

文章编号: 1005-1538(2003)04-11-07

古代钢铁制品中的浮凸组织初步研究

陈建立¹, 韩汝玢², 今村峰雄¹

(1 日本国立历史民俗博物馆情报资料研究部
千叶县佐仓市城内町 117, 285-8502, 日本)

(2 北京科技大学冶金与材料史研究所 北京 100083)

摘要: 为研究钢铁制品中浮凸组织产生的原因, 对 14 件取自不同地方、属于不同时期的具有浮凸组织的样品利用金相组织鉴定、扫描电镜能谱分析、化学分析和显微硬度测定等方法进行了研究。结果表明: 金相组织观察发现浮凸组织与夹杂物和铁素体晶粒间界有一定的关系, 并存在有不同的形貌, 其显微硬度均比附近基体高; 成分分析表明有浮凸组织的样品磷含量要比没有浮凸组织的样品磷含量高一个数量级。有浮凸组织样品内部磷含量的分布也不均匀。这些结果说明, 浮凸组织的产生主要原因是矿石中的磷在冶炼过程中进入铁中, 而在随后的脱碳退火、炒炼和冷、热加工过程中均不能有效地脱去; 同时, 固溶在铁中的磷与铁形成薄膜阻止晶粒间界长大、或者在埋葬条件下长期时效引起的晶界移动而产生了浮凸组织。

关键词: 浮凸组织; 古代钢铁制品; 磷偏析

中图分类号: K876.42 **文献标识码:** A

1 引言

在检测的古代钢铁制品中发现一些比较特殊的金相组织, 浮凸组织 (ghosting structure) 是其中的一种。所谓浮凸组织是样品在 4% 硝酸酒精浸蚀后, 在金相显微镜下观察铁素体基体上出现不在同一平面上的浮雕状组织。这种金属显微组织在现代材料科学的显微组织中是很少能够见到的, 系统研究产生这些现象的原因, 对于金属材料方面的研究具有重要意义。

早在 1912 年 R. Hadfield 鉴定印度古代铁器时, 就发现有 1 件样品出现这种浮雕状组织, 他认为可能是杂质磷或硫元素引起的^[1]; 1915 年 J. E. Stead 指出磷在古代铁制品中可以引起浮凸组织^[2], 并拍下了浮凸组织的金相照片。Robert B. Gordon 也指出磷对熟铁的硬度有影响, 但这种影响取决于磷在基体和夹杂物中的分布, 并且由于磷的偏析而在锻造制品中形成类似于浮凸组织的带状组织^[3,4]。Donna L. Belcher 在她的硕士论文中比较详细地讨论了浮凸组织的形貌、显微硬度、元素组成及与夹杂物的关系, 指出是磷偏析引起的^[5]。目前, 美国、英国和日

本等国均有冶金史学者对古代铁器中微量元素进行分析, 对磷元素在古代冶金钢铁制品中的作用进行探讨。

到目前为止, 经过北京科技大学冶金史研究所检验的中国古代铁器制品中, 已有 40 多件铁器样品具有浮凸组织。从出土地点上看, 有河北^[6]、北京^[7,8]、辽宁^[9]、江苏^[10]、陕西、河南^[11,12]、山东^[13]、陕西、山西^[14,15]和四川^[16]等地; 从样品年代上来看, 最早的属于战国时期, 最晚则是明清时期; 总之, 浮凸组织样品出现的范围是广泛的。1979 年满城汉墓出土铁器中, 发现铁镞 M1:4344 的铁素体晶界处有浮雕状区域, 可以认为是国内最早发现的古代钢铁制品中的浮凸组织, 满城汉墓铁镞的检测结果表明浮雕状组织是晶粒间界处某种元素的偏析造成的。王可利用扫描电镜能谱、X 射线荧光分析及显微硬度分析等方法, 对元大都遗址出土 10 件具有浮凸组织的铁器进行了检测, 结果表明是来自矿石的磷元素引起的浮凸组织。

总之, 前人工作有一点是相同的, 即磷在纯铁中都产生偏析现象, 并形成一定组织, 即是我们所讨论的浮凸组织。上述研究对产生浮凸组织样品与时

收稿日期: 2002-12-17; 修回日期: 2003-03-13

日本学术振兴会科学研究补助金 (特别研究员奖励费) 资助

第一作者信息: 陈建立, 男, 1973 年 3 月生, 2001 年毕业于北京科技大学科学技术史专业, 博士, 现在日本国立历史民俗博物馆访问学者, 通信地址: 日本千叶县佐仓市城内町 117, 285-8502, E-mail: jianli-chen@rekihaku.ac.jp

间、地点、材质、工艺等之间的关系、对浮凸组织的形貌特征、浮凸组织与晶粒间界、夹杂物之间的联系等未进行分析与总结。本工作选择 14 件具有浮凸组织的样品再次较系统、深入地进行了观察与研究。

2 实验方法和结果

2.1 样品的采集和分析方法

由于存在浮凸组织的多件古代铁器样品在鉴定工作完成以后已归还原单位,所以根据现有情况,只对 14 件样品进行研究。14 件样品中有山西天马-曲村公元前 8 世纪的残铁片 1 件,山东临淄战国时期铁锥 1 件,北京老山汉墓铁刀 1 件,四川

绵阳西汉铁刀 1 件,辽宁北票喇嘛洞魏晋时期铁矛 1 件,山西永济唐代铁牛中铁条 1 件,其余 8 件为北京元大都遗址出土铁器。为了深入研究浮凸组织产生的原因,选择金相组织观察、显微硬度分析、扫描电镜能谱分析(SEM-EDS)和化学分析等方法进行。

2.2 金相组织观察

样品经过镶样、磨光、抛光,再用 4% 硝酸酒精溶液或 Stead 试剂浸蚀,然后在金相显微镜下观察金相组织,并拍摄组织照片,金相鉴定结果如表 1。Stead 试剂由 CuCl_2 1g、 MgCl_2 5g、 HCl 1mL、 H_2O 20mL、酒精 100mL 配成,是一种可以显示磷偏析的试剂。

表 1 具有浮凸组织样品金相组织及材质

Table 1 Metallographic Microstructure of Samples with Ghosting Structure

样品号及名称	金相组织	材质
1 2401 山西天马-曲村	铁素体晶粒粗大,晶粒度 1 级,夹杂物以 FeO 为主,沿加工方向拉长,夹杂物周围及晶粒内均有浮凸组织,图 1。	块炼铁锻打
2 4505 山东临淄铁锥	铁素体基体,局部有浮凸组织,氧化亚铁-硅酸盐复相夹杂物较多,晶粒及夹杂物沿加工方向变形延伸,并有折弯痕迹。	块炼铁锻打
3 M1 北京老山汉墓残铁器	残铁器 M1 的金相组织为珠光体+铁素体,含碳量约为 0.3%,晶粒度 8 级,单相硅酸盐夹杂,有铸造缺陷(缩孔),一边含碳量稍高,另一边在铁素体处有浮凸组织,图 2。	铸铁脱碳钢锻打
4 1930 四川绵阳铁板	铁素体组织,晶粒大小不均匀,有块状及网状浮凸组织,块状浮凸组织处晶粒较大,亚复相夹杂变形拉长系锻打制成,图 3。	炒钢锻打
5 7107(M4:44) 辽宁北票铁矛	铁素体基体,晶粒度 4 级,晶内有浮凸组织,夹杂物较少,图 4。	炒钢锻打
6 4406 山西永济铁牛中铁条	铁素体组织,晶粒大小不均匀,夹杂物较多,上有浮凸组织,图 5。	炒钢
7 4020 北京元大都铁铲	铁素体基体,晶粒度 5 级,有浮凸组织,硅酸盐夹杂,数量较多,图 6。	炒钢锻打
8 4029 元大都铁侧刀	铁素体基体,晶粒大小不均匀,有些地方较粗大,有浮凸组织,有细长硅酸盐夹杂。	炒钢锻打
9 4039 元大都铁镊子	铁素体基体,晶粒度大小不均匀,有长条状夹杂,样品有两个区域浮凸组织较多,呈羽毛状,有的位于夹杂物周围,有的则分布于晶界间界两侧,图 7,8,9。	炒钢锻打
10 4047 元大都铁凿	铁素体基体,晶粒度 3 级,有浮凸组织带,有长条硅酸盐夹杂,图 10。	炒钢锻打
11 4052 元大都残铁件	铁素体基体,晶粒度 3-4 级,有浮凸组织,沿加工方向排列,有大量条块状硅酸盐夹杂,图 11。	炒钢锻打
12 4058 元大都铁斧	铁素体基体,晶粒度 4 级,有网状浮凸组织,沿加工方向有条状复相夹杂,图 12。	炒钢锻打
13 4063 元大都铁器	铁素体基体,组织不均匀,有的地方有浮凸组织,用 Stead 试剂浸蚀以后,浮凸组织呈枝晶状,图 13。	炒钢锻打
14 4068 元大都铁熨斗	铁素体晶粒大小不均匀,大的 2 级,小的 4 级,有浮凸组织, FeS 夹杂较多,条块状硅酸盐夹杂。	炒钢锻打

(注:图 1-13 见彩版插页 1-2)

通过仔细观察收集到的样品,发现浮凸组织与夹杂物和铁素体晶粒间界有一定的关系,并存在有不同的形貌。

2.2.1 与夹杂物的关系 有的样品中的浮凸组织出现于夹杂物周围,似以夹杂物为中心,如图 1、图 7(见彩版插页 1);而有的样品则没有这种现象,有浮凸组织的地方没有夹杂物,或浮凸组织与夹杂物分布在不同的分层组织中,如图 6(见彩版插页 1)、图 10(见彩版插页 2)、图 11(见彩版插页 2)。说明浮凸与夹杂物的关系比较复杂,应再做细致的分析研究。

2.2.2 与晶界的关系 有的样品浮凸组织在晶界处

停止,表现为两相邻晶粒中的浮凸组织在晶界处断裂,即两晶粒各自都有一个独立的浮凸组织,并在晶界处开始,如图 8,图 9(见彩版插页 2);有的是通过晶界联在一起,图 11(见彩版插页 2);有的浮凸组织本身组成较大的晶粒,如图 4(见彩版插页 1)。

2.2.3 浮凸组织的形貌 浮凸组织具有不同的形貌。有的呈现羽毛状,如图 7(见彩版插页 1);有的则是联接成网状结构,如图 6(见彩版插页 1)、图 11(见彩版插页 2),鉴定的 14 件样品中有 4 件具有网状浮凸组织;有的呈现块状,如图 2、4(见彩版插页 1);有的则呈现枝晶状,如图 13(见彩版插页 2)。

2.3 显微硬度分析

利用 NMT-3 型显微硬度计对永济铁牛 4406、元大都铁镊子 4039 和残铁器 4063 等 3 件样品进行显微硬度的测试,采用 20g 载荷,结果见表 2。韩汝

玠对徐州五十炼钢剑 B18 样品不同部位的显微硬度^[17],王可对元大都部分有浮凸组织铁器样品(4029、4047、4052、4058 和 4068 等 5 件)进行显微硬度测定结果^[18]一同列于表 2 中。

表 2 部分有浮凸组织样品显微硬度值*
Table 2 Microhardness analysis of samples with ghosting structure (kg/mm²)

样品名称、样品号	测试部位	硬度值	HM	平均值		
永济铁牛内铁条 4406	浮凸区	295	283	275	284	
	无浮凸区	246	232	235	237	
元大都铁镊刀 4029	浮凸区	248	233	220	233	
	无浮凸区	215	203	200	206	
元大都铁镊子 4039	浮凸区	290	310	285	306	298
	无浮凸区	205	239	241		228
元大都铁凿 4047	浮凸区	270	264	276	253	266
	无浮凸区	207	211	224	207	212
元大都残铁器 4052	浮凸区	309	259	264		277
	无浮凸区	259	228	220		235
元大都铁斧 4058	浮凸区	282	233	295		270
	无浮凸区	203	176	245		208
元大都铁器 4063	浮凸区	251	262	275	245	258
	无浮凸区	215	212	192	220	235
元大都铁熨斗 4068	浮凸区	238	248	196		228
	无浮凸区	113	120	131		121

* 测试时,本工作采用载荷为 20g,王可采用载荷为 10g。

从检测结果可以看出,浮凸组织的硬度值均比基体的硬度高,基体的显微硬度为 121 - 294kg/mm²,而浮凸组织的显微硬度位于 228 - 305kg/mm² 之间。

2.4 样品的成分分析

为比较有浮凸组织和没有浮凸组织的样品微量元素特别是磷含量的差别,选择现代生铁料、元大都

铁镊刀 4030 等没有浮凸组织的铁器样品 3 件,元大都铁斧 4059、唐永济铁条 4406 等 6 件有浮凸组织样品,经北京科技大学分析测试中心用 X 射线荧光和原子吸收光谱法进行化学成分分析,结果见表 3。表 3 表明,有浮凸组织的样品磷含量比没有浮凸组织的磷含量高 10 倍左右。

表 3 铁器中的磷含量
Table 3 Phosphorus content in ancient iron artifacts (wt%)

样品名	样品号	制造	组织特征	X 射线荧光分析	原子吸收光谱
现代生铁料		铸	无浮凸	0.03	0.04
元大都铁镊刀	4030	锻	无浮凸	0.01	
元大都铁剑	4034	锻	无浮凸	0.02	
元大都铁斧	4059	锻	有浮凸	0.22	0.210
元大都铁镊子	4039	锻	有浮凸		0.400
元大都铁斧	4058	锻	有浮凸		0.170
元大都铁二齿叉	4061	锻	有浮凸		0.226
元大都铁凿	4047	锻	有浮凸		0.260
唐永济铁条	4406	锻	有浮凸		0.300

为了研究有浮凸组织样品内部元素组成的差别,采用扫描电镜能谱分析仪来测定浮凸组织

和金属基体及夹杂物的元素组成。扫描电镜的放大倍数可变范围宽,景深大,分辨率高,能直接

观察和测定样品的原始表面形貌和元素组成,并且能直接使用金相样品,制样方便。故本实验对由于样品量少而不能进行化学分析的样品采用扫描电镜进行元素组成的测定。使用的仪器为 Cambridge S-250MK3 扫描电镜和 LinkAN10000 能谱仪,由于能谱仪中探测器铍(Be)窗口的吸收作

用,样品中原子序数小于 11 的轻元素不能检测。本次分析所用激发电压为 20kV,检测时间对于夹杂物为 50s,对于金属基体为 100s。其中对有浮凸组织样品的金属基体和浮凸组织成分分析结果见表 4,由于篇幅所限,对夹杂物的分析结果不再列出。

表 4 有浮凸组织样品的金属基体和浮凸组织成分分析

Table 4 SEM-EDS Analysis Results of Ghosting Structure and Its Neighboring Areas (wt/%)

样 品	检测部位	Fe	P	备 注
天马-曲村残铁块 2401	有浮凸处 A		0.5	文献[19]
	无浮凸处 B		0.15	
元大都铁镊子 4039	有浮凸处 A	99.4	0.6	含磷
	有浮凸处	99.4	0.6	
	有浮凸处	99.4	0.6	
	有浮凸处	99.5	0.6	
	无浮凸处 B	99.7	0.3	
	无浮凸处	99.7	0.3	
	无浮凸处	99.7	0.3	
	无浮凸处	99.6	0.4	
元大都铁铲 4020	有浮凸处 A	99.9	0.1	含磷
	有浮凸处 B	99.3	0.7	
	有浮凸处 C	99.3	0.7	
元大都残铁器 4052	有浮凸处 A	99.3	0.7	含磷
	有浮凸处	99.4	0.6	
	无浮凸处	99.6	0.4	
	无浮凸处 B	99.7	0.3	
	白条状	99.5	0.5	
元大都铁斧 4058	无浮凸处 A	99.8	0.2	含磷
	无浮凸处 C	99.8	0.2	
	无浮凸处 D	99.8	0.2	
	有浮凸处 B	99.5	0.6	
	有浮凸处 E	99.6	0.4	

从表 4 可以看出,有浮凸组织的样品的磷含量要比没有浮凸组织样品的磷含量高一个数量级,出现浮凸组织样品的磷含量一般为 0.2% 以上,而无浮凸组织样品的磷含量一般仅为 0.02% 左右;但就有浮凸组织样品内部而言,磷含量的分布也不均匀,浮凸组织中的磷含量为 0.4%~0.8%,而基体的磷含量为 0.2%~0.4%,前者磷含量要比后者高 2~3 倍,表明浮凸组织的出现与磷有必然的联系,显示因为磷含量的不同而产生了磷偏析。

对于有浮凸组织样品的夹杂物进行元素组成分析,结果表明有的样品有浮凸组织处金属基体的磷含量高,夹杂物的磷含量亦比较高,而有的样品夹杂物的磷含量与浮凸组织的出现没有一定的关系。

3 浮凸组织形成原因初探

3.1 磷元素的偏析形成了浮凸组织

从有浮凸组织的样品的金相组织鉴定中可以看

出,出现浮凸组织的样品有块炼铁、炒钢和铸铁脱碳钢等 3 种材质,尽管时间有早有晚,地域差别又较大,但是浮凸组织大部分出现于含碳较低的铁素体组织中(老山汉墓 M1 出土铁器例外,该件样品含碳量较高),并且全部为锻造制品。可见浮凸组织的出现与铁制品的材质及钢铁冶炼技术没有必然的联系,和时间也没有必然的联系。从出土铁器的地点来看,出现浮凸组织的地域差别较大。有浮凸组织样品磷平均含量要比没有浮凸组织的样品磷含量高;在有浮凸组织样品内部的浮凸组织的磷含量也比附近基体高;并且浮凸组织的显微硬度比同一样品基体高;同时具有与 α -Fe 基体不同的微观结构。从成分分析结果(表 3,4)可以看出,含有浮凸组织样品的磷含量比没有浮凸组织样品的磷含量高一个数量级,浮凸组织比附近金属基体的磷含量高 2~3 倍,充分说明了浮凸组织的产生与磷的关系,浮凸组织的出现与样品的材质、制作时间及地点尚未发现

有必然的联系。

3.2 磷的来源

经过检测的有浮凸组织的样品中磷含量较高,说明浮凸组织的形成是磷偏析引起的,而古代钢铁制品中磷则是直接来自矿石。根据磷的物理化学性质,在冶炼过程中矿石中磷会全部进入铁中,即使对高磷含量的生铁进行脱碳退火处理或进行炒炼时,铁中的磷也很难被氧化脱去。但是在生铁冶炼时,不同的造渣剂可能形成不同磷含量的铁制品。对有浮凸组织样品的夹杂物的硅和磷含量亦利用扫描电镜能谱分析做了分析(限于篇幅,本文没有列出数据),结果可以发现夹杂物中随硅含量的增加,磷含量并没有明显的增加,反而有所减少,说明炉渣和夹杂物的酸碱性对金属及夹杂物中磷含量有重要影响。魏寿昆于1943年对四川钢厂贝赛麦法炼钢脱磷问题进行了研究,指出利用四川当地的铁矿冶炼出的生铁,磷含量可达0.15%~0.4%,而去磷也必须在碱性作业下才能进行,即 SiO_2 含量不应超过10%~12%^[20]。

由此可见,在古代有限的生铁冶炼及制钢的知识条件下,不可能有意识地进行脱磷处理,这一点也可以从出土地点分布的广泛性和持续时间的长期性看出。所以引起浮凸组织出现的微量元素磷的来源主要是矿石中的磷,但也不排除制作器物过程中有微量磷元素进入铁中的可能,如满城汉墓出土的钢剑和错金书刀,经鉴定是经过固体渗碳处理的,由于渗碳剂中可能使用了骨灰作促渗剂,钢中的氧化亚铁夹杂物中含有较多的磷和钙,但未发现存在浮凸组织^[21]。

经过鉴定的中国古代铁制品,磷含量一般在0.1%~0.8%之间,但是这些样品均为生铁制品(碳含量为1.71%~4.53%),没有发现浮凸组织现象。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,经化验为含磷0.7%的灰口铁;巩县铁生沟河三冶铁遗址出土铁器化学分析,部分样品含磷量为0.15%~0.49%之间;总之,古代生铁制品中磷的含量比较稳定。但是在河南巩县铁生沟和南阳瓦房庄冶铁遗址中没有发现具有浮凸组织的铁器值得考虑,可能原因是这批铁器主要为含碳量高的钢材和生铁制品,而很少发现低碳含量的样品所致。在欧洲古代铁器中磷含量一般较高,有的达到1%^[22],并且一般为块炼铁制品,碳含量较低,发现由磷偏析引起浮凸组织较多。对于是否有意识地使用高磷矿石冶炼得到高磷含量的铁制品,以提高铁器的使用性能这个问题值得深入研究。

3.3 浮凸组织不同形貌的形成原因

古代钢铁制品中的浮凸组织是在冶炼时矿石中的磷进入铁中,而古人限于技术条件不能有意识地进行脱磷处理所形成。从Fe-P合金相图中可知,当这些含磷铁制品在1000℃左右锻造时,它形成两相,即含磷量低的奥氏体和高磷含量的铁素体,在冷却过程中,奥氏体又形成低磷含量的铁素体,而高磷部分的铁素体依然存在,由于磷在铁素体中很难通过扩散使之均匀化,所以在形成的两种铁素体中磷很难重新分布均匀,从而产生磷偏析,并多分布在原奥氏体晶界;由于磷在铁中扩散速度很慢,磷含量高时,在铁素体晶界上形成磷化铁薄膜。由于磷的半径较大,基体固溶少量的磷,都能引起晶格畸变,因此使组织的显微硬度提高。磷在铁中扩散速度较慢,因此具有磷偏析的钢,要想获得均匀的组织是比较困难的,在加热锻造过程中,只能改变铁素体晶粒的大小,而磷偏析不能予以消除。

样品元大都残铁器4063经过Stead试剂浸蚀以后的金相组织如图13(见彩版插页2),该图较好地表现出这一点,从金相组织中可以清楚地看出磷偏析呈枝晶状组织。元大都铁镊子4039的羽毛状浮凸组织则有部分位于现在的铁素体晶粒间界上,如图9(见彩版插页2),并且两相邻晶粒内浮凸组织具有不同的方向,表明在浮凸组织形成过程中,磷是在不同的方向上偏析的。对于块状浮凸组织,如老山汉墓M1出土铁块(图2(见彩版插页1)) and 北票喇嘛洞铁矛7107(M4:44)(图4(见彩版插页1)),可以认为是磷含量较高所致。

经过鉴定的14件有浮凸组织的样品中,存在网状浮凸组织的样品有4件。其中元大都残铁器4052的金相组织图11(见彩版插页2)中可以看出,该件样品是经过锻打得到的,而网状浮凸组织则沿加工方向变形,表明磷偏析引起的浮凸组织并没有因为锻打而被消除。同时,目前所看到的铁素体晶粒间界与浮凸组织的网状结构不重合在一起,其他样品也有相同的现象。而有的样品现在的铁素体晶粒间界和网状浮凸组织的边界平行。产生这种现象的原因是当时的铁素体晶粒在再结晶过程中,磷偏析组织没有随之运动?还是样品在埋葬条件下长期时效引起的晶界移动?需要进一步的研究。

4 小结

通过对古代钢铁制品中浮凸组织的研究工作可知,浮凸组织产生的最基本原因是由于矿石中的磷在冶炼过程中进入铁中,而在随后的脱碳退火和冷、

热加工过程中都不能有效地脱去,又由于固溶在铁中的磷存在偏析,阻止或随后影响铁素体晶界的移动,因此形成了浮凸组织。

致谢 本工作得到日本学术振兴会科学研究辅助金(特别研究员奖励费)资助;北京科技大学材料物理系吴杏芳教授,北京科技大学材料系电镜室裘宝芹、王连伟老师,北京科技大学冶金与材料史研究所柯俊教授、孙淑云教授、刘建华老师和姚建芳老师,日本国立历史民俗博物馆斋藤努助教授、坂本稔博士和小濑户惠美博士,对本文的写作进行了指导和帮助;辽宁省文物考古研究所、北京市文物考古研究所、山东省文物考古研究所、北京大学考古系和四川绵阳市博物馆提供铁器实验样品,作者对此表示感谢。

参考文献:

- [1] Hayfield R. Sinhalese iron and steel of ancient origin[J]. J Iron Steel Inst, 1912, 88 (1): 134 - 172.
- [2] Stead J E. Iron, carbon and phosphorus[J], J Iron Steel Inst 1915 91: 141 - 198.
- [3] Robert B Gordon. The quality of wrought iron evaluated by microprobe analysis[A]. In: Roming A D, Goldstein Jr, Eds. Microbeam analysis [C]. San Francisco Press, 1984, 231 - 234.
- [4] Robert B Gordon. Strength and structure of wrought iron[J]. Archaeo-materials, 1988, 2 : 109 - 137.
- [5] Donna L Belcher. A metallographic study of 18th century woodworking tools from the williamsburg collection[D]. Master thesis of Lehigh University, May 18, 1994.
- [6] 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[A]. 见: 满城汉墓发掘报告[M]. 北京: 文物出版社, 1980. 369 - 376.
Optical Microscopy Laboratory at BUIST. Microscopic examination of metallic objects unearthed from a Han Tomb (113B.C.) at Mancheng Hebei Archaeology Institute of China Social Science Academy, Cultural Relics Management Department of Hebei Province[A]. In: Han Tombs at Mancheng[M], Beijing: Cultural Relics Press, 1980. 369 - 376.
- [7] 王 可. 北京科技大学冶金与材料史研究所硕士学位论文[D], 1988.
WANG Ke. The development of iron smelting by using coal and steel making by *Shan - Lian* method after Song Dynasty as seen from the examination of iron artifacts[D]. Master thesis of the Institute of Historical Metallurgy at University of Science and Technology of Beijing, 1988.
- [8] 陈建立. 北京老山汉墓出土铁器的保护与分析[J]. 待发表
CHEN Jian - li. The metallographic study and protection on the iron and steel artifacts unearthed from Laoshan[J]. Beijing. unpublished.
- [9] 北京科技大学冶金与材料史研究所, 辽宁文物考古研究所. 北票喇嘛洞三燕文化墓地出土铁器的金相实验研究[J]. 文物, 2001, (12): 71 - 79.
Institute of Historical Metals and Materials at University of Science and Technology of Beijing, Liaoning Provincial Archaeology Institute. The metallographic study on the iron and steel artifacts unearthed from Tombs of Three - Yan Cultural at Lamadong, Beipiao, Liaoning[J]. Cultural Relics, 2001, (12): 71 - 79.
- [10] 北京科技大学冶金与材料史研究所, 徐州汉兵马俑博物馆. 江
苏徐州狮子山西汉楚王陵出土铁器的金相实验研究[J]. 文物, 1999, (7): 74 - 81.
Institute of Historical Metals and Materials at University of Science and Technology Beijing, Xuzhou Museum of the Terra - Cotta Warrings and Horses of Han Dynasty. Metallographic study on iron artifacts unearthed from Tomb of Chu precinct of the Western Han Dynasty in Xuzhou[J]. Cultural Relics, 1999, (7): 84 - 91.
- [11] 苗长兴. 北京科技大学冶金与材料史研究所硕士学位论文[D], 1991.
MIAO Chang - xing. The development of iron and steel technology of the Late Period of feudalism society as seen from the examination of iron artifacts unearthed from Henan Province[D]. Master thesis of the Institute of Historical Metallurgy at University of Science and Technology of Beijing, 1990.
- [12] 李秀辉, 韩汝玢. 永城保安山寝园及二号墓出土金属器物的鉴定[A]. 见: 河南省文物研究所. 永城西汉梁国王陵与寝园. 附录一[C], 郑州: 中州古籍出版社, 1996. 276 - 285.
LI Xiu - hui, HAN Ru - bin. The study on the metal artifacts unearthed from the Liang State mausoleum precinct and No. 2 Tomb at Baoanshan, Yongcheng[A]. In: Henan Provincial Archaeological Institute: Excavations in the Liang State Mausoleum Precinct of the Western Han Dynasty in Yongcheng[C]. Zhengzhou: Central China Ancient Books Publishing House, 1996. 276 - 285.
- [13] 陈建立. 山东临淄墓葬出土战国铁器实验研究[J]. 待发表
CHEN Jin - li. The metallographic study on the iron and steel artifacts unearthed from Linzi, Shandong Province[J]. unpublished.
- [14] 段红梅. 北京科技大学冶金与材料史研究所博士学位论文[D], 2001.
DUAN Hong - mei. Survey and study of the ferrous artifacts of warring states period unearthed from Shanxi, Ph. D. dissertation, Institute of History of Metallurgy and Materials at University of Science and Technology of Beijing[D], 2001.
- [15] 韩汝玢. 天马-曲村遗址出土铁器的鉴定[A]. 见: 北京大学考古系商周组, 山西省文物考古研究所. 天马-曲村[C]. 北京: 科学出版社, 2000. 1178 - 1180.
HAN Ru - bin. Study on the iron objects unearthed from Tianma - Qucun[A], Zou Heng: Tianma - Qucun 1980 - 1989[C]. Beijing: Science Press, 2000. 1178 - 1180.
- [16] 孙淑云, 陈建立. 四川绵阳西汉墓出土金属器的鉴定[J]. 待发表.
SUN Shu - yun, CHEN Jian - li. The metallographic study on the bronze and iron artifacts unearthed from Mianyang, Sichuan[J]. unpublished.
- [17] 韩汝玢, 柯 俊. 中国古代的百炼钢[J]. 自然科学史研究, 1984, (4): 316 - 320.
HAN Ru - bin, KE Tsun. Steel of hundred refining (Bailian Steel) in ancient China[J]. Stud Hist Nat Sci, 1984, (4): 316 - 320.
- [18] 王 可. 北京科技大学冶金与材料史研究所硕士学位论文[D], 1988.
WANG Ke, The development of iron smelting by using coal and steel making by *Shan - Lian* method after Song Dynasty as seen from the examination of iron artifacts. Master thesis of the Institute of Historical Metallurgy at University of Science and Technology of Beijing [D]. 1988.

- [19] 韩汝芬. 天马-曲村遗址出土铁器的鉴定[A]. 见: 北京大学考古系商周组, 山西省文物考古研究所. 天马-曲村[C]. 北京: 科学出版社, 2000. 1178-1180.
HAN Ru-bin. Study on the iron objects unearthed from Tianma-Qucun[A], Zou Heng: Tianma-Qucun 1980-1989[C]. Beijing: Science Press, 2000. 1178-1180.
- [20] 魏寿昆. 贝赛麦法炼钢去磷问题[J]. 矿冶(复刊号). 1943, (3): 1-22.
WEI Shou-kun. The problem of distribution of phosphorus in the bessemer steel making process[J]. *Mine and Smelting*, 1943, (3): 1-22.
- [21] 李众. 中国封建社会前期钢铁冶炼技术发展的探讨[J]. 考古学报, 1975, (2): 1-22.
LI Zhong. The development of iron and steel technology in ancient China[J]. *Acta Archaeol Sin*, 1975, (2): 1-22.
- [22] Tylecote R E. Metallurgy in archaeology, a prehistory of metallurgy in the British isles[M]. London: Edward Arnold(Publishers)LTD, 1962. 209, 243.

Investigation of ghosting structure in the iron and steel artifacts

CHEN Jian-li¹, HAN Ru-bin², Minec Imamura¹

(¹ Department of Museum Science, National Museum of Japanese History,
117 Jonai-Sho, Sakura-shi, Chiba, 285-8502, Japan)

(² Institute of History Metallurgy & Materials, University of Science and Technology of Beijing,
Beijing 100083)

Abstract: Among all the ancient Chinese iron and steel artifacts that have been examined, more than 40 samples have ghosting structure, which is a significant phenomenon worth to study deeply for that it is seldom appeared in modern material. In order to research the reason that caused this kind of microstructure, 14 samples were selected and investigated by using metallographic, micro-hardness test, SEM-EDS and chemical analysis. These artifacts were excavated from Beijing, Liaoning, Shanxi, Shandong and Sichuan provinces. The dates of the making of these artifacts were varied from 8th century BC to 14th century AD. The metallographic analyses show that these artifacts were made by bloomery iron, puddling steel and decarburized steel and there were three kinds of microstructures: feather, block, reticular and crystal shaped ghosting structure. The chemical analyses indicate that the phosphorus content of samples with ghosting structures were 10 times higher than those samples without ghosting structure, and phosphorus content of areas having ghosting structure were 2-3 times higher than the areas without ghosting structure for the same sample. The micro-hardness test shows the similar condition: the micro-hardness of ghosting structure is higher than that of neighborhoods without ghosting structure. All the facts show that the structures were caused by phosphorus segregation during the smelting and forging process. Due to the chemical characters of phosphorus, it is very difficult to be reduced in the process of iron smelting and forging in the ancient times. In case of high phosphorus content ores, fuels or other materials were used to produce iron and steel, phosphorus segregated in the boundary of austenite grain, and in the succedent processes the high phosphorus areas were kept still, the ghosting structures were then appeared.

Key words: Ghosting structure; Ancient iron and steel objects; Phosphorus segregation

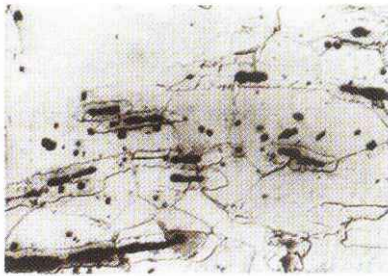


图1 天马-曲村春秋早期残铁器240 浮凸组织位于夹杂物周围 X100

Fig.1 Ghosting structure appeared around slag inclusions in iron fragment 240 unearthed from Tianma-Qucun, Shanxi X100 (etchant: 4% Nitah)

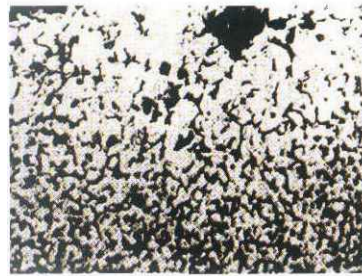


图2 北京老山汉墓M1 块状浮凸组织 X200

Fig.2 Block shaped ghosting structure in iron object unearthed from Laoshan, Beijing (the Han Dynasty) X200 (etchant: 4% Nitah)



图3 四川绵阳西汉铁铲 1930 网状浮凸组织较多 X100
Fig.3 Reuecular ghosting structure in iron shovel 1930 unearthed from Mianyang, Sichuan (the Han Dynasty) X100 (etchant: 4% Nitah)

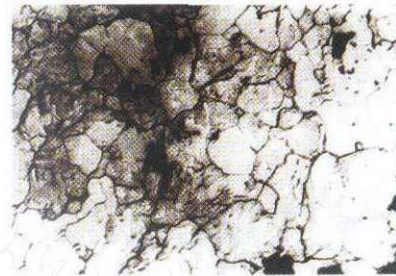


图4 北京喇嘛洞铁矛 7107 (M4-44) 块状浮凸组织 X200

Fig.4 Block shaped ghosting structure in iron spear 7107 (M4-44) unearthed from Lamadong, Liaoning X200 (etchant: 4% Nitah)

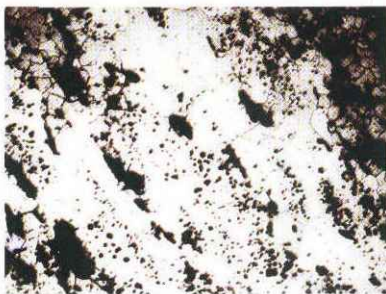


图5 唐永济铁牛中铁条 4406 浮凸组织较多 X100
Fig.5 Ghosting structure in iron cattle 4406 in Yongji, Shanxi X100 (etchant: 4% Nitah)

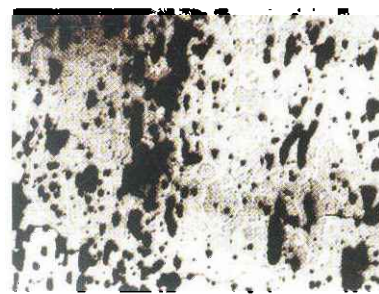


图6 元大都铁铲 4120 网状浮凸组织 X100
Fig.6 Reuecular ghosting structure in iron shovel 4120 unearthed from Yuandadu, Beijing X100 (etchant: 4% Nitah)

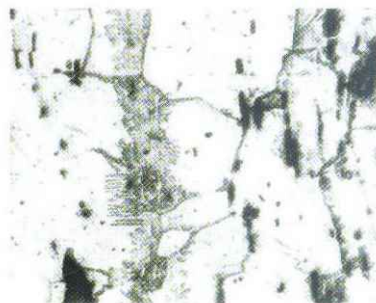


图7 元大都铁镊子 4039 羽毛状浮凸组织 X100

Fig.7 Feather shaped ghosting structure in iron forceps 4039 unearthed from Yuandadu, Beijing X100 (etchant: 4% Nitah)

注: 图 1-7 原图打 8 折、图 8-13 原图打 9 折

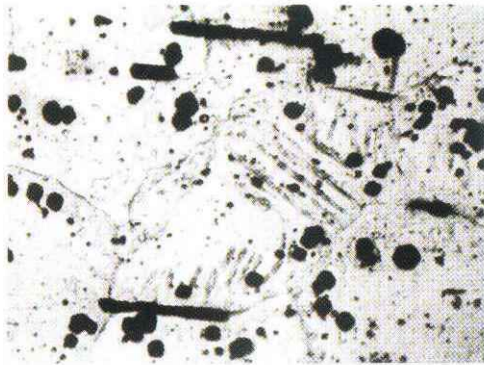


图 8 元大都铁镊子 4039

浮凸组织在不同晶粒中取向不同 X250

Fig.8 Ghosting structure with different directions in different grains in iron forceps 4039 unearthed from Yuandadu, Beijing X250 (etchant: 4% Nital)



图 9 元大都铁镊子 4039

浮凸组织沿晶粒间界向不同方向生长 X250

Fig.9 Ghosting structure with different directions in different grains in iron forceps 4039 unearthed from Yuandadu, Beijing X250 (etchant: 4% Nital)

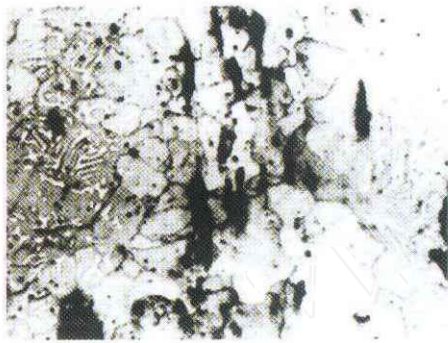


图 10 元大都铁凿 4047

浮凸组织分层分布 X100

Fig.10 Localised ghosting structure in iron chisel shovel 4047 unearthed from Yuandadu, Beijing X100 (etchant: 4% Nital)

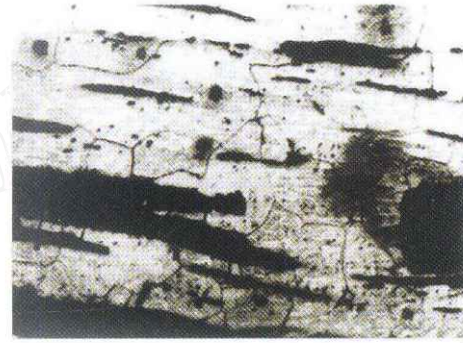


图 11 元大都残铁器 4052

网状浮凸组织和夹杂物无关 X100

Fig.11 Reticular ghosting structure in iron object 4052 unearthed from Yuandadu, Beijing X100 (etchant: 4% Nital)



图 12 元大都铁斧 4058

网状浮凸分层分布 X100

Fig.12 Localised reticular ghosting structure in iron axe 4058 unearthed from Yuandadu, Beijing X100 (etchant: 4% Nital)

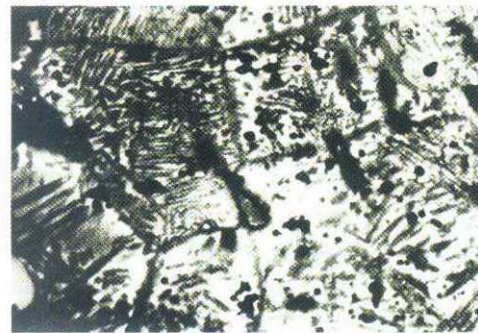


图 13 元大都铁器 4063

枝晶状浮凸组织 X100 (Stead 试剂浸蚀)

Fig.13 Crystal ghosting structure in iron object 4063 unearthed from Yuandadu, Beijing X100 (etchant: 4% Nital)