福生等:《北京昌平马刨泉长城戍所遗址出土铁器的实验研究——兼论超纲工艺的一种判据》,《中国科技史杂志》2014年第2期。

檀剑:《黑龙江省凤林古城出土铁器研究》,北京科技大学硕士学位论文,2014年。

Philippe Dillmann, Maxime L'Heritier. Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes. Journal of Archaeological Science, 2007, 34, 1810~1823.

张周瑜:《山东章丘东平陵故城冶铁遗址冶金考古研究》,北京大学硕士学位论文,2014年。

①陈津、刘浏、曾加庆等:《微波加热含碳铁矿粉还原矿相结构研究》,《电子显微学报》2005年第2期。

②R. P. Goel, H. H. Kellogg, J. Iarrain. Mathematical description of the thermodynamic properties of the Systems Fe-O and Fe-O-SiO<sub>2</sub>. Metallurgical Transactions B, 1980, 11: 107~117. H. Keller, K. Schwerdtfeger, H. Petrih. Tracer diffusivity of O18 in CaO-SiO<sub>2</sub> melt at 1600°C. Metallurgical and materials transaction B, 1982, 13, 237~240. 张林楠:《铜渣中价值组分的选择性析出研究》,东北大学博士学位论文,2005年。

③E. Burger, D. Bourgarit, A. Wattiaux, M. Fialin. The reconstruction of the first copper-smelting processes in Europe during the 4th and the 3rd millennium BC: where does the oxygen come from?. Applied Physics A, Materials Science and Processing, 2010, 100, 713~724.

④Philippe Dillmann, Maxime L'Heritier. Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes. Journal of Archaeological Science, 2007, 34, 1810~1823.

⑤陈建立、张周瑜:《浅析中国古代钢铁冶炼中的磷》,待刊。