



浅析中国古代生铁冶炼中的磷*

◆ 张周瑜 (北京科技大学科学技术史与文化遗产研究院)

◆ 陈建立 (北京大学考古文博学院)

◆ 潜伟 (北京科技大学科学技术史与文化遗产研究院)

摘要:磷在钢铁制品中的化合形式复杂多样,贯穿整个钢铁冶炼流程,影响钢铁制品的使用性能。目前其在钢铁制品中磷的化合物的形成机理研究尚显薄弱,且存在较多疑问,如在冶炼过程中的转移与变形尚不明确等问题。本文通过分析山东章丘东平陵、河南鲁山望城岗和黄棘树三处冶铁遗址的炉渣和积铁样品,探讨各遗址存在的冶炼技术,并对古代生铁、块炼铁、炒钢冶炼过程与不同遗物中金属铁的浮凸组织、磷共晶组织的形成机理及磷的转移过程进行较为深入的分析。该研究深化了磷在冶炼过程中作用的认识,并为判断古代冶铁操作提供参考。

关键词:磷;冶铁;磷共晶

Abstract: The chemical combination forms of phosphorus in iron and steel products are complex and diversified throughout the whole iron and steel smelting process, which affect their performance. However, research on the formation mechanism of phosphorus compounds in iron and steel products is still weak, leaving many questions including their reformation and deformation during process. This paper analysed slag and salamander samples from three iron smelting sites, Dongpingling (Zhangqiu, Shandong), Wangchenggang and Huanglianshu (Lushan, Henan) to discuss their smelting technologies. We tried to explain and articulate the formation, deformation and reformation of phosphorus, steadite, phosphide and phosphate in different stages of iron making processes, such as cast iron, bloomery iron and puddling steel. This reseach would deepen the understanding of phosphorus in smelting process and give a reference for distinguishing the operation of the ancient iron smelting process.

Key Words: Phosphorus; Iron Smelting; Steadite

一、引言

钢铁冶炼中,磷的引入往往会改变钢铁制品的物理性能。在古代铁器样品中,也经常可观察到磷等微量元素引起的浮凸组织。铁制品中的浮凸组织主要是由于微量元素偏聚(如砷、磷等)引起的组织不均匀,在浸蚀液的作用下呈现出凹凸不平的浮雕现象。

20世纪早期,R.Hadfield^①与J.E.Stead^②相继于古代块炼铁中发现浮凸组织。随后,众多学者在块炼铁及锻造铁制品浮凸组织成分、显微组织结构、铁器物理性能的改变^③以及新的浸蚀剂研发^④等方面开展了较多研究。A.Vizcaino^⑤、Robert B.Gordon^⑥等分别发

现块炼铁、锻打铁制品中的浮凸组织和带状组织是由磷的偏聚造成,且磷的存在造成了铁器局部显微硬度变化。Alain E.Kaloyeros等发现铁素体中磷主要偏聚于晶界^⑦。J.Piaskowski通过实验指出块炼铁过程的炉渣、铁器、矿石中磷元素含量存在一定的关系,也许能进行产源分析^⑧。

中国早在20世纪70年代末发现汉代铁镞中存在浮凸组织^⑨,随后发现存在这种现象的铁器可持续到明代。这表明,中国古代铁制品尤其是熟铁或含碳量较低的铁碳合金中,浮凸组织是普遍存在的。王可^⑩、陈建立^⑪等通过显微组织形貌、成分、显微硬度等多项分析,发现基体为铁素体的铁器中,浮凸组织主要由磷含量高于0.4%与低于0.4%的两种铁素体组成,

* 本文是国家社会科学基金一般项目《东北亚古代铁器传播的技术观察》(16BKG022)和重大项目《先秦时期中原与边疆地区冶金手工业考古资料整理与研究》(17ZDA219)的阶段性研究成果。

形成原因主要是含磷铁制品在 1000℃左右锻造时,铁素体分解为含磷低的奥氏体和含磷较高的铁素体,并在冷却过程中,奥氏体转变成含磷低的铁素体。由于磷在固相铁素体中难通过元素扩散达到均匀化,所以形成两种磷含量的铁素体,生成浮凸组织;并且这类浮凸组织的形成与铁器和夹杂物中磷含量、夹杂物的酸碱性、炉渣酸碱度、矿石中磷含量、冶炼条件与过程、温度及冷却速度等多方面有关。

除含碳量较低的铁制品外,生铁冶炼过程中,铸铁制品也会引入磷,发生磷偏析,并以磷共晶的形式出现。李德珊等经试验证明在含碳量为 3.0~4.3%铸铁中,磷含量大于 0.03%时,由于磷强烈的正偏析,已能够生成磷共晶^⑫。目前,经鉴定的碳含量在 1.71%~4.53%之间的中国古代生铁制品,磷含量一般在 0.1%~0.8%之间^⑬,如河南南阳瓦房庄汉代冶铁遗址出土的用来铸造铁釜浇口为含磷 0.7%的灰口铁,巩县铁生沟‘河三’冶铁遗址出土铁器含磷在 0.15%~0.49%之间。可见,古代铸铁材料中,大多含有一定量的磷,且存在磷共晶组织,但因组织形态难于观察,对古代铸铁材料的磷共晶方面鲜有提及,仅限于成分测定。

国内关于铸铁磷共晶的相关研究,主要集中在现代铸铁材料中磷共晶的存在形式、金相组织、二元磷共晶的析出方式、磷共晶对铸铁性能影响、铸铁中磷共晶的控制以及铸铁性能优化^⑭等方面。目前,学界对于磷共晶的种类仍存在些许疑问,但可将磷共晶大致分为三类:二元磷共晶、三元磷共晶、磷共晶复合物等。一般情况下,铁制品经 3%硝酸酒精溶液浸蚀后,二元磷共晶呈现出 Fe_3P 基体上分布点状奥氏体分解物的形态,即点状铁素体或鱼骨状珠光体。三元磷共晶分为两类,当铁冷却速度快或石墨化能力弱时,形成 Fe_3P 、 Fe_3C 、奥氏体分解物的三元磷共晶,又称斯氏体(Steadite);冷却速度慢或铸铁石墨化能力强时,形成 Fe_3P 、石墨、奥氏体分解物的三元稳定磷共晶^⑮,也有学者将其归为复合磷共晶。柳百成研究含碳量 3%以上的灰铸铁中磷偏析时,发现除一般的磷共晶外,铸铁中还存在着由 $Fe-P-Mn$ 或 $Fe-P-Mo$ 等一种或多种形式组成的复杂化合物,并将其归入磷共晶复合物,形成这类复杂化合物的原因,可能与铸件壁厚、冷却速度及磷、锰、钼等合金元素的含量有关^⑯。此外,有学者经实验指出三元磷共晶中的磷化物为 Fe_2P ,二元磷共晶中的磷化物为 Fe_3P ^⑰,但缺乏进一步的论证。

综上所述,磷在铁制品中的化合形式复杂多样,贯穿整个钢铁冶炼活动,影响钢铁制品性能。但目前其在铁制品中的化合物形成机理研究尚显薄弱,且

存在较多疑问,如在钢铁冶炼过程中的转移与变形尚不明确等问题。

我们在分析若干古代冶铁遗址(如山东章丘东平陵、河南鲁山望城岗、鲁山黄楝树冶铁遗址)炉渣和积铁样品时,发现了一些与磷相关的现象。本文在介绍各遗址出土生铁炉渣样品分析结果的同时,探讨各遗址存在的冶炼技术,并对生铁、块炼铁、炒钢冶炼过程与不同遗物中金属铁的浮凸组织、磷共晶组织的形成机理及磷的转移过程进行较为深入的分析,以深化磷在冶炼过程中作用的认识,以期对古代冶铁操作判断提供参考。

二、遗址及取样情况

本文涉及多处古代冶铁遗址,包括山东省章丘市东平陵故城、河南省鲁山县望城岗、黄楝树和登封杨村四处。这些遗址冶炼活动的年代范围、冶炼性质基本明确,为进一步的对比工作提供了较丰富、明确的讨论条件。

山东东平陵故城冶铁遗址规模宏大,遗址建设于大范围的夯土台基之上,内部功能分区明确,冶炼活动集中于西汉中期到魏晋时期。经多次调查及主动性发掘工作,遗址内已发现炉基、窑、储泥池、水井等众多冶炼相关的遗迹单位,获取遗物丰富。笔者对遗址内出土铁器、炉渣的金相学研究结果显示,遗址冶炼技术主要为生铁铸造及利用生铁退火脱碳制钢,并可能存在炒钢工艺^⑱。

河南鲁山县为中国古代冶炼遗址集中分布带。2000年,河南省文物考古研究所对望城岗汉代冶铁遗址进行了抢救性发掘,发现汉代大型椭圆形冶铁高炉炉基及相关的其它冶炼设施,获得以铸造铁农具的泥模范为主的大批遗物^⑲。陈建立等人对鲁山地区望城岗、黄楝树、西马楼等冶铁遗址进行了多次调查工作,采集的冶金遗物分析结果显示:望城岗遗址系集利用高炉进行生铁冶炼、铸造、脱碳制钢为一体的大规模冶炼遗址;木炭和铁器的碳十四测年结果显示:望城岗遗址的冶炼活动可能自西汉持续至宋代;黄楝树遗址为战国-汉代;西马楼遗址为宋代^⑳。

本次的分析样品共 52 件,包括东平陵遗址炉渣 37 件,积铁 2 件;黄楝树遗址采集炉渣 6 件,望城岗遗址采集炉渣 6 件,积铁 1 件。通过对炉渣质体比、宏观形貌等因素的初步观察,可将该 49 件炉渣样品初步分为两类:一类玻璃化程度高,外观呈绿色、黑色,夹裹有球形气泡;一类质体比大,外观称锈色,表面黏附较多砂石粒与木炭。积铁样品取样情况及描

表一 积铁取样情况

遗址	编号	采样	样品描述
山东章丘东平陵故城	14049	2012ZPVT9378③a 西北	体质比大,表面呈锈色,无规则形态,拳头大小。
	14124	2012ZPVT9478③a	底部呈圆锅底状,保留炉底弧状;上表面平整,向内凹陷。体质比不大,夹裹少量木炭,为渣铁混合物。
河南鲁山望城岗	45230	采集	体质比大,呈不规则形,表面呈锈色,包裹少量炉渣。



图一 东平陵故城冶铁遗址玻璃态炉渣 14003



图二 东平陵故城冶铁遗址积铁 14124 正面

述如表一。

检测方法包括金相显微组织观察、扫描电镜能谱分析。金相显微组织观察完成于北京大学考古文博学院冶金考古实验室,使用仪器为 Leica DM4000M 型金相显微镜,使用浸蚀剂为 3%硝酸酒精溶液。扫描电镜能谱分析完成于清华大学摩擦学国家重点实验室,使用仪器为 Philip FEI Quanta 200 FEG 场发射扫描电子显微镜-能谱仪,分析条件设定为加速电压 15kV,工作距离 11~13mm,激发时间 ≥ 60s。

三、实验分析结果

1、炉渣分析结果

经检测,49 件炉渣均玻璃态,具有类似的显微组织结构,大多数样品质地均匀,无结晶析出,铁含量相对较低,硅钙含量相对较高,包含较多球形铁颗粒,炉渣成分分析具体数据见表二。

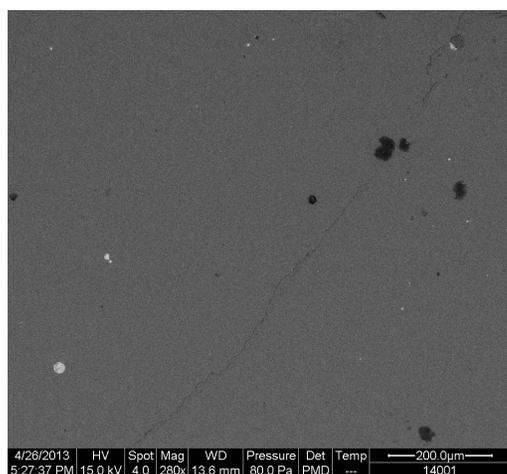
2、铁颗粒分析结果

表二 各遗址硅钙系炉渣成分 SEM-EDS 分析

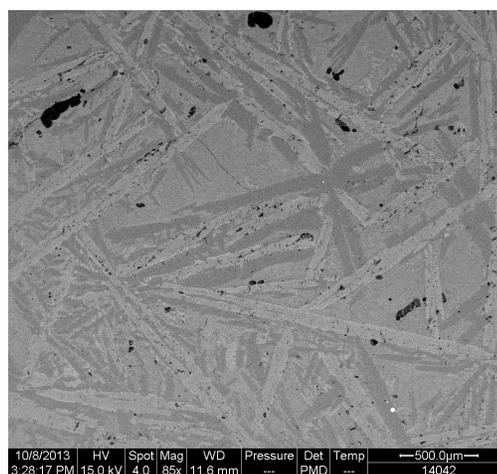
(因硅钙系炉渣质地均匀,表中数据为三次以上面扫数据的平均值)

遗址	编号	成分 wt%								备注	
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO		Mn
	14001	0.7	2.8	12.5	55.3	3.7	25.0				图三
	14002	0.6	2.7	12.2	54.7	3.2	24.1		2.5		图四
	14003		3.8	8.9	49.5	1.9	36.1				
	14005	1.0	3.0	11.8	54.9	3.3	25.9				
	14006	0.8	3.7	10.7	52.6	2.8	29.4				
	14008	2.6		11.7	49.9	2.3	33.5				
	14011		2.8	12.7	58.2	3.7	18.1		4.5		
	14012	0.4	3.0	9.9	49.3	1.8	35.6				
	14019	0.8	3.0	12.4	54.5	3.4	26.2				
	14020		3.0	11.5	51.3	1.8	32.4				
	14021	0.9	3.5	10.9	55.9	3.5	25.4				
	14023	0.8	3.9	10.1	51.2	2.2	31.8				
	14027	0.6	2.9	10.1	49.1	2.3	35.1				
	14029		2.9	11.4	50.7	2.9	32.1				

山东章丘东平 陵故城	14030	1.5	3.5	13.4	60.0	4.0	17.6				
	14032	0.6	1.9	7.4	55.4	1.9	32.9				
	14034	0.6	4.5	10.5	51.3	3.7	29.4				
	14035	0.7	2.8	13.2	56.4	3.7	23.2				
	14036	0.6	3.1	12.3	54.2	2.7	27.0				
	14040	0.5	6.0	11.5	52.8	3.0	26.0		0.3		
	14042	0.5	4.3	9.5	45.4	1.2	39.1				
	14043	0.5	2.6	10.5	45.2		41.2				
	14054	0.9	3.7	10.8	55.8	3.0	25.6		0.2		
	14055	1.3	6.3	20.6	47.9	5.1	19.1				
	14062	3.1	10.3	54.3		32.3					
	14064	0.5	3.7	11.0	49.8	2.2	32.9				
	14069		3.1	12.2	48.1	1.2	35.4				
	14069	0.3	2.8	11.7	48.6	1.1	35.5				
	14072	0.5	3.8	9.5	50.7	1.6	33.8				
	14075		4.9	8.7	47.9	1.9	36.6				
	14189	0.5	4.7	13.3	47.6	1.4	32.5				
	14190	0.7	3.5	9.5	50.4	3.3	32.6				
	14191	0.4	3.6	10.7	50.1	2.3	33				
	14192	0.8	3.6	11.8	55.0	3.4	25.6				
14193	0.3	3.4	11.7	51.7	2.8	30.1					
14194	0.8	5.4	10.1	53.4	3.8	26.4					
14195	0.6	2.3	12.4	58.9	3.2	18.3		4.4			
河南鲁山望城 岗	45127		1.8	17.7	56.3	3.3	9.1	1.7	3.8	6.3	
	45128	0.4	2.0	17.0	54.6	3.0	9.0	1.2	7.4	5.4	
	45141	0.5	1.6	16.7	56.6	3.6	9.0	0.6	8.4	3.0	
	45150	0.4	1.6	18.4	55.5	3.4	8.1		5.8	6.9	
	45182	0.4	1.6	19.5	58.7	4.5	4.9	0.9	3.3	6.0	
	45186	0.4	1.6	20.9	47.4	6.8	12.0	1.7	9.3		
鲁山黄楝树	45283	0.7	1.8	21.1	51.9	5.7	13.8	1.0	4.1		
	45295	0.9	2.2	16.4	55.2	4.3	15.7	1.1	4.2		
	45302	0.8	2.0	21.4	52.5	5.4	13.4	1.4	3.2		
	45309	1.0	2.0	20.4	52.6	5.6	14.0	1.2	3.2		
	45311	0.5	2.4	24.0	51.3	6.4	15.5				
	45355	0.4	1.8	16.2	52.3	2.9	8.2	1.1	10.9	5.5	



图三 炉渣 14001 背散射电子像



图四 炉渣 14042 背散射电子像

如前所述,炉渣中存在较多球形铁颗粒,多数铁颗粒的显微组织结构有别于一般的铁碳合金。为探究原因,对本次分析的硅钙系炉渣中多个铁颗粒成分进行统计,见表三。

3、积铁分析结果

东平陵积铁样品 14049 未发现炉渣部分,取其包裹的金属部分制样,经金相观察结果显示:样品含碳不均匀,且存在明显的分区边界,呈泡状分区,部分

表三 硅钙系炉渣中铁颗粒成分 SEM-EDS 分析

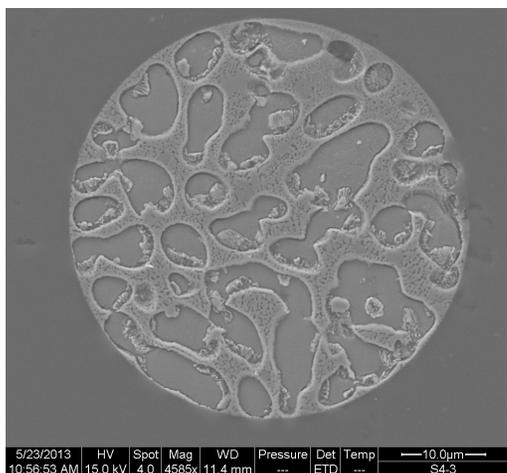
遗址	编号	铁颗粒形态	扫描位置	扫描方式	成分 wt%		
					Fe	P	S
山东章丘东平陵故城	14003	球形	灰口铁	面扫	100.0		
	14005	球形	铁素体	面扫	98.4	1.6	
		球形	铁素体	面扫	98.7	1.3	
	14011	球形	磷共晶	点扫	86.5	13.5	
				点扫	87.8	12.2	
			铁素体	点扫	97.6	2.4	
			珠光体	点扫	95.1	4.9	
		球形	磷共晶	点扫	84.1	15.9	
			铁素体	点扫	97.8	2.2	
		球形	磷共晶	点扫	85.4	14.6	
				点扫	86.0	14.0	
			珠光体	点扫	91.3	8.7	
			点扫	93.5	6.5		
	铁素体	点扫	97.5	2.5			
	14022	球形	铁素体	点扫	98.8	1.2	
		球形	铁素体	点扫	99.2	0.8	
		球形	铁素体	面扫	98.8	1.2	
			磷共晶	点扫	85.6	14.4	
		大块不规则形	白口铁	面扫	100		
		球形	磷共晶	点扫	84.3	15.7	
			铁素体	点扫	99.0	1.0	
			夹杂	点扫	80.0	10.8	9.2
		球形	磷共晶	点扫	84.1	15.9	
				点扫	84.0	16.0	
	点扫			84.3	15.7		
	铁素体	点扫	98.7	1.3			
	14023	球形	铁素体	点扫	98.6	1.4	
		球形	珠光体	点扫	99.7	0.3	
	14032	球形	铁素体	点扫	99.2	0.8	
		球形	磷共晶	面扫	87.0	13.0	
铁素体			点扫	97.8	2.2		
14034	球形	珠光体	面扫	93.2	6.8		
		磷共晶	点扫	87.0	13.0		
		铁素体	点扫	97.8	2.3		
14040	球形	珠光体	点扫	93.2	6.8		
		磷共晶	点扫	86.0	14.0		
		磷共晶	点扫	86.4	13.6		
	不规则球形	铁素体	点扫	97.2	2.8		
		夹杂	点扫	68.7		31.3	
	点扫	62.4		37.6			
不规则球形	磷共晶	点扫	87.9	12.1			

山东章丘东平陵故城	14040	不规则球形		面扫	86.8	13.2	
				面扫	87.2	12.8	
			铁素体	点扫	97.8	2.2	
			珠光体	点扫	96.0	4.0	
				面扫	95.0	5.0	
			边缘夹杂	点扫	66.0		34.0
				点扫	63.2		36.8
			夹杂	点扫	68.5	3.1	28.4
	点扫	64.7		2.0	33.3		
	14043	球形	铁素体	点扫	98.0	2.0	
	14055	球形	铁素体	点扫	97.5	2.5	
	14061	球形	铁素体	点扫	100.0		
		球形	铁素体	点扫	100.0		
	14062	球形	磷共晶	点扫	82.7	17.3	
	14069	球形	磷共晶	点扫	86.3	13.7	
	14190	球形	铁素体	点扫	98.6	1.4	
		球形	铁素体	点扫	99	1.0	
		球形	铁素体	点扫	99.4	0.6	
	14195	球形	铁素体	点扫	98.6	1.4	
		球形	铁素体	点扫	99.0	1.0	
球形		铁素体	点扫	99.4	0.6		
河南鲁山望城岗	45127	球形	铁素体	点扫	98.9	1.1	
	45128	球形	铁素体	点扫	99.5	0.5	
	45141	球形	铁素体	点扫	100.0		
	45150	球形	铁素体	面扫	99.0	1.0	
		球形	铁素体	点扫	98.3	1.7	
	45182	球形	铁素体	点扫	99.5	0.5	
		球形	铁素体	点扫	100.0		
		球形	铁素体	点扫	99.0	1.0	
		球形	铁素体	点扫	100.0		
	45186	球形	铁素体	点扫	100.0		
河南鲁山黄楸树	45283	球形	铁素体	点扫	98.7	1.3	
		球形	夹杂	点扫	63.9		36.2
			铁素体	点扫	98.4	1.6	
		球形	铁素体	面扫	98.5	1.5	
	夹杂		点扫	65.8		34.2	
	45295	球形	铁素体	点扫	99.5	0.5	
	45302	球形	铁素体	点扫	99.1	0.9	
		球形	铁素体	点扫	100.0		
	45309	球形	铁素体	点扫	98.7	1.3	
		球形	铁素体	点扫	97.9	2.1	
	45311	球形	铁素体	点扫	99.6	0.4	
		大颗球形	铁素体	面扫	98.8	1.2	
			夹杂	点扫	66.4		33.6
45355	球形	铁素体	点扫	100.0			

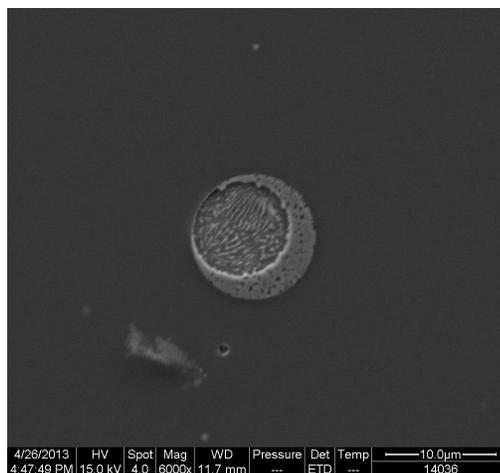
区域为莱氏体组成的共晶白口铁组织,部分区域为大片渗碳体与莱氏体组成的过共晶白口铁组织,还有莱氏体与树枝状分布的珠光体组成的亚共晶白口铁组织(图七)。为生铁冶炼或熔炼的产物,因冷却速

度、局部温度差异、晶核形成差异而造成组织不均匀的形貌。

东平陵积铁样品 14124 金属部分组织均匀,为典型的共晶白口铁组织,样品边部析出少量片状石墨



图五 炉渣 14011 中铁颗粒二次电子像



图六 炉渣 14036 内铁颗粒二次电子像

(图八);炉渣部分组织均匀,为硅钙系炉渣,无晶体析出。

鲁山望城岗积铁样品 45230 金属部分基本锈蚀,显微组织形貌不可分辨;炉渣部分组织均匀,为硅钙系炉渣,无晶体析出。

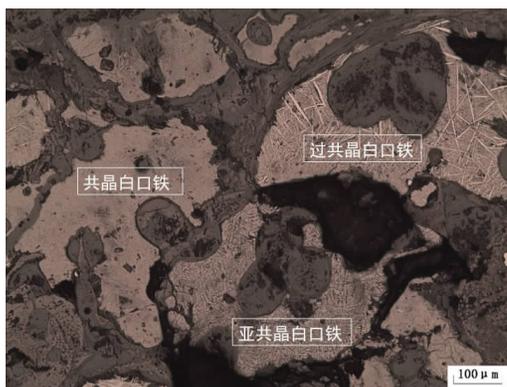
样品炉渣成分分析具体数据见表四。

石还原为液态铁并进行浇铸的技术。一般情况下,高炉还原气氛好,矿石还原效率高,矿石中的铁几乎全部被还原为单质铁,并完成渗碳;冶炼终渣呈玻璃态,基本不含铁或含少量铁和铁颗粒。

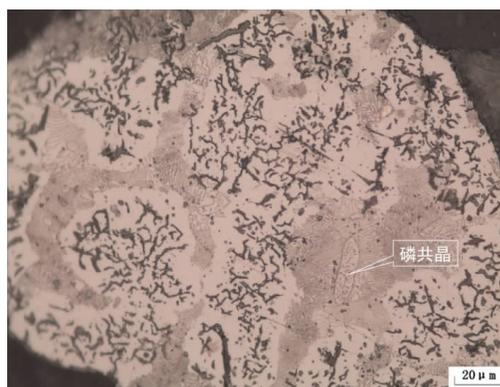
本次炉渣分析中,49 件炉渣均为玻璃态,显微组织结构与成分相似度高,铁含量低、硅钙含量相对较

表四 生铁冶炼积铁渣样分析结果

遗址	编号	分析位置	扫描方式	成分组成 (wt%)							
				MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO	Mn	TiO ₂
东平陵	14124	区 1 平均	面扫	3.2	9.4	43.8	1.2	42.3			
		区 2 平均	面扫	2.4	13.1	57.8	1.8	24.9			
				3.0	13.2	58.9	1.3	23.6			
		玻璃相	点扫		12.4	82.8		4.8			
		灰色结晶	点扫	8.7	10.0	43.0	1.3	37.0			
望城岗	45230	平均成分	面扫	2.0	16.5	54.7	3.2	9.9	7.6	4.5	1.3



图七 积铁块 14049 浸蚀后金相组织



图八 积铁块 14124 浸蚀后金相组织

四、讨论

1、生铁冶炼产物

中国古代生铁冶炼技术,主要是筑建高炉,将矿

高。大多数炉渣质地纯净,少数存在灰石、长石、石英等结晶相,此类结晶相的出现与炉渣均匀度、冷却速度快慢等因素有关。炉渣包含较多球形铁颗粒,少数呈不规则流体态,其中铁颗粒较小者有白口铁、灰口铁、钢、熟铁,多数存在浮凸组织;铁颗粒尺寸较大者

主要为白口铁、灰口铁。综上所述,可判断该 49 件炉渣样品均为生铁冶炼或熔炼的产物。

积铁分析中,鲁山望城岗采集样品 45230 仅存炉渣,为硅钙系炉渣,包裹较多球形铁颗粒,为典型生铁冶炼产物。东平陵发掘样品 14049 质体比大,仅存铁样,显微组织结构含碳不均,呈球状分区,不同区域内金相组织不同,包括亚共晶白口铁组织、共晶白口铁组织与过共晶白口组织,为生铁冶炼产物。东平陵发掘样品 14124 呈碗状,为渣铁混合物,渣铁分离度高,炉渣部分为硅钙系,金属部分为白口铁组织,边缘有片状石墨析出,为生铁冶炼的产物。

高炉冶炼/熔炼中,工匠多有意加入助熔剂以降低炉渣熔点,增加渣体流动性,提高铁渣分离程度。按化学性质可将助熔剂分为三类,以 CaO 、 MgO 为主要组分的碱性助熔剂;以 SiO_2 为主要组分的酸性助熔剂;以萤石、 Al_2O_3 为主要组分的中性助熔剂。目前,中国古代生铁冶炼遗址的炉渣分析结果呈不同程度的高钙、高镁、高锰等现象,且多处遗址附近有相应的白云石(以 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 为主)、石灰石(以 CaCO_3 为主)的矿山基础,个别遗址内还发现白云石、石灰石或大量石灰。古代生铁冶炼/熔炼过程中,炉渣成分主要来源于助熔剂、融化的炉衬、燃料灰分、矿石、重熔铁块等。因此,通过炉渣的成分分析,在一定程度上可推测冶炼过程中助熔剂的加入情况。本次检测的各遗址生铁炉渣成分离散度较小,单个遗址检测样本量均在 6 个以上,且同陈建立等检测的望城岗炉渣数据^⑨具有较高一致性,故采用炉渣平均成分,引入现代熔铁渣样本,对各遗址助熔剂加入问题进行初步讨论。

图九中以方城县现代熔铁渣为对比参考可见,东平陵冶铁遗址的 37 件炉渣样品基本不含 Mn 、 Ti , MgO 含量低, CaO 含量普遍较高,类似现象也出现在地理位置、冶炼时代相近的莱芜城子县冶铁遗址^⑩与临淄故城冶铁遗址^⑪。东平陵冶铁遗址发现的多座炉基上均发现大量白色石灰^⑫,推测东平陵故城冶铁遗址,在生铁冶炼过程中有意添加含钙助熔剂。炉渣包裹木炭的现象与使用木炭为还原剂与燃料有关。

除望城岗外,其它三处遗址基本不含 Mn 。生铁冶炼过程中, Mn 的引入主要为矿石、助熔剂材料等。在对望城岗遗址矿石检测中,陈建立等也发现高 Mn 区与低 Mn 区^⑬。因此,推测望城岗生铁渣中高锰现象可能与使用含锰矿石有关。黄楝树与望城岗遗址共 12 件炉渣样品 Al_2O_3 含量相对较高。生铁炉渣中 Al 的引入主要是炉壁、脉石、助溶剂等,要判断是否加入含 Al 助熔剂,需考虑两遗址高炉炉衬材料再作讨论。

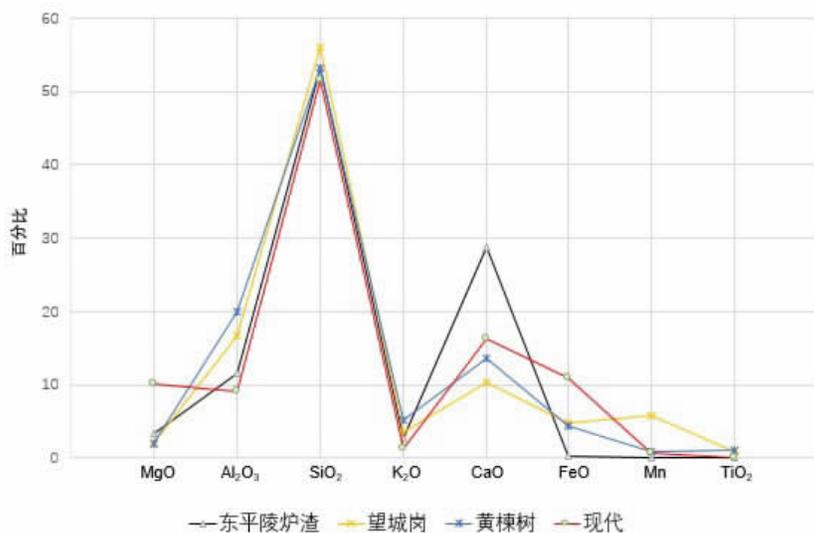
2、从生铁渣铁颗粒看冶炼过程中磷的存在

(1)浮凸组织的形成及生长

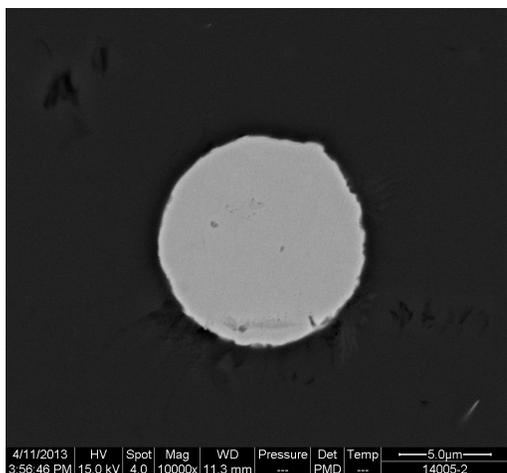
经 3%硝酸酒精溶液浸蚀后,望城岗、黄楝树遗址硅钙系炉渣及方城县现代熔渣中铁颗粒以无浮凸组织的熟铁颗粒、大块不规则灰口铁等为主,不见磷共晶组织;东平陵遗址硅钙系炉渣中铁颗粒多数存在浮凸组织,且金相组织多样,不同组织间磷含量也有差异。根据铁颗粒金相组织可分为以下六种:

第一类:无明显浮凸组织者(图一〇)。总数较少,主要为纯净的白口铁颗粒、灰口铁颗粒、珠光体颗粒、熟铁颗粒等。

第二类:二元磷共晶与铁素体组织(图一一)。显



图九 各遗址生铁炉渣平均成分示意图^⑫



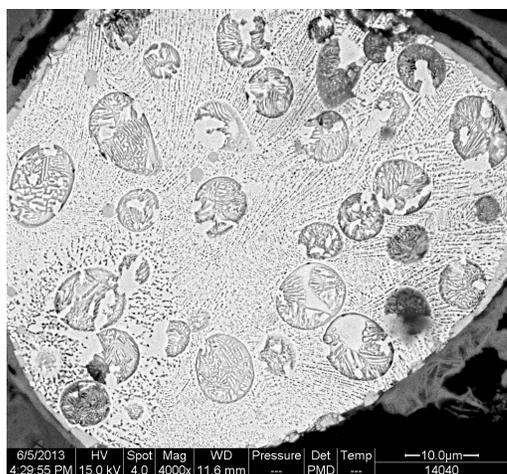
图一〇 炉渣 14005-2 背散射电子像
第一类铁素体铁颗粒

微结构为铁素体呈不规则球形岛屿分布铁颗粒中央,二元磷共晶组织间隙与边缘。二元磷共晶的显微组织结构为白色磷化铁基体上分布较多黑色点状奥氏体分解物。

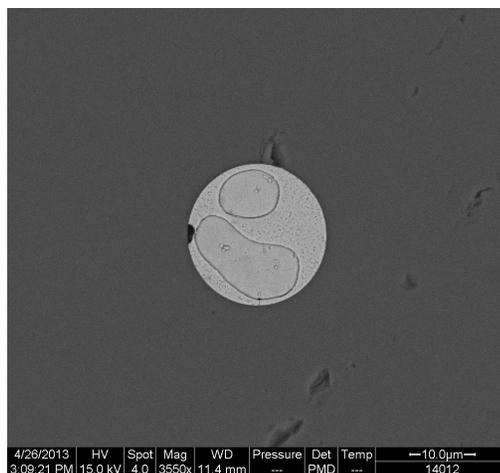
第三类:二元磷共晶与珠光体组织(图六)。显微结构为珠光体呈不规则球形岛屿分布铁颗粒中央,二元磷共晶组织填充间隙,珠光体与磷共晶没有明显分界。

第四类:二元磷共晶与铁素体、珠光体组织(图五)。显微结构为铁素体与珠光体呈不规则球形岛屿分布铁颗粒中央,二元磷共晶组织间隙与边缘,珠光体与磷共晶没有明显分界。

第五种:三元磷共晶与铁素体、珠光体组织(图一二),仅 14040 中一不规则球形铁颗粒。显微结构为三元磷共晶组织上分布多个不规则球状的珠光体、珠光体+铁素体组织,珠光体与磷共晶没有明显分界。三元磷共晶的显微组织为白色条状磷化铁间分



图一二 炉渣 14040 背散射电子像
第五类三元磷共晶与铁素体、珠光体铁颗粒



图一一 炉渣 14012 背散射电子像
第二类二元磷共晶与铁素体铁颗粒

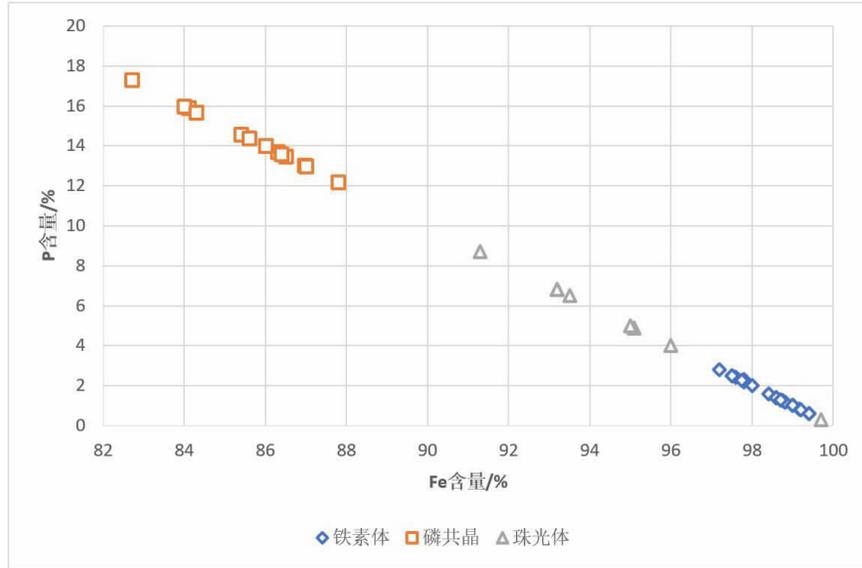
布有黑色条状石墨与粒状铁素体组织,其二元磷共晶的含碳量、形成过程、组织形貌都有较大区别。

第五类三元磷共晶与铁素体、珠光体铁颗粒第六种:灰口铁中出现二元磷共晶组织(图八)。东平陵遗址出土的 14124 积铁的炉渣部分也存在较多球形铁颗粒,其中多个较大灰口铁颗粒中,出现珠光体组织间存在少量二元磷共晶组织的现象。证明了铸铁中可以存在二元磷共晶组织,且该二元磷共晶直接由铁液在高温保温封闭环境中析出。

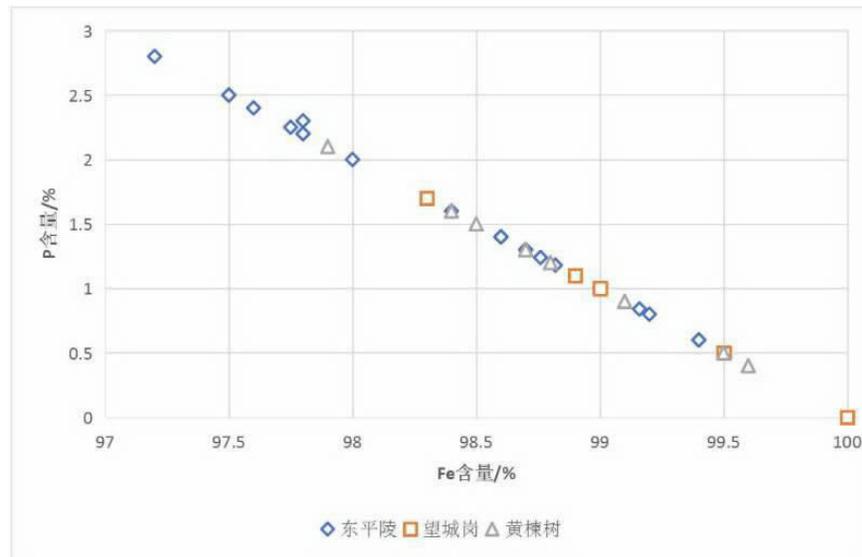
通过统计各铁颗粒不同金相组织中磷含量,发现铁颗粒中不同的金相组织与其磷含量存在一定关系。

可知,各遗址硅钙系炉渣包裹的铁颗粒中,不同的金相显微组织中磷含量差异明显且存在一定规律。其中,铁素体组织磷含量均小于 2.8%,磷共晶组织磷含量处于 12.1%~17.3%之间;除样品 14023 中一铁颗粒的珠光体组织为 0.3%外,其余样品中铁颗粒的珠光体组织磷含量均集中在 4.0~8.7%之间。此铁素体、磷共晶、珠光体磷含量的规律性符合铁磷固溶体和二元磷共晶磷含量的波动范围,其中珠光体磷含量波动范围较大,与铁颗粒磷含量、冷凝过程有关,可利用不同成分的铁颗粒冷凝过程进行解释。

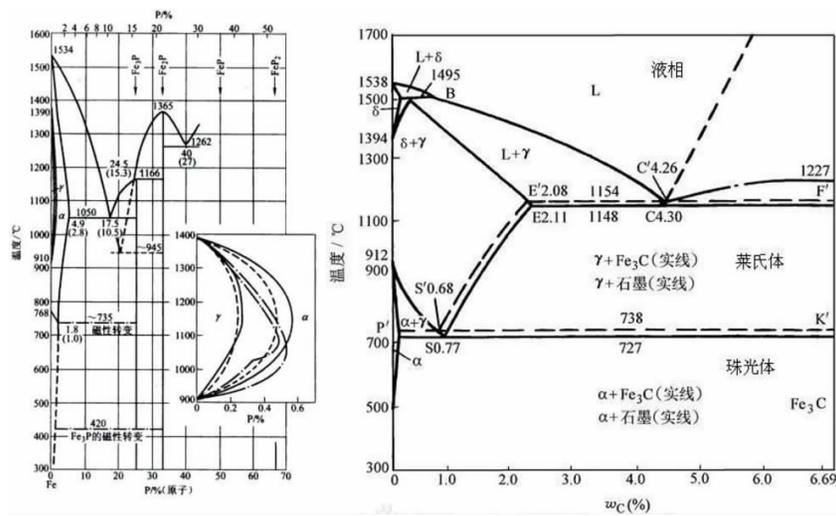
由上述相图可知,六类铁颗粒的形成涉及与铁磷合金、铁碳合金相关的多种物相。其中合金元素 P、C 可分别与 α -Fe、 δ -Fe、 γ -Fe 形成三种铁基固溶体,分别称 α 、 δ 和 γ 固溶体。现代冶金研究中已发现,高温铁液中,P、C 的溶解度很高,但随着铁液凝固,不同的合金元素在三类铁基固溶体中的溶解度有所不同,可分为扩大 γ 相区元素和缩小 γ 相区元素两大类。扩大 γ 相区元素主要指,在铁合金元素二元相图中,使 A_3 转变(α -Fe 与 γ -Fe 的相变)温度降低, A_1



图一三 东平陵硅钙系炉渣铁颗粒各金相组织 P-Fe 含量分布图



图一四 各遗址硅钙系炉渣铁素体组织 P-Fe 含量分布图



图一五 Fe-P 与 Fe-Fe₃C 合金相图

转变(δ -Fe 和 γ -Fe 相变)温度升高,且在相当宽的温度范围内合金元素与 γ -Fe 可以无限固溶(如 Mn、Co、Ni)或有相当大的溶解度(如 C、N、Cu);缩小 γ 相区元素主要指,在铁合金元素二元相图中,使 A_3 转变温度升高, A_4 转变温度降低,合金元素在 γ -Fe 中溶解度小,但同 α -Fe 可在一定温度范围内无限固溶(如 V、Cr)或溶解度很大(如 Ti、P、W、Mo、Al、Sn、Si、Sb、As)等^⑧。同时,渗碳体熔点高于磷共晶,因此缓慢降温过程中,随着高熔点物相先后析出,会影响余液中 C、P 浓度,即铁液中碳含量、磷含量高低,在一定程度上,会影响各物相的形成。根据各元素含量的不同,可能会形成不同的合金相。

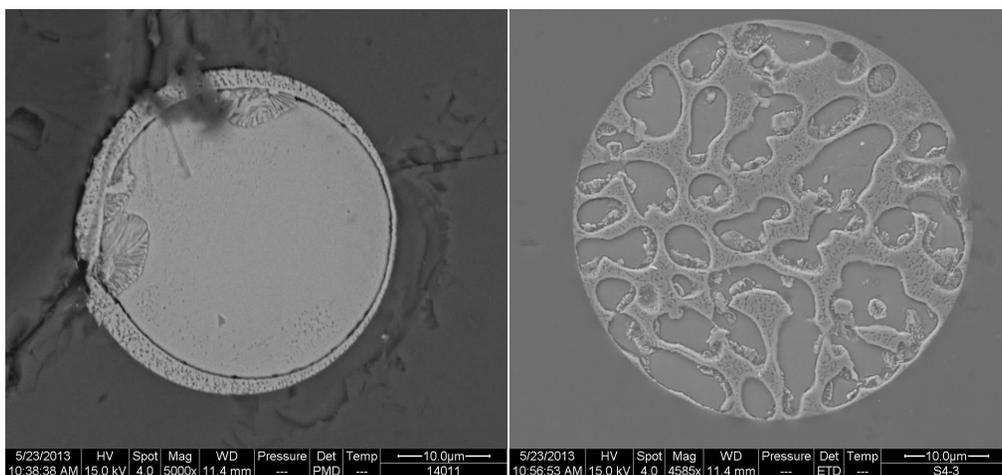
中国古代生铁冶炼高炉内温度通常可达到 1200℃以上,铁水排出炉外铸造成器,炉渣中仍包裹一定数量的铁颗粒。炉渣在缓冷过程中,其内部温度仍然很高,炉渣、铁颗粒之间物质反应、交换频繁。本次检测分析发现的玻璃态炉渣中铁颗粒磷含量普遍高于东平陵出土铁器的磷含量,且铁颗粒出现多种显微组织形貌,现对其形成过程概括如下。

铁液滴碳含量低于 0.02%的情况。高温下,碳含量低的含磷铁液滴中,优先析出含磷 α -Fe 晶核,并向外生长形成不规则球形晶粒,晶粒长大后为铁素体。若该类液滴磷含量不充足(图一〇),磷仅能以固溶体的形式与铁结合,最终仅形成第一类铁颗粒,即含磷低于 2.8%熟铁颗粒。若磷含量充足(图一一),由于磷的强烈偏析,含磷 α -Fe 晶核不断生长,余液中磷浓度不断升高。至余液磷含量超过 10.5%、温度降低至 1050℃或 945℃以下时,余液中开始析出 Fe_3P 。同时,相较于碳在 α -Fe 中的低溶解度, Fe_3P 中基本不含碳,其生成过程中,余液局部再次出现碳含量较高的情况,但因碳含量低,仅形成点状奥氏体。随着铁颗粒不断冷却,点状奥氏体分解,形成 Fe_3P 上分布

点状奥氏体分解物的二元磷共晶。最终形成第二种铁颗粒,即含磷铁素体被包裹在二元磷共晶中的铁颗粒。

铁液滴碳含量在 0.02%~0.77%之间的情况。炉渣冷却时,铁液滴中同时析出含磷 α -Fe 与含碳 γ -Fe 晶核,并对外生长形成不规则球形晶粒。随着晶粒生长,余液中磷浓度不断升高。当余液磷含量高于 10.5%,温度降低至 1050℃或 945℃以下时,余液中开始析出 Fe_3P 晶核和点状奥氏体。因 Fe_3P 的熔点仅 960℃,750℃~960℃下保温作用可使铸铁中的磷共晶与奥氏体晶界发生热碎现象,溶解的磷共晶与奥氏体间产生 α -Fe,并随着 α -Fe 粒子的聚合与碳元素扩散,导致磷共晶组织的破碎与变窄^⑨。而这个温度范围与奥氏体含碳 γ -Fe 的共析转变温度范围接近。当铁颗粒温度缓慢降低至 960℃~745℃时,含磷 α -Fe 晶粒长大形成磷含量低于 2.8%的铁素体,含碳 γ -Fe 相变为珠光体,而 Fe_3P 于含碳 γ -Fe 晶界处发生热碎溶解分解,并伴随相邻的珠光体形成过程,扩散进入珠光体中。最终形成第三种和第四种铁颗粒,即二元磷共晶与含磷珠光体组织的铁颗粒,或二元磷共晶与铁素体、含磷珠光体组织的铁颗粒。本次分析所观察到的珠光体组织皆处于铁素体与磷共晶交界处,且与磷共晶之间没有明显分界(图一六)。包裹于炉渣内部的铁颗粒在冷却凝固时,炉渣起到保温作用,因此分析的各遗址有浮凸组织的铁颗粒中,珠光体的磷含量低于磷共晶而高于铁素体,在 4.0~8.7%间波动。

铁液滴碳含量在 0.77%~4.3%之间情况。若磷含量高,高温下液滴中同时析出含磷 α -Fe 和含碳 γ -Fe 晶核,并对外生长形成不规则球形晶粒。随晶粒长大,余液中的磷浓度不断增加。当余液磷含量高于 10.5%,温度降低至 1050℃或 945℃以下时,余液中开



图六 珠光体组织生于磷共晶边界,向铁素体组织中发育

始析出 Fe_3P 晶核。由于余液碳含量充足,同时在 Fe_3P 晶界析出条状 Fe_3C 。因 Fe_3C 不稳定, 900°C 以上保温条件下发生分解,生成石墨,为三元磷共晶最终形态。温度缓慢降低至 745°C , Fe_3P 于含碳 $\gamma\text{-Fe}$ 交界处发生热碎现象。随着温度继续冷却,最终形成第五种铁颗粒(图一二),即三元磷共晶基体上分布铁素体、珠光体组织的铁颗粒。

铁液滴碳含量高于 4.3% 的情况。高温下液滴中析出不含磷的 Fe_3C , 余液中磷浓度不断增加。磷最终因偏析而聚集于局部,在 1050°C 或 945°C 以下形成磷共晶。对于本次观察到第六种铁颗粒形成过程可概括为,高温下铁液滴中率先析出含碳较高的 $\gamma\text{-Fe}$ 晶核,并向外生长,余液中磷浓度不断升高。当温度降至 1050°C 或 945°C 以下时,于 $\gamma\text{-Fe}$ 晶粒间隙析出不规则 Fe_3P 与粒状奥氏体,即二元磷共晶。铁颗粒的封闭环境下降温过程缓慢,在 $\gamma\text{-Fe}$ 共析转变前,晶粒局部发生石墨化,形成石墨与低磷铁素体,随后其余未石墨化区域逐渐形成珠光体,并最终形成局部出现二元磷共晶组织的灰口铁铁颗粒(图八)。

(2) 磷的转移

古代钢铁制品中磷的主要来源有矿石、助熔剂、燃料、炉衬、重熔铁器等。经过冶炼过程,磷同冶炼过程各阶段的参与物之间发生一系列的化学反应,存在多次相变与转移。陈建立等也提出铁器中的磷含量通常与炉渣酸碱性存在一定关系⁹⁰。试总结几处遗址生铁炉渣碱度(表五),发现渣中铁颗粒磷含量与炉渣酸碱性($\text{CaO}+\text{MgO}/\text{SiO}_2$)之间的相关性不强,但与 CaO 含量存在一定关系。当炉渣中能与磷相关氧化物发生反应的 CaO 含量高时,渣中铁颗粒磷含量相对较高。

表五 各遗址硅钙系炉渣碱度等信息统计表⁹⁰

遗址	遗址年代	三元碱度 ($\text{CaO}+\text{MgO}$)/ SiO_2	炉渣 $\text{CaO}/\text{wt}\%$	铁颗粒 P/ $\text{wt}\%$
东平陵	西汉中期-魏晋时期	0.61	28.8	相对较高
望城岗	西汉至宋	0.22	10.3	相对较低
黄楝树	战国至汉代	0.29	13.6	相对较低
方城县	现代	0.51	16.3	相对较低

统观现代炼钢,磷为有害元素,且往往不能直接被氧化去除,需要采取一系列措施进行脱磷。相关研究总结,一般具有高碱度、高氧化性、相对低温、流动性好、量大的渣,对脱磷较为有利。高温下,渣中表氧化性的 FeO 能与 P_2O_5 生成高温不稳定化合物,降低钢水磷含量;利用 CaO 、 BaO 、 CaF_2 或者苏打作为脱磷固定剂,与 P_2O_5 形成稳定化合物,将其固定

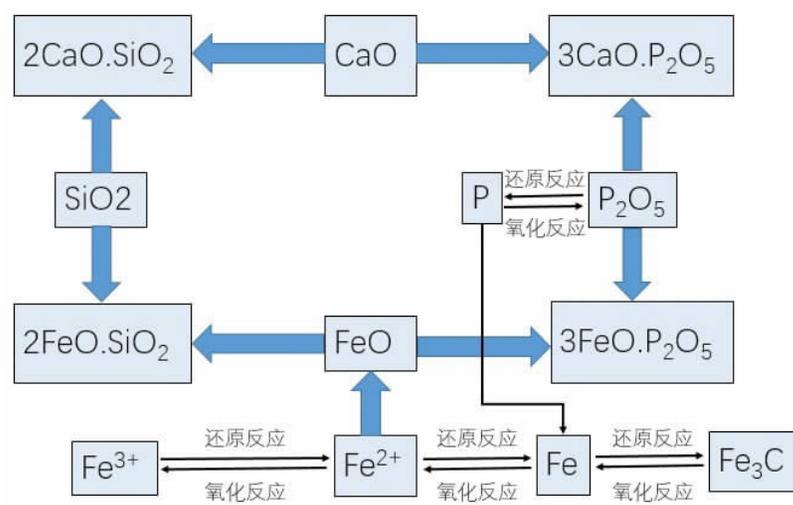
于渣中。1960 年代中期,国外用液态合成渣和电渣重熔等方法处理钢液和铁水,利用高碱度渣与 FeO 反应形成 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 或 $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 达到脱磷的效果。但现代炼钢过程中,常出现成品钢中磷含量高于冶炼终点的磷含量的现象,称为回磷现象。对回磷现象成因的研究,主要集中于生产操作过程相关的炉渣碱度、炉渣氧化性、冶炼过程温度、下渣量等与回磷程度的关系分析,回磷动力学模型及控制回磷方法探讨等方面⁹¹。可总结为,通常与下渣、出铁、吹炼后期为提高钢回收率新添合金还原剂等操作,打破炉内渣铁界面平衡,使得渣中的磷、合金引入磷进入钢水。

现代炼钢的操作过程已融入脱磷的主观意识,有意加入脱磷剂。古代冶金过程中是否具有该意识尚不可知,但现代冶炼技术过程的研究可对古代材料分析提供良好参考。对比东平陵冶铁遗址和其他冶铁遗址,东平陵玻璃态炉渣中钙含量较高,未检测到磷,渣中铁颗粒磷含量较高,铁器中磷含量低;鲁山望城岗、黄楝树遗址玻璃态炉渣钙含量相对较低,未检测到磷,渣中铁颗粒磷含量低。可见,东平陵冶炼过程中,炉渣中铁颗粒出现明显回磷。

推测,东平陵冶铁过程中,因使用含钙助熔剂,固定入炉渣的磷含量相对较高,铁水磷含量相对较低。冶炼后期,高碱度炉渣不断侵蚀硅质炉衬,炉渣碱度发生变化,渣中可与 CaO 形成稳定化合物的 SiO_2 含量上升,推动炉渣中反应向 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 生成、 $\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 分解的方向进行⁹²。伴随排渣、出铁过程打破终渣、铁液界面平衡,炉渣、铁颗粒之间化学反应复杂,物质交换频繁,固定入炉渣中的磷再次被还原,进入渣中铁颗粒中,致使铁颗粒磷含量普遍偏

高。

此外,工业上磷酸钙的制备中,常需要对熔料淬冷来获得磷酸钙。东平陵硅钙质玻璃态炉渣中也鲜有检测到磷,可能与磷钙复杂化合物在 1000°C 以上分解成气态氧化物或被还原为气态单质磷而散失有关。东平陵遗址冶金遗物的分析中,生铁渣中未发现磷,铁器中鲜有浮凸组织,仅在炉渣铁颗粒中发现磷



图一七 冶铁过程中元素反应简式图

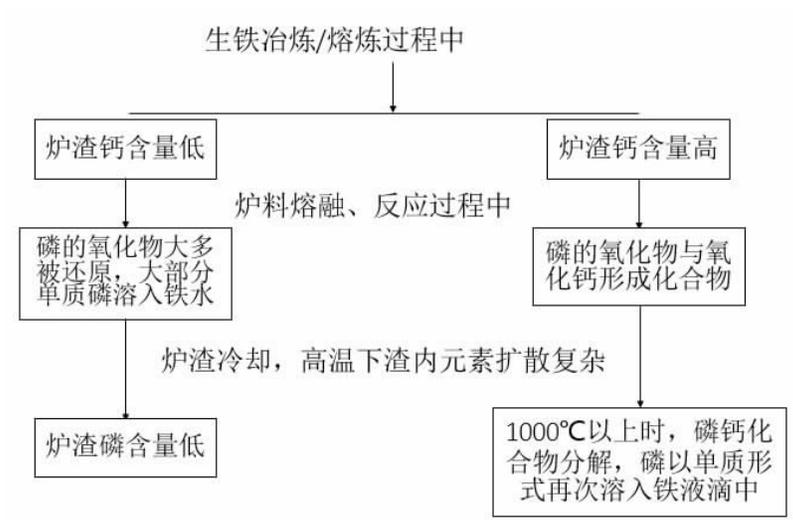
的存在，便是高温下分解后被还原的单质磷再次溶解进入炉渣铁颗粒的证据，冶炼过程中磷确实有参与实际的化学反应^⑧。由此可见，炉渣中固磷元素含量，是影响生铁渣铁颗粒中磷含量的重要因素之一。

古代高炉冶铁过程中，当磷以氧化物形式进入炉料（矿石中的磷），若炉料中 CaO 含量高，炉上部炉料软熔时，与 CaO 接触的磷氧化物形成高温复杂化合物，直接进入炉渣中，降低铁水磷含量；若炉 CaO 含量低，铁矿石分解成 FeO，与 P₂O₅ 形成 3FeO·P₂O₅ 不稳定化合物使得磷进入炉料初渣中，随着初渣下滴，在还原气氛作用下，不稳定化合物分解，熔融 FeO 逐渐生成单质铁，磷也被还原，并溶入铁水中，并伴随铁水渗碳、浇铸，在其冷却过程中偏聚至铁器局部形成磷共晶，影响铁器局部脆性。当此类铸铁进行退火脱碳处理，若温度接近或高于 745℃，磷共晶会发生分解，并伴随铁器碳含量的降低，磷沿着铁素

体晶界发生扩散形成浮凸组织。因磷原子半径较大，固态铁质金属内难以扩散完全。不管是退火脱碳、锻造等加工工艺，磷仅会发生组织形态的变化，不会流失。

因高炉不同部位氧化还原气氛强度不同，铁水中 C、S、Si、Mn 等元素存在波动，风口、渣口、铁口附近变化尤甚，风口附近氧气浓度升高，导致各元素发生不同程度的氧化，铁水中相应元素含量降低^⑨。因此，若磷以非氧化物形式进入炉料（铁器中的磷），铁质软熔，单质磷随之进入铁水中。铁水下滴，经过风口附近，磷部分被氧化成气态，随气流上升、下降。

当下滴炉渣钙含量低时，被氧化的磷在还原气氛处再次被还原，进入铁水。在炉下部，铁水滴穿渣层，以及在渣铁液面处，也存在一定的物质交换与反应。若渣氧化性高，即 FeO 含量高，发生界面反应，磷被氧化进入炉渣中。但是，高炉生铁冶炼，终渣中 FeO



图一八 生铁冶炼/熔炼中磷的转移简式图

少,渣铁分离完全,该现象较难发生。

当下滴炉渣钙含量高时,被氧化的磷趋于与之形成磷钙化合物进入渣中。冶炼终止后,低磷铁水排出炉外铸造加工而成器,如山东东平陵遗址、临淄国故城大城冶铁遗址、莱芜城子县遗址的铁器鲜有浮凸组织^⑧。炉渣冷却过程中,铁颗粒随之冷凝。于铁滴完全凝固前,炉渣依旧处于高温熔融态,内部物理化学反应频繁,炉渣与铁颗粒液相之间的物质交换频繁,从而影响铁滴内成分组成。铁液滴凝固温度在 960℃ 以上,磷钙化合物分解也发生 960℃ 之上,磷于 800℃ 以上可被还原为单质。可见,磷钙化合物分解并被还原,形成的单质磷再次溶入未冷凝的铁液滴中,炉渣中铁液滴普遍偏小,磷的扩散完全,铁颗粒磷含量普遍高出铁器浮凸组织磷含量一个数量级。当铁以大块不规则形态存在于炉渣中时,往往磷含量相对较低。

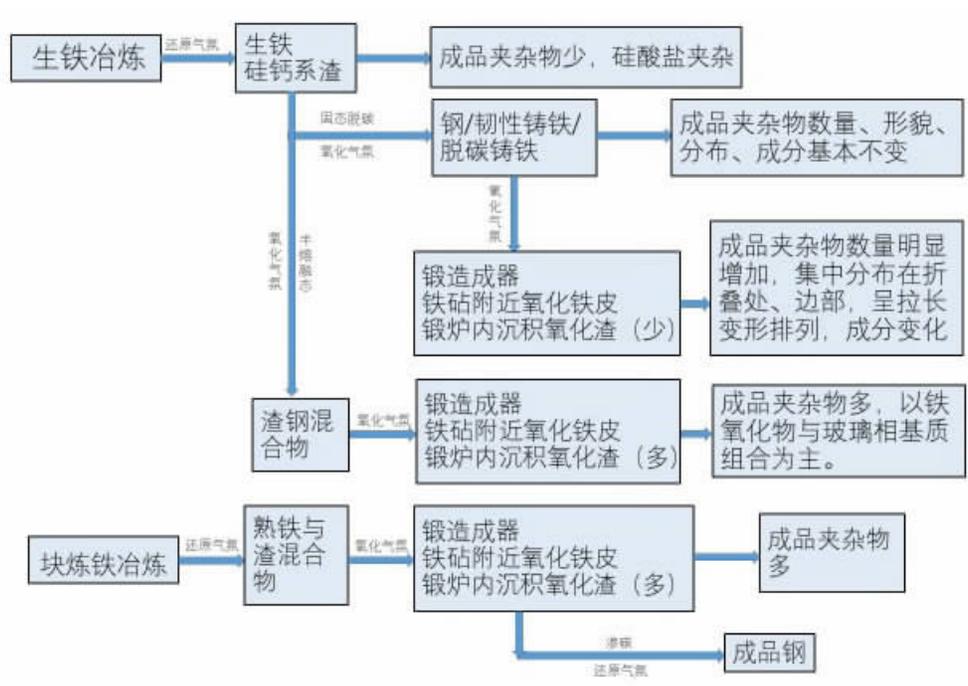
前人对铁器浮凸组织的分析中,发现浮凸组织大多紧邻夹杂物或分布在晶界。此类紧邻夹杂物的浮凸组织中的磷,可能为夹杂物中含磷复杂化合物在高温加工过程中发生分解,还原的单质磷扩散形成,表现出固态下扩散的局部性与有限性。而聚于晶界等其它形式,磷直接来源于炉料的可能性大,形成原因与铁器热加工有关^⑨。

综上所述,生铁冶炼炉料钙含量高,趋于得到低磷铸铁,磷主要以氧化物形式进入炉渣中,并在炉渣冷却过程中,磷被还原进入渣中铁颗粒中。炉料钙含

量低,磷主要以单质进入铁水,渣中铁颗粒磷含量低。

笔者在 2016 年发表的关于炒钢判定一文中,提出磷酸钙作为区别炒钢与块炼铁冶炼产物的可能性^⑩。但总结欧洲块炼铁冶炼炉渣,发现部分块炼铁炉渣磷含量也较高,通常与使用高磷铁矿石有关^⑪。通过对磷在中国古代生铁冶炼过程中的转移及相变,此处将对此现象形成过程做出解释。

欧洲古代铁器中磷含量一般较高,有的甚至达到 1%,且一般为块炼铁制品^⑫。导致该现象原因主要是块炼铁同生铁冶炼过程不同,磷的进入方式存在差异。生铁冶炼过程中,渣铁分离完全,终渣基本不含 $\text{FeO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 及铁橄榄石,可仅就 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 讨论冶炼终渣中磷的转移及变化。对于块炼铁冶炼,高温下,铁矿石分解,率先生成 FeO ,可与高磷矿石引入的 P_2O_5 生成 $3\text{FeO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$,将磷固定进入渣中。随着 FeO 还原为单质铁, $3\text{FeO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 分解,磷也被还原,并随着铁的聚合进入铁中,伴随铁器的成型加工。理论上,该生产过程中多未加入含钙助熔剂,不利于渣有效地固定磷。但块炼铁冶炼过程还原气氛弱,铁、磷仅被部分还原,渣铁分离不完全,渣中 FeO 含量高,高磷矿石又引入较高的磷。由动力学原理可知,图一七中反应平衡向生成 $3\text{FeO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 和 $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ 的方向进行,致使渣中磷含量增加。因此,当使用高磷铁矿石进行块炼铁冶炼时,会得到磷含量较高的炉渣。但此类生产模式下的铁器磷含量也普遍比高炉



图一九 块炼铁与炒钢冶炼产物一般规律总结

冶炼成品磷含量高。在 1000℃左右锻造时,铁器中夹杂物中磷发生分解、还原,进入周围的铁样中,或偏聚于晶界的磷向周围的铁素体(碳含量低于 0.0218%)内扩散,并分解为含磷量低的奥氏体(磷含量低于 0.28%)和含磷量相对较高的铁素体(磷含量高于 0.28%)^①。铁器冷却过程中,奥氏体分解成低磷含量的铁素体,而含磷相对较高的铁素体依然存在,并且由于磷在铁素体中难通过扩散均匀化,所以在形成的两种铁素体中很难重新分布均匀,从而产生浮凸组织^②。

区分块炼铁与炒钢冶炼产物一直是学界关注热点,也是有待解决的重要问题之一。通过冶炼过程的叙述,可总结出相关过程对应产物的一般规律性。

中国古代生铁冶炼、熔炼还原气氛较好,渣铁分离完全,终渣主要为均匀化程度好的玻璃态硅钙系炉渣,浇铸铁器中夹杂物极少,成分近似,常以硅酸盐类夹杂物为主。浇铸成型的铁器经过固态退火脱碳,夹杂物成分、分布、形貌变化小。作为锻造原材料的板材,氧化气氛下反复锻打,表面铁氧化物进入铁器内部,夹杂物数量有所增加,集中在器物边部、折叠处,沿着加工方向拉长变形、排列,夹杂物成分略有变化,铁含量增加。

使用铸铁进行炒炼,是半熔融状态、氧化气氛下的脱碳过程,得到渣铁混合物,渣中 FeO 含量高;经过锻打,锻炉附近遗存氧化铁皮,锻炉内部沉积熔融的渣铁混合物^③。炒炼锻打后的成品夹杂物极多,沿加工方向拉长变形、排列,除去锻打过程新添于器物边部、折叠处夹杂物外,炒炼混入的夹杂物均匀分布。

古代块炼铁冶炼还原气氛弱,终渣多为铁含量较高的渣;经过锻造成器,锻炉内会沉积大量铁含量较高的渣,铁砧附近散落氧化铁皮;得到器物夹杂物极多,沿加工方向拉长变形、排列,除去锻打过程新添于器物边部、折叠处夹杂物外,冶炼混入的夹杂物均匀分布。经过渗碳,得到成品钢,夹杂物成分可能发生一定变化。

由此可见,古代冶铁遗物的区分中,重点与难点在于块炼铁、炒钢的炉渣区分,以及块炼铁、炒钢成品区分,冶炼过程中磷的转移可以作为重要参考指标。通过系列冶金遗物分析,了解磷的来源、存在形式、推理其转移模式与过程、对应的形成气氛等,来作判断。此外,因为国内生铁冶炼及铸铁固态脱碳的传统体系中,锻造炉内沉积渣较少的缘故,以往的研究中常忽略锻炉内沉积的氧化类高铁渣生成,也是将来铁器炉渣研究的重点之一。

五、结论

本文通过对东平陵、望城岗、黄楝树冶铁遗址炉渣、积铁进行金相学、扫描电镜能谱分析,验证了遗址存在生铁冶炼技术。对比方城县现代熔铁渣材料,了解到不同遗址内使用助熔剂有异。其中,东平陵遗址主要使用了含钙助熔剂,致使东平陵铁颗粒磷含量普遍高于其它遗址,铁颗粒中普遍出现磷共晶组织。

古代冶炼过程中,因磷及其氧化物多为气态,常随着冶炼过程不断进行而挥发损失,或形成不同的化合物在不同的物相间不断转移。生铁冶炼过程中,若炉料中能与磷形成高温复杂化合物的元素含量高,磷主要以高温复杂化合物的形式进入炉渣中,并伴随炉渣排出炉外。冶炼后期,高碱度炉渣腐蚀高硅质炉衬,使得渣中 CaO 比重降低,反应平衡向生成 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 的方向进行,高温形成的磷钙化合物分解, P_2O_5 部分被还原为单质磷,因炉渣冷却过程中温度仍旧较高,渣、铁颗粒间物质扩散、化学反应频繁,单质磷进入渣中未凝固铁液滴。铁液滴缓慢冷却,因磷、碳含量的不同,冷凝过程有异,形成多种不同显微组织结构,如含磷铁素体、含磷珠光体、磷共晶等,出现形貌各异组合形式。若炉料中能与磷形成高温复杂化合物的元素含量低,磷主要被还原为单质,进入铁水中,随着铁器浇铸,偏聚于局部形成磷共晶,并伴随铁制品的后期加工。

块炼铁冶炼过程中,磷大多被还原为气态挥发流失,少量随着铁的还原与聚合进入了铁中,并伴随铁制品的后期加工。只有当使用磷含量较高的矿石进行冶炼时,还原气氛弱,渣铁分离不完全,渣中 FeO 含量高,反应平衡向生成 $3\text{FeO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 和 $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ 的方向进行,致使最终得到磷含量较高的炉渣,但其铁制品中磷含量也相对较高。

注释:

① R.Hadfield. *Sinhalese Iron and Steel of Ancient Origin*, *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1912(1).

② Stead, J.E. *Iron, Carbon and Phosphorus*, *Journal of the Iron and Steel Institute*, Vol. 91, 1915.

③ F.W.Noble, B.A.Senior and B.L.Eyre. *The Effect of Phosphorus in the Ductility of 9Cr-1Mo Steels*. *Acta Metall. Mater.* Vol.38, No.5.

④ J.W.Stewart, J.A.Charles, and E.R.Wallach. *Iron - phosphorus - carbon system Part 2 - Metallographic behaviour of Oberhoffer's reagent*, *Materials Science and Technology*,

Vol. 16, 2000.

⑤ A. Vizcaino, P. Budd and J. G. McDonnell. An Experimental Investigation of the Behaviour of Phosphorus in Bloomery Iron. Bulletin of the Metals Museum, Vol. 29, 1998; V. Vizcaino, L. J. McCole and J. G. McDonnell. An Thermal Analysis Study of the Role of Phosphates in the 'Bloomery' Iron Process. Bulletin of the Metals Museum, Vol. 30, 1998.

⑥ Robert B. Gordon. Strength and Structure of Wrought Iron. Archaeomaterials, 1988(2).

⑦ Alain E. Kaloyeros, Robert M. Ehrenreich. The Distribution of Phosphorus in Romano-British Ironwork. Mat. Res. Soc. Symp. Proc, Vol. 185(1991).

⑧ J. Piaskowski. Phosphorus in Iron Ore and Slag, and in Bloomery Iron, Archaeomaterials, Vol. 3, No. 1 (Winter 1989).

⑨ 北京钢铁学院金相实验室:《满城汉墓部分金属器的金相分析报告》,见《满城汉墓发掘报告》,文物出版社,1980年。

⑩ 王可:《从铁器的鉴定论宋以后用煤炼铁及煅炼法炼钢》,北京科技大学硕士学位论文,1988年。

⑪ 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。

⑫ 李德珊:《铸铁中的磷含量与磷共晶含量的分析》,《铸造》1991年第7期。

⑬ 《中国冶金史论文集(一)》中钢铁冶金史部分论文的数据,北京科技大学冶金史研究所研究资料。

⑭ a. 周定远:《球墨铸铁热处理中磷共晶的溶解规律》,《西安铸造》1980年第3期;b. 单冬敏、徐翔民:《高磷球墨铸铁曲轴快速不平衡正火工艺》,《铸造技术》2011年第10期;c. 谢义达、黄志光、雷一研:《球墨铸铁中磷共晶的控制》,《华中工学院学报》1973年第3期;d. 郭进毅:《稀土对高磷灰铸铁中磷共晶的变质作用》,《稀土》1994年第15卷第2期;e. 何敏、孙智、韩伟红、杨峰:《铸铁磷共晶微裂纹形成机理研究》,《金属铸锻焊技术》2011年第1期。

⑮ a. 曹战民、王昆鹏、乔芝郁、杜广巍:《Fe-P体系热力学再优化》,《物理化学学报》2012年28(1);b. 刘瑞玲、王丽娟、伍燕生、赵宝军、周岩:《高磷铸铁的试验研究》,《河北科技大学学报》,2004年第1期;c. 俞良祺:《磷共晶与莱氏体的区别方法》,《现代铸铁》1989年第1期;d. 孙国雄:《铸铁中的磷共晶》,《现代铸铁》1986年第4期;e. 李德珊:《铸铁中磷共晶类型及分析方法》,《铸造》1993年第8期;f. 朱德荣:《铸铁中磷共晶的金相形态》,《机车车辆工艺》1992年第1期;g. 新编钢铁技术讲座(5):《铸铁与铸钢》,日本钢铁协会编,上海科学技术出版社,1982年;h. 盖尔绍维奇:《铸铁学》,机械工业出版社;i. 胡庸祥:《金属学》,上海科学技术出版社,1980年;j. 黄积荣:《铸造合金金相图谱》,机械工业出版社,1980年;k. 《机械工业手册》,第3卷13篇第1章,机械工业出版社,1979年;l. 《铸铁手册》,机械工业出版社,1979年;m. 柳自成:《用电子探针研究铸铁中磷的偏析》,《铸造》1984年第1期。《灰铸铁金相》国家标准 GB7216-87。

⑯ 柳百成:《用电子探针研究铸铁中磷的偏析》,《铸造》1984年第1期。

⑰ 刘森:《铸铁磷共晶中的Fe₂P》,《金属学报》1981年第1期。

⑱ 陈建立、张周瑜:《基于炉渣分析的古代炒钢技术判定问题》,《南方文物》2016年第1期。

⑲ 河南省文物考古研究所、鲁山县文物管理委员会:《河南鲁山望城岗汉代冶铁遗址一号炉发掘简报》,《华夏考古》2002年第1期。

⑳ a 陈建立:《中国古代金属冶铸文明新探》,科学出版社,2014年;b 陈建立、洪启燕、秦臻、刘海旺、韩汝玢:《鲁山望城岗冶铁遗址的冶炼技术初步研究》,《华夏考古》2011年第3期。

㉑ 陈建立、洪启燕、秦臻、刘海旺、韩汝玢:《鲁山望城岗冶铁遗址的冶炼技术初步研究》,《华夏考古》2011年第3期。

㉒ 因Na₂O含量较少,讨论时忽略不计。因使用仪器类似,可作平行对比。现代对比样为河南省方城县赵河镇牛庄村现代熔铁炉渣,其成分为:MgO: 10.1、Al₂O₃: 9.1、SiO₂: 51.6、K₂O: 1.2、CaO: 16.3、FeO: 10.9、Mn: 0.7、TiO₂: 0.1。

㉓ 高月志:《山东莱芜古代矿冶遗址初步考察研究》,北京科技大学硕士学位论文,2009年。

㉔ 杜宁:《山东临淄齐国故城冶金遗址》,北京科技大学博士学位论文,2009年。

㉕ a 张周瑜:《山东章丘东平陵故城冶铁遗址的冶金考古研究》,北京大学硕士学位论文,2014年;b 刘海峰:《中国古代制铁炉壁材料初步研究》,北京科技大学博士学位论文,2015年。

㉖ a 陈建立:《中国古代金属冶铸文明新探》,科学出版社,2014年;b 陈建立、洪启燕、秦臻、刘海旺、韩汝玢:《鲁山望城岗冶铁遗址的冶炼技术初步研究》,《华夏考古》2011年第3期。

㉗ 宋维锡:《金属学》(第2版),冶金工业出版社,2011年。

㉘ a 《改善高磷球墨铸铁机械性能的途径》,《陕西机械》1976年;b 周定远:《球墨铸铁热处理中磷共晶的溶解规律》,《西安铸造》1980年第3期;c 单冬敏、徐翔民:《高磷球墨铸铁曲轴快速不平衡正火工艺》,《铸造技术》2011年第10期;d 谢义达、黄志光、雷一研:《球墨铸铁中磷共晶的控制》,《华中工学院学报》1973年第3期。

㉙ 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。

㉚ 备注:表中以炉渣三元碱度为主进行讨论。各遗址渣中铁颗粒磷含量对比为10颗及以上铁颗粒磷含量统计结果。欧洲工业革命以后的生铁冶炼过程中,当渣(CaO+MgO)/SiO₂值大于0.4时,显示较好的去硫作用,铁中硫含量明显降低。华觉明译文:《世界冶金发展史》,科学技术文献出版社,1985年。原著:R. F. Tylicote. A History of Metallurgy. The Metals Society, 1976.

㉛ a. Pan Wei, Masamichi Sano, et al. Kinetics of

下转第186页

段,认识甚确。见襄阳市文物考古研究所:湖北襄阳沈岗墓地 M1022 发掘简报,《文物》2013 年第 7 期。

②汉淮及周边地区若能发现 A、B 类比值共存的铜器群,时代应当与沈岗 M1022 相近或稍早,如长清仙人台 M6、沂水刘家店子 M1、光山黄君夫妇墓、信阳平桥樊君夫妇墓等。

③C1 类铅见于侯马铸铜遗址 H329 铅锭,C2 类铅则见于易县燕下都出土铅锭。见 W. T. Chase, et. al., Lead isotope ratios, in Eastern Zhou ritual bronzes from the Arthur M. Sackler collections, Jenny F., Published by the Arthur M. Sackler Foundation in association with the Arthur M. Sackler Gallery, Smithsonian Institution, 1995:489-492.; 彭子成、孙卫东等:《赣鄂皖诸地古代矿料去向的初步研究》,《考古》1997 年第 7 期。

④宋建忠、南普恒主编,山西省考古研究所编著:《绛县横水西周墓地青铜器科技研究》,第 117 页,科学出版社,2012 年。

⑤目前经检测的 B 类焊料,如鄱阳乔家院 M4 部分器物,同样含银量极低;而其他类焊料,如 C1、C2 类则具有相对较高的银含量。B 类铅料是否与湖南等地的锡多金属矿有所关联,有待更多矿冶遗物的指证。

⑥张昌平:《商周青铜礼器铸造中焊接技术传统的形成》,《考古》2018 年第 2 期。

⑦a 郑杰祥:《河南新野发现的曾国铜器》,《文物》1973 年第 5 期;b 李广安:《湖北谷城出土许国铜器》,《文物》2014 年第 8 期;c 襄樊市博物馆:《湖北谷城、枣阳出土周代青铜器》,《考古》1987 年第 5 期;d 谷城县博物馆编著:《谷城文物精粹》,第 19 至 29 页,文物出版社,2012 年;e 随州博物馆:湖北随县刘家崖发现古代青铜器,《考古》1982 年第 2 期。

⑧淮河上游春秋中期的低熔点钎焊技术见于罗山高店曾季类臣簋,该器为曾器,很可能反映的是来自随枣地区的技术特征。见湖北省文物考古研究所编:《曾国青铜器》,

第 393 页,文物出版社,2007 年。

⑨张闻捷:《汉淮诸国青铜礼制初探》,《国家博物馆馆刊》2014 年第 11 期。

⑩淮河上中游地区国君墓如光山黄君夫妇墓、凤阳钟离君柏墓,皆出两件豆形簋。沂沭流域较为特殊,如山东沂水刘家店子 M1 出有七件“公簋”,可能器用制度与淮河上中游地区有所差别。

⑪南阳市文物考古研究所:《河南南阳万家园 M199 春秋墓发掘简报》,《江汉考古》2015 年第 5 期。

⑫李维明:《豫南及邻境地区青铜文化上》,第 169 至 170 页,线装书局,2009 年。

⑬田建花、金正耀等:《郑州二里岗期青铜礼器的合金成分研究》,《中原文物》2013 年第 2 期。

⑭陈坤龙、梅建军、赵丛苍:《论陕西汉中出土的商代红铜容器》,《中国国家博物馆馆刊》2012 年第 4 期。

⑮陈建立、孙淑云等:《盘龙城遗址出土铜器的微量元素分析报告》,见湖北省文物考古研究所编著:《盘龙城 1963-1994 年考古发掘报告上》,第 559 至 573 页,文物出版社,2001 年。

⑯孙淑云、韩汝玢等:《盘龙城出土青铜器的铅同位素比测定报告》,见湖北省文物考古研究所编著:《盘龙城 1963-1994 年考古发掘报告上》,第 545 至 551 页,文物出版社,2001 年。

⑰马江波:《湖南出土商周青铜器的科学分析与研究》,第 83 页,中国科学技术大学博士学位论文,2015 年。

⑱金正耀:《測定試料と鉛同位体比値のまとめ》,见平尾良光著《古代東アジアにおける青銅器の変遷に関する考古学的・自然科学的研究》,1999 年。

⑲ Zhengyao Jin, Ruiliang Liu, et al. 2017. Revisiting lead isotope data in Shang and Western Zhou bronzes, *Antiquity* 91:1574-1587.

上接第 211 页

phosphorus transfer between iron oxide containing slag and molten iron of high carbon concentration under Ar-O₂ atmosphere [J]. *ISIJ International*, 1993, 33(4). Aratani Fukuo, Sanbongi Koji. Kinetic study of dephosphorization of liquid iron with oxidizing slag [J]. *Tetsu-to-Hagané*, 1972, 58(9); b. 万雪峰、李德刚、曹东、廖相巍、赵刚、贾吉祥:《180 t 复吹转炉单渣法深脱磷工艺的研究》,《鞍钢技术》2011 年第 2 期; c. 蔡可森、李晶、周朝刚、杨克枝:《LF 精炼钢液回磷动力学模型》,《铸造技术》2013 年 Vol.34 No.09。

②备注:冶铁过程中涉及的元素、化学反应复杂,由检测分析结果可知渣中常见氧化物多数可与 SiO₂ 形成化合物,如 MgO·SiO₂、MnO·SiO₂、2MnO·SiO₂ 等。中国古代生铁冶炼玻璃态炉渣 SiO₂ 高,可忽略其他元素的影响,通过 SiO₂ 过量原则,简化反应过程。

③由氧势图可知,磷氧化物在 800℃以上可被还原为单质磷。中国古代生铁冶炼温度远高于此。

④王筱留主编:《钢铁冶金学(第 3 版)》,冶金工业出版社,2015 年。

⑤a 杜宁:《山东临淄齐国故城冶金遗址》,北京科技大学博士学位论文,2009 年;b 高月志:《山东莱芜古代矿冶遗

址初步考察研究》,北京科技大学硕士学位论文,2009 年。

⑥张立新:《低碳钢中磷的偏聚与再结晶组结构》,《金属学报》1988 年第 5 期。

⑦陈建立、张周瑜:《基于炉渣分析的古代炒钢技术判定问题》,《南方文物》2016 年第 1 期。

⑧ Patrice de Rijk, Ineke Joosten. Heeten revisited - Germanic iron production in the Netherlands (150-350AD). [M]. *Early Iron In Europe*. 2014. pp. 65-80.

⑨ Tylecote. A History of Metallurgy. The Metals Society. 2nd Press. 1990.

⑩重申:但总体铁器中的磷含量较炉渣铁颗粒中的磷含量低得多。

⑪陈建立、韩如玢:《汉晋中原及北方地区钢铁技术研究》,北京大学出版社,2007 年。

⑫备注:以前的分析都忽略了锻造对夹杂物成分、分布的影响,而仅仅考略到锻造过程对夹杂物形貌的影响。锻造过程会形成两类炉渣,一类为氧化铁皮,主要分布在铁砧附近;还有一类为烧铁过程中,铁表面氧化铁皮高温熔化,沉积锻炉内部,形成氧化气氛下的高铁炉渣。