

冶金研究



METALLURGY RESEARCH

(2004年)

主 编 王新华

副主编 李京社 朱 荣

冶金工业出版社



冶金研究

(2004 年)

主 编 王新华
副主编 李京社 朱 荣

江苏工业学院图书馆
藏书章

北 京
冶金工业出版社
2004

内 容 提 要

本书收录了冶金方面的学术论文 67 篇,内容涉及钢铁冶炼、有色金属冶炼、材料冶金环保、冶金物理化学等研究领域;重点对超级钢和优质钢的冶炼、炉外精炼、高效连铸、冶金物流管理、冶金环境保护、高新材料制备等课题进行了深入探讨;所选论文内容均为近一两年的科研成果。

本书可供冶金、材料、环保、能源、管理等领域的科研、生产、教学、管理人员学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

冶金研究. 2004 年/王新华主编. —北京:冶金工业出版社, 2004. 4

ISBN 7-5024-3477-1

I. 冶… II. 王… III. 冶金—文集 IV. TF-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 013281 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 刘小峰 美术编辑 王耀忠

责任校对 符燕蓉 李文彦 责任印制 牛晓波

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2004 年 4 月第 1 版, 2004 年 4 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 23.5 印张; 566 千字; 366 页; 1—1500 册

60.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

《冶金研究》编委会名单

编委会主任 杨天钧

副 主 任 王新华

执 行 主 编 李京社 朱 荣

委 员(按姓氏笔画排序)

王新华	王福明	包燕平	邢献然	朱苗勇
朱旺喜	朱 荣	朱鸿民	刘 浏	孙淑云
苍大强	苏天森	李士琦	李京社	杨天钧
吴胜利	张建良	陈伟庆	赵 沛	郭占成
康永林	傅 杰	蔡开科		

编委会秘书 于 光

前 言

金属作为重要的基础原材料,在社会发展和人民生活中发挥着举足轻重的作用。尽管面临着其他材料的竞争,由于金属材料在资源储量、生产成本、回收再使用率和良好的综合性能等方面所具有的明显优势,在可以预见的将来,金属材料在材料工业中占据的统治地位不会改变。

冶金工业是国民经济发展的基础产业,二十多年来我国冶金工业取得了令人瞩目的成就,已发展成为世界第一产钢大国和重要的有色金属生产大国。可以预计,今后10~20年是中国冶金工业更快发展、整体实现现代化、走在世界前列的重要时期。为实现这一目标,冶金高等学校应该在人才培养和科学研究方面做出重要的贡献。

北京科技大学冶金学科是国内历史最悠久的冶金学科,渊源于1895年伊始的北洋大学矿冶系。1952年全国高校院系调整时,由北洋大学、唐山交通大学、西北工学院等5所高校的矿冶学科组建成北京钢铁学院(1988年改名为北京科技大学)并设立冶金系。冶金学科是北京科技大学的优势特色学科,师资雄厚,治学严谨,与冶金工业联系密切,半个世纪以来培养了大批高质量毕业生,获得了大批重要科学研究成果,为冶金工业的发展和冶金科技进步做出了重要的贡献,在国内、外享有很高声誉。

2002年4月值北京科技大学建校50周年之际,北京科技大学发起举办了第一届“冶金工程科学论坛”,并对会议中发表的部分学术论文进行收录整理,由冶金工业出版社出版了《冶金研究(2002年)》一书,受到了国内企业、院校、广大科技人员和冶金专业师生的欢迎。同年,北京科技大学还决定今后每年4月下旬都将定期举办“冶金工程科学论坛”,并对论坛上发表的学术论文进行整理,编辑出版《冶金研究》一书,以增强冶金学术交流,促进冶金科技发展,同时作为北京科技大学校庆的纪念。

“冶金工程科学论坛”学术报告范围包括冶金物理化学、钢铁冶金、有色金属冶金、冶金能源技术、冶金环境保护等领域的科学研究成果、新工艺、新技术、新产品等,欢迎国内冶金院校和企业的广大科技工作者踊跃投稿,共同办好“冶金工程科学论坛”。

《冶金研究》编委会



中国西北地区古代砷铜的研究(潜 伟 孙淑云)	1
铁矿石数据库及其优化配料(汪东亚 张建良 田文杰 等)	10
若干国内铁矿粉烧结液相流动性的试验研究(吴胜利 马洪斌 杜建新)	15
若干国内铁矿粉黏结相自身强度的实验研究(吴胜利 徐少兵 杜建新)	21
铁矿粉的铁矿物连晶特性的实验研究(吴胜利 刘 芳 杜建新 等)	26
烧结机尾断面图像处理及质量指标在线预测的研究(王雪伟 贾彦忠 梁德兰 等) ...	31
钠基膨润土在唐钢竖炉球团生产中的应用(李洪民 吴 铿 李安军 等)	36
热风炉系统实施双预热技术的软件开发(宗燕兵 苍大强 李玲珍 等)	41
供煤系统中煤粉输送性能的研究(刘建翔 吴 铿 张向国 等)	46
高挥发分烟煤喷吹工艺性能研究(刘秀梅 高 斌 张 娜 等)	50
Dofasco 钢铁公司提高焦炭强度的研究(程相利 蔡克难 宗燕兵 等)	55
由煤气温度和冷却壁热流强度预测高炉炉墙厚度(陈聂超 孙保顺 杨世山)	62
高炉铜冷却壁水流通道特性研究(宗燕兵 苍大强 郭发军 等)	69
铜板冷却壁热态试验研究(宗燕兵 苍大强 崔 衡 等)	74
用 Visual Basic 6.0 开发炼铁通用综合计算软件系统(王雪伟 贾彦忠 梁德兰 等)	79
含锌粉尘用于铁水预脱硅的热力学和动力学(梁 君 王 涛 陈伟庆 等)	85
铁水预处理先脱硫后脱硅模式的热力学和动力学浅析(韩 俊 徐安军 田乃媛)	91
济南钢铁公司炼铁—炼钢界面的多维物流剖析(邱 剑 田乃媛 杨宪礼)	98
转炉炼钢厂生产过程热停工研究与模块设计(查晓燕 刘 青 贺东风 等)	105
电炉—薄板坯连铸连轧流程钢水温度的调控(张 玮 田乃媛 江共养 等)	111
珠钢双流 CSP 生产线物流仿真系统的开发(江共养 田乃媛 张 玮 等)	116
中国现代电弧炉炼钢技术进展(傅 杰 王中丙 王新江 等)	122
20t 电弧炉冶炼工艺优化技术措施(孙永喜 李系红)	132
杭钢电炉钢厂 40Cr 钢清洁度的研究(薄风华 包燕平 刘建华 等)	137
极低硫钢精炼过程的脱氧工艺(李素芹 熊国宏 朱 荣 等)	142
高硫容极低硫钢精炼脱硫渣系(李素芹 李士琦 朱 荣 等)	148
冶炼含硼低碳钢时钢中成分对硼收得率的影响(赵振华 陈伟庆 李永东 等)	154
EAF—LF—CC 流程对钢中氮含量的影响分析(张培峰 包燕平 刘建华)	159
低氮钢生产技术研究(姜桂连 张 露 宋嘉鹏 等)	163
高碳硅锰脱氧钢中 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 类夹杂物的变形性能研究(卓晓军 王立峰 王新华 等)	168
帘线钢中 $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 类夹杂物生成条件的探讨(卓晓军 王立峰 王新华 等)	173
转炉—吹氩—连铸生产 45 钢的工艺研究(程爱民 路朝晖 杨明生 等)	180
转炉—连铸工艺开发 45 优碳圆钢的生产实践(张光德 郭宝志 杜东福 等)	185
72A 精炼研究(王海涛 许中波 靳庆峰 等)	188

IV 冶金研究(2004 年)

大容量中间包控流装置作用的流体动力学分析(李聿军 张家泉 张彩军 等)·····	194
连铸板坯带液芯连续轻压下过程的凝固与应力应变(崔立新 张家泉 陈志平 等)·····	201
板坯连铸凝固传热数学模型的开发与应用(王卫华 王安仁 杨太阳 等)·····	205
钢包中钢液温度的影响因素分析(韩传基 吴 凯 蔡开科)·····	211
球墨铸铁管生产中消除黑渣的工艺研究(王昌辉 李京社 姜 敏)·····	216
离心浇注钢管试验研究(连献功 李京社 傅 杰 等)·····	221
控制轧制工艺对不同微合金化低碳钢板组织和性能的影响(姚彦红 赵志毅 王连忠)·····	226
平展流燃烧湍流场的数值模拟(赵增武 苍大强 宗燕兵 等)·····	232
电脉冲处理时间对 Al-12.5%Si 合金凝固组织的影响(彭 锋 王静松 石向东 等)·····	239
电脉冲处理时间对过共晶铝硅合金(Al-15%Si)凝固组织的影响(石向东 薛庆国 彭 锋 等)·····	243
交流电场对 Al-15%Cu 合金凝固组织的影响(潘 文 苍大强 郭发军 等)·····	247
电脉冲处理对无氧铜凝固组织的影响(崔 衡 苍大强 宗燕兵 等)·····	250
纯铁与高洁净钢非均质形核特性的比较(黄 诚 宋 波 毛璟红 等)·····	254
三元系氧化物活度图的计算机识别与应用(王 莉 张炯明 王立峰)·····	259
石灰拜耳法新工艺处理中低品位铝土矿(冯文洁 赵志英 卜天梅)·····	265
在新型 65kA 三层液电解槽中精炼铝(英文稿)(卢惠民 冯亚平 袁文辉 等)·····	270
铝电解生产决策支持系统的建立及其应用(铁 军 朱旺喜 王若宾 等)·····	276
共沉淀掺杂制备锂离子电池正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (张 立 李建玲 王新东)·····	283
二硼化镁的制备方法及其性能研究现状(韩欢庆 卢惠民 邱定蕃)·····	287
四氧化三锰的制备方法(邹 兴 王国承 方克明)·····	291
氢还原法制备超微钨粉(郭晓菲 朱 骏 孙根生 等)·····	296
低成本海绵钛生产新方法(徐春森 冯亚平 卢惠民)·····	301
纳米 TiN-微米 Ti 复合粉的制备与表征(杨 梅 朱鸿民 孙根生)·····	308
铸造法制备 Al-Ti-C 中间合金中 TiC 颗粒的反应合成机制(胡宪正 谈荣生 蒋建清)·····	314
纳米 CeO_2 包覆 TiO_2 传感器材料的制备(吴凯军 刘丽丽 王习东 等)·····	319
用人工神经网络拟合 20CrMo 淬透性与成分的关系(孙继青 白 云 李士琦)·····	326
Ce(III)离子在 NaCl-2CsCl 熔盐中的阴极还原过程的研究(祁 雪 朱鸿民 曹战民)·····	330
弛豫铁电体 PMN-PT 陶瓷材料研究进展(邓金侠 邢献然)·····	338
高温固体颗粒床除尘器性能研究(何 鹏 苍大强 白 皓 等)·····	344
循环冷却水 pH 值自动控制系统的开发(张 兵 苍大强 李艳霞 等)·····	349
硅渣的综合利用(冯文洁 侯丙毅 莫传旭)·····	355
日本利用炼钢渣作为营养源增殖海洋浮游植物光合固定 CO_2 的研究 (李 宏 曲 英)·····	359
PHCs 污染土壤上 AM 菌根资源的生态调查(李 彬 苍大强 杨丽韞 等)·····	363

中国西北地区古代砷铜的研究^①

潜 伟 孙淑云

(北京科技大学)

摘 要:中国西北地区出土的古代砷铜表明中国经历过一个以砷铜为主要特征的铜合金发展阶段。砷在铜合金中的富集情况,既有 γ 相,又有其他富砷相,还有的只造成砷偏析。中国西北地区出土的古代砷铜有可能是共熔还原法生产出来的。根据目前资料,新疆哈密地区与甘肃河西走廊缺乏早期砷铜从外地传播而来的通道,而具备砷铜独立起源的必要条件,因此砷铜本地生产的可能性很大。

关键词:冶金史 砷铜 新疆 甘肃

ANCIENT COPPER-ARSENIC ALLOYS FROM NORTHWEST OF CHINA

Qian Wei Sun Shuyun

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: The copper-arsenic alloys unearthed from northwest of China indicated that there was a period from 2000BC to 500BC when the copper-arsenic alloy was developed well in China. Arsenic enriched in copper alloys with such methods as γ phase, arsenic-rich phase and arsenic eutectoid, etc. It is suggested that those artifacts were likely to be obtained by the co-smelting progress. These copper-arsenic alloys from Hami in Xinjiang and Hexi region in Gansu would rather like to be locally manufactured than be transmitted from outside China.

Keywords: archaeometallurgy copper-arsenic alloy Xinjiang Gansu

1 引言

砷铜一般是指铜砷二元合金,有时也将砷含量超过2%的砷锡青铜、铈砷青铜、铅砷青铜和铅砷锡青铜等也包括在内,这里讨论的砷铜为包括后者的广义“砷铜”,而将铜砷二元合金称为“砷青铜”。砷铜是中国古代铜合金的重要品种,主要出土于新疆哈密地区和甘肃河西走廊。本文拟对这些出土的砷铜进行金相检验和成分分析,并探讨这些砷铜的冶炼和中国西北地区砷铜独立起源的问题。

2 中国西北地区发现的砷铜

砷铜器物在新疆哈密地区发现较多。有人曾鉴定过哈密五堡水库墓地出土的2件铜器,都是含砷3%~4%的砷铜^[1]。天山北路墓地经过检验的39件未锈蚀的铜器中,砷含量

① 教育部博士点基金项目(20010008006)。

超过 2% 的占 30%, 砷含量超过 1% 的占 57%; 包括锈蚀的铜器样品共 89 件中, 超过 2% 砷含量的占 16%, 超过 1% 砷含量的占 35%。这说明砷作为一种重要的合金组成在天山北路基地的铜器中已经很常见了。南湾墓地经过检验的 14 件铜器样品中有 3 件砷含量超过 2%, 11 件样品的砷含量超过 1%, 也说明了砷铜在这里使用广泛; 焉不拉克墓地的 10 件样品中, 有 4 件砷含量超过 2%, 7 件砷含量超过 1%; 并且南湾和焉不拉克这两个墓地还发现有砷含量超过 10% 的高砷砷铜的存在, 这在目前国内其他早期墓地中还没有发现。哈密地区年代较晚的黑沟梁和拜契尔墓地各有 1 件铜器砷含量超过 2%, 分别有 5 件和 3 件砷含量超过 1%。这些说明砷铜是哈密地区早期铜器的一个重要特点, 并且在新疆史前时期铜器发展的第二阶段, 也就是南湾和焉不拉克墓地时期, 达到了最高峰。而新疆其他地区发现的砷铜器物却不多, 仅有克里雅河流域出土的 1 件残铜块的砷含量超过 2%。

甘肃河西走廊是另一个砷铜发现集中的地区。前人对属于四坝文化的民乐东灰山和酒泉干骨崖墓地出土的铜器进行分析检验, 发现有铜砷合金的材质。对民乐东灰山遗址出土的 8 件铜器进行原子吸收光谱分析(AAS), 结果全部样品均为砷铜制品, 砷含量在 2% ~ 6% 范围, 用扫描电镜能谱分析(SEM-EDAX)鉴定的另外 5 件民乐东灰山出土样品也是砷铜材质, 其加工方式都是锻造的^[2]。酒泉干骨崖墓地出土的 46 件铜器经过检验, 发现有 15 件样品的砷含量超过 2%, 其中既有耳环和铜泡等装饰品类, 也有锥、刀等工具类^[3]。对玉门火烧沟墓地出土铜器进行鉴定表明, 26 件经过扫描电镜能谱分析的铜器中有 8 件砷含量超过 2%, 占 31%^[4]; 而年代稍晚的沙井文化有 7 件经过检验的铜器砷含量均超过 1%, 其中有 5 件的砷含量超过 2%。此外, 在青海都兰吐蕃墓出土的铜器的检验中, 发现一件唐代的含砷 15.9% 的铜镞^[5]。

中国其他地区只有零星的砷铜器物出土, 如河南偃师二里头二期遗址发现有一件铜锥的砷含量为 4.47%^[6], 内蒙古朱开沟的早商遗址中发现有铜锡砷三元合金的戈^[7], 但大量出土砷铜器物的遗址和墓地还没有发现, 并未从整体上呈现出经历砷铜发展阶段。新疆哈密地区与甘肃河西走廊发现的公元前 2000 年至前 500 年的砷铜器物, 说明中国西北地区确实出现了使用砷铜的阶段, 与我国其他地区罕见砷铜器物形成了鲜明的对比。

3 砷铜的组织性能

这些出土的砷铜按砷含量的多少大致可以分为两类。砷含量 10% 以上的是高砷砷铜, 这类砷铜包括南湾墓地的 XJ215, 焉不拉克墓地的 XJ223、XJ224。其中焉不拉克墓地 T11 的铜珠 XJ224(图 1)是比较特殊的, 平均砷含量高达 28% 左右, 基体是 γ 相, 内有 $(\alpha + \gamma)$ 共晶相和硫化物夹杂, 这在中国目前检验的铜器中是仅见的。尽管高砷砷铜脆性较大, 但它质地坚硬耐腐蚀, 经过抛光后表面显出银亮色, 可以用做装饰品来代替银器。在高加索地区有出土高砷砷铜器物的报道, 如中期青铜时代的 Kuban 遗址出土铜器的砷含量大多在 14% ~ 24% 之间^[8]; 墨西哥中西部的古代文化也屡有铸造铜铃的砷含量达 13%, 还有少量砷含量在 22% ~ 23% 之间的发笄、环饰等砷铜的报道^[9]。有学者^[10]利用氧化铜矿和含砷的硫化铜矿共同冶炼得到了含砷量 26% 左右的铜砷合金, 其组织结构与焉不拉克墓地 T11 的铜珠 XJ224 大体相似。

砷含量为 2% ~ 10% 的砷铜为低砷砷铜。部分低砷砷铜和含砷的红铜, 金相显示为再结晶晶粒和孪晶组织, 有较多的夹杂物, 并且在再结晶晶粒的背景里能隐隐观察到原来经过加工变形的枝晶状偏析的铸造组织的痕迹, 经过鉴定的天山北路铜器中共有 16 件样品存在

这样的组织;有学者^[11]对古代砷铜的锻造产品进行显微组织观察,也发现这种现象,并认为其形态与热加工的压下量及温度有密切的关系。其实,对于低砷含量的红铜,它们也有可能是铸造后冷加工的铜器在埋藏环境中经过长期时效的再结晶组织,但还未得到进一步证实,这里暂时还归为热锻加工制作而成。

在对砷铜的金相观察和扫描电镜能谱分析后,可以初步探明铜器中砷元素的富集情况。砷含量在 26%~30% 之间的析出相,多种浸蚀剂作用后仍然保持稳定的边界和性质,为铜砷二元合金的 γ 相,有时称作 Cu_3As ,实际上是一种砷含量范围很窄的固溶体,它通常存在于砷含量较高的铜器中。砷含量不在这个范围的析出相,由于不同样品析出相的成分差异较大,本文暂统称其为富砷相。焉不拉克墓地 T11 的铜珠 XJ224,是 $\gamma + (\alpha + \gamma)$ 相的过共晶组织,基体是 γ 相(图 1);焉不拉克墓地 T10 的铜扣 XJ223 是 $\alpha + (\alpha + \gamma)$ 相的亚共晶组织,基体是 $(\alpha + \gamma)$ 相(图 2);火烧沟墓地 M185 的铜锥 906 也发现有较多的 γ 相析出(图 3);而火烧沟墓地 M255 的铜耳环 913 发现有沿晶粒间界的含银富砷相存在(图 4),是否为含银 γ 相,还有待进一步研究证实;火烧沟墓地 M136 的铜锥 903 发现有砷的偏析存在,没有 γ 相,砷元素部分与铅元素富集在一起(图 5)。还有与铅、锡、锑等低熔点金属一起伴生形成复杂的析出相,如火烧沟墓地 M120 的铜鼻引 909(图 6)。扫描电镜能谱分析对各样品的平均成分和微区分析结果如表 1 所示。

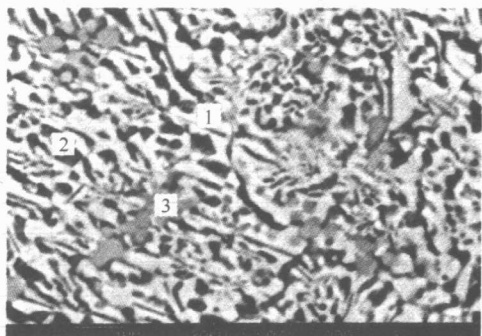


图 1 铜珠 XJ224(焉不拉克 T11),高砷砷铜
扫描电镜背散射电子像
1— γ 相;2— $(\alpha + \gamma)$ 相;3—硫化物夹杂

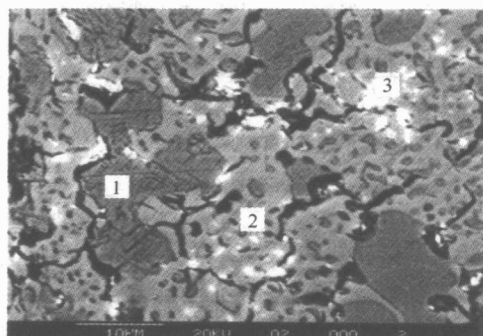


图 2 铜扣 XJ223(焉不拉克 T10),铅砷青铜
扫描电镜背散射电子像
1— α 相;2— $(\alpha + \gamma)$ 相;3—富铅砷相

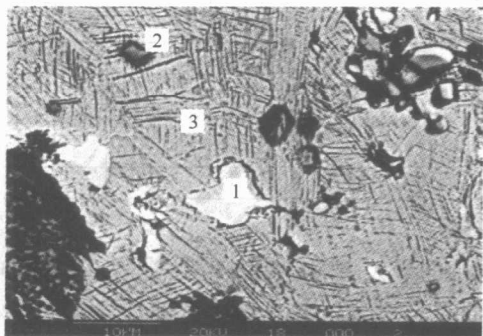


图 3 铜锥 906(火烧沟 M185)扫描
电镜背散射电子像
1— γ 相;2—硫化物夹杂;3—基体

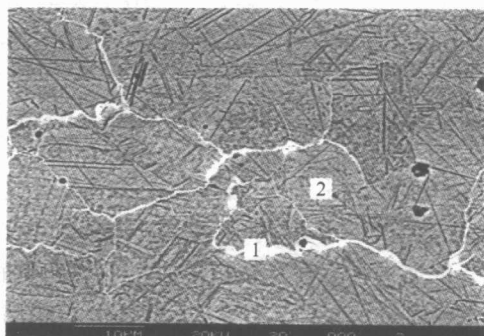


图 4 铜耳环 913(火烧沟 M255)扫描
电镜背散射电子像
1—边界含银的富砷相;2—基体

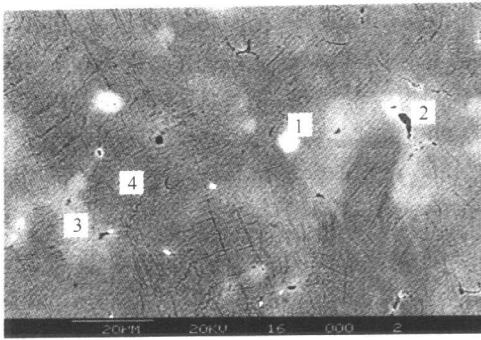


图5 铜锥 903(火烧沟 M136)扫描电镜背散射电子像
1—含铅铋的白亮色小颗粒;2—硫化亚铜夹杂;
3—浅色富砷区域;4—深色富铜区域

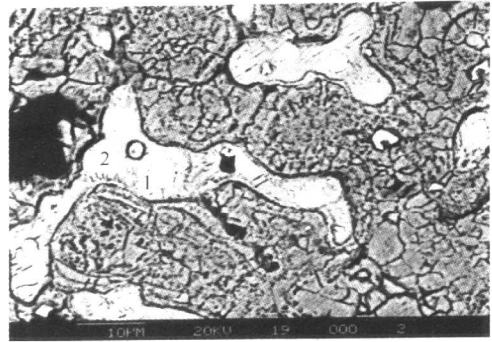


图6 铜鼻引 909(火烧沟 M120)扫描电镜背散射电子像
1—析出相中富铅颗粒;2—含铅锡锑的析出相

表 1 部分铜器样品的微区成分分析结果

出土单位	样品名称	图 号	检 测 项 目	元素含量 (%)									
				Cu	Sn	Pb	As	Sb	Bi	Te	Ag	Fe	S
焉不拉克 T11	铜 珠 XJ224	图 1	1 浅色 γ 相基体	65.1		2.8	29.4						
			2 深色 ($\alpha + \gamma$) 相	69.8			24.8					1.8	
			3 硫化亚铜夹杂	70.5			3.37						23.1
		平均成分		64.2			28.7						
焉不拉克 T10	铜 扣 XJ223	图 2	1 富铜的 α 相	96.0			3.29						
			2 高砷的 γ 相	70.2			26.6	1.6					
			3 富铅砷相	7.91		60.7	23.0		3.1			1.2	
		平均成分		68.7		8.7	16.6		2.3				
火烧沟 M185	铜 锥 906	图 3	1 高砷的 γ 相	69.3			27.6						
			2 硫化亚铜夹杂	74.2									23.5
			3 基体	94.5			3.2						
		平均成分		93.3			4.1						
火烧沟 M255	铜耳环 913	图 4	1 边界含银富砷相	78.0			15.5				5.6		
			2 基体	94.5			3.8						
		平均成分		95.3			3.9						
火烧沟 M136	铜 锥 903	图 5	1 白亮色小颗粒	39.3		36.5	11.9	1.97	4.5	1.3			3.5
			2 含碲的硫化亚铜	73.4					1.5	2.7			20.4
			3 浅色富砷区域	96.4			2.4						
			4 深色富铜区域	97.8			1.2						
		平均成分		96.8			1.6						
火烧沟 M120	铜鼻引 909	图 6	1 析出相中富铅颗粒	11.5		61.4	10.5		7.2	2.9	1.4		3.4
			2 析出相	73.4	5.1	13.4	2.6	3.7			1.0		
		平均成分		88.0	3.5	1.37	0.9	1.3					

根据铜砷二元合金相图(图 7),可知砷在 α 铜中的最大固溶度是 7.96%,也就是说当砷含量超过此值时,才会有共晶的($\alpha + \gamma$)相出现。而在经过分析的样品中有砷含量仅为 3%左右的样品(火烧沟 M6 的铜刀 883)就有 γ 相析出,这点在 P.Budd^[11]和 H.Lechtman^[12]的研究中也有发现。实际操作时不可能保证凝固过程在平衡状态下进行,固溶线应该往左移,从而析出 γ 相,并且随着砷含量的增加而增加,对应地使铜合金的硬度增加。

加工硬化是砷铜的一个重要性能,在冷加工的条件下,随着加工量的增加有硬度逐渐增加的趋势,砷含量为 3.5%~5% 的砷铜经过冷加工后的硬度能达到维氏硬度 228~237;此外,砷铜优秀的延展性也是砷铜的重要特性之一。有学者^[13]研究过砷铜的热冷加工性能,得出砷含量在 2%~6% 的范围内的砷铜具有最好的综合力学性能,哈密地区和河西走廊发现的锻造的砷铜成分范围基本上都是在这个范围,说明其已基本掌握了砷铜加工性能方面的特点。

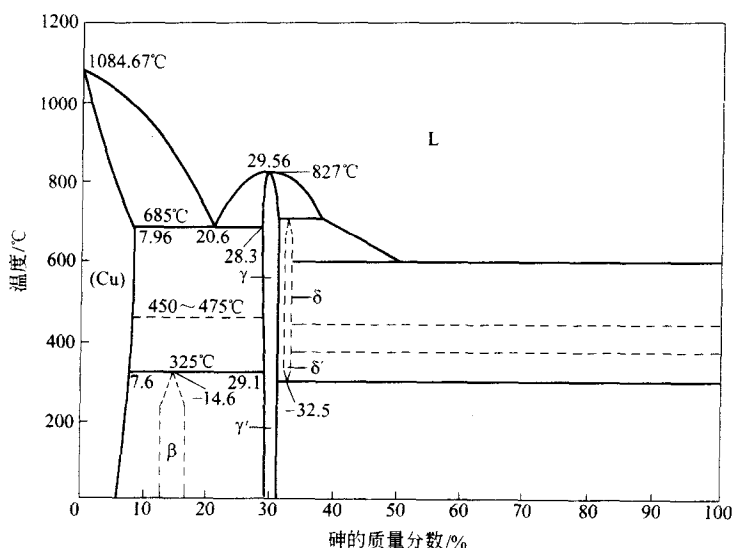


图 7 铜砷二元平衡相图

4 砷铜的冶炼

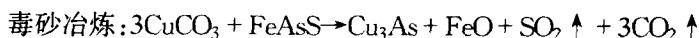
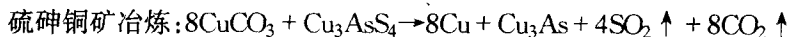
根据矿床学的成矿原理,金属铜矿的原生矿物都是硫化矿物,露出地表的硫化物经过风化氧化而变成了各种次生矿物(如碳酸盐、碱式碳酸盐、硫酸盐、氧化物、氯化物等),正是这些氧化矿物首先被发现并利用,在高温下冶炼出金属铜来。当某个地方表面的氧化矿物使用枯竭时,不可避免地要取用更深层次的硫化矿进行冶炼,如果铜的硫化矿伴生有含砷的矿物,砷很容易进入到铜中,砷铜就被冶炼出来。

含砷的矿物主要有氧化矿物和硫化矿物两大类,其中砷硫铜矿(enargite, Cu_3AsS_4)、黝砷铜矿(tennantite, $(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$)和毒砂(arsenopyrite, FeAsS)三种硫化物及砷铁铜矿(chenevixite, $\text{Cu}_2\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、橄榄铜矿(olivernite, $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$)和臭葱石(scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)等氧化矿最为重要,与砷铜的冶炼息息相关;另外自然界里还有较多的雄黄(orpiment, As_2S_2)和雌黄(reaglar, As_2S_3)等含砷矿物存在^[14]。

对于砷的氧化矿物来说,在一定的还原气氛下,直接将其投入熔融的铜中是很容易得到有一定砷含量的铜合金的,这就是通常说的直接冶炼(Direct Smelting)。在铜冶金发展的初期,使用地表的孔雀石等氧化铜矿进行冶炼,也会使用含砷的氧化矿,得到红铜的同时,也会得到砷铜。

但是含砷的氧化矿物在自然界中并不多见,在地表的氧化矿用尽后,自然要向矿床深部开采,很大程度上要靠硫化矿来进行冶炼。现代对硫化矿物的冶炼工艺主要是造锍冶炼

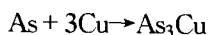
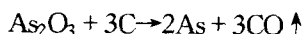
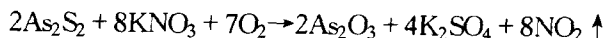
(Matte Smelting),而目前学者们认为早期含砷硫化矿物的冶炼方法主要是共熔还原(Co-Smelting)。这种砷铜冶炼方法与铜矿的成矿过程有关,除了最顶部的为少量氧化矿不含硫化物以外,大量存在的是过渡层矿床,其中的硫化矿物和氧化矿物混合而不能截然分开,这就为共熔还原带来了条件,当然大多数情况是两种矿物无意识地混合,这也是砷铜最初被生产出来的原因。用铜的氧化矿和含砷的硫化矿物混合起来进行熔炼制出铜砷合金,即共熔还原法,方程式如下:



这种方法比将含砷的硫化铜矿焙烧成氧化铜矿然后再进行直接冶炼的方法可以得到更高的砷含量,后者制得的砷铜理论最高砷含量为 8%。

1984 年在英国 Sussex 的 Ashdown Forest,由 H. Lechtman 与 R.F. Tylecote^[15]等合作进行了共熔还原的田野试验,分别用坩埚和土炉两种冶金炉型,利用位于秘鲁的古代铜矿点采集的矿石标本,采用不同来源和组成的矿物,按照不同的氧化矿对硫化矿的配比来进行共熔还原实验,获得了不同砷含量的砷铜。在随后的分析检验工作^[5]中,发现在氧化矿/硫化矿比值从 2 到 4 的情况下能顺利生产出砷铜来,最高的砷含量达 26%,用毒砂为原料砷的回收率要高于其他几种矿物的,坩埚冶炼砷的回收率比用土炉的高,这是因为用土炉冶炼的加料过程焙烧含砷的硫化矿物,使砷的回收率受到影响。

还有用单质砷制作砷铜的方法,中国学者在这方面的研究做了重要的贡献。王奎克^[16]等对中国古文献记载中关于砷的内容进行了总结,发现在公元 4 世纪,就有用硝石、猪脂、松脂三物处理雄黄制得砷单质的记载,并且实验证实了这一点。赵匡华^[17~19]等研究了我国砷白铜^①的源流,模拟古代砷铜制作过程进行实验,可以得到含砷 9.92% 的铜砷合金,其化学反应方程式为:



这种方法所得砷铜应该没有硫化物夹杂存在,而哈密地区与河西走廊出土砷铜器物经过分析检验,大多含有硫化物夹杂,特别是高砷砷铜当中硫化物夹杂更多,如焉不拉克墓地 T11 出土的铜珠 XJ224 经检验有大量的硫化亚铜夹杂(图 1),因此这些砷铜不可能是用加入单质砷的方法制得,更大可能是使用了含砷的硫化铜矿进行冶炼。

如果砷铜经过热锻加工,其砷含量应该下降很多。H. McKerrell 和 R.F. Tylecote^[20]在常压下的空气中加热锻打砷铜,可以使砷含量从 4.2% 下降到 0.8%。四坝文化的东灰山墓地出土的砷铜都是经过热锻加工而成的,砷含量在 2%~6% 之间,推断其原始的砷含量应该更高,可能超过 8% 这个直接冶炼砷铜所得砷含量的最大值,因此这些砷铜很可能是在无意识的条件下使用氧化铜矿和含砷的硫化铜矿共熔还原得来的。哈密地区南湾和焉不拉克墓地的高砷砷铜,砷含量在 10% 以上,比较可靠的冶炼方法也是共熔还原法。

目前在哈密地区和甘肃河西走廊尚未发现冶炼遗址,未通过炉渣等冶炼遗物来进一步

① “砷白铜”是对我国古代颜色呈白亮色的高砷砷铜的称谓。

分析研究。无论如何,砷铜的冶炼与含砷的硫化铜矿分不开,哈密地区与河西走廊的矿产资料显示其富有含砷的硫化铜矿,具有生产砷铜的必要条件。

5 中国西北古代砷铜的独立起源

中国西北的哈密地区与河西走廊出土的这些砷铜是本地产的,还是通过交流从外界传播进来的,考察世界砷铜发展的历史有助于进一步解决这个问题。

事实上,伊朗 Susa 和以色列 Timna 遗址的发现表明公元前 4000 年左右砷铜就为人们所使用^[21],随后砷铜的使用迅速扩展到整个西亚和东欧。E. R. Eaton 和 H. McKerrell^[22]用便携式 X 荧光分析仪对 2000 多件近东出土的铜器样品进行的分析表明,在早期青铜时代(3000BC~2200BC),砷铜使用非常普遍,超过了全部检测样品数量的 2/3;在中期青铜时代(2200BC~1600BC),砷铜使用仍然很多,仍占有 1/4~1/2 的比例。E. N. Chernykh^[8]对环黑海地区的数千件铜器进行分析后,发现在早期青铜时代和中期青铜时代砷铜是占有绝对优势的,分别占有 70% 和 60% 的比例。此外,中亚南部的土库曼斯坦和乌兹别克斯坦也有相当数量中期青铜时代的砷铜出土。到了公元前 1600 年,欧亚大陆的大部分地区已经进入以锡青铜为主的晚期青铜时代,仅有高加索地区、顿河流域、伏尔加河流域、萨彦山区、外贝加尔地区等地由于资源的问题,还有一定比例的砷铜存在。

四坝文化的年代上限是公元前 2000 年,就已经开始出现砷铜器物,要从西亚和中亚寻找砷铜的来源,只有中期青铜时代的文化才有可能,离四坝文化最近的是中亚南部的土库曼斯坦和乌兹别克斯坦境内的纳马兹加(Namazga)文化四期和五期,体质人类学研究表明是地中海东支的欧罗巴人种^[23]。根据现有资料^[24],四坝文化的体质人类学研究表明全部是蒙古人种,不存在欧罗巴人种直接带来砷铜技术的可能;如果四坝文化砷铜从外而来的话,还需要中间环节。而西部紧邻甘肃河西走廊与四坝文化时代相近的有两个遗址,一个是以欧罗巴人种为主的孔雀河古墓沟,目前还未有发现砷铜器物;另一个是哈密天山北路墓地,具有砷铜器物,体质人类学鉴定是欧罗巴人种和蒙古人种的混居,而天山北路墓地不太可能与中亚南部的各文化(通过苏勒塘巴俄)有直接的联系,相反四坝文化晚期砷铜向哈密天山北路传播的可能性更大一些。而此时的哈萨克斯坦和南西伯利亚,在中期青铜时代还没有发现大规模的砷铜使用时期,阿凡纳谢沃文化使用红铜,奥库涅沃文化以红铜为主兼有少量锡青铜,没有可能作为中介将流行于环黑海地区的砷铜传播进来。到了晚期青铜时代,安德罗诺沃文化是典型的锡青铜为主的青铜文化,卡拉苏克文化虽然具有砷铜特点,但是已经晚于四坝文化了。因此,四坝文化还缺乏从外界传来砷铜的通道,很有可能是本地产的。

根据对这个地区的矿产资料调查结果,哈密地区和甘肃四坝文化具备了独立发展砷铜技术的可能性^[25]。可以推测,起源于河西走廊四坝文化早期的砷铜技术,大约公元前 1800 年左右向哈密地区传播,公元前 1400 年左右可能影响到南西伯利亚的卡拉苏克文化,直至外贝加尔湖地区,形成了独特的砷铜文化圈。

6 结论

本文对中国西北地区出土的砷铜进行了总结,并讨论了砷在铜合金中的富集情况,既有 γ 相,又有其他富砷相,还有的只造成砷偏析。这些地区发现的大量砷铜,说明其确实经历了一个以砷铜为主要特征的铜合金发展时期,这与中国其他地方的早期铜器有很大的区别。

通过对国内外砷铜冶炼技术的考察和讨论,认为中国西北出土的古代砷铜有可能是共熔还原法生产出来的,但还需要冶炼遗址研究的直接证据。

根据目前资料,新疆哈密地区与甘肃河西走廊的这些早期砷铜缺乏从外地传播而来的通道,而本地已经具备了砷铜独立起源的必要条件,因此推测这些砷铜是本地生产的,并有可能影响到南西伯利亚的卡拉苏克文化。

致谢:本文研究取样得到新疆文物考古研究所、新疆博物馆、新疆哈密地区文管所、甘肃文物考古研究所、甘肃博物馆等单位的支持,在此表示感谢。

参 考 文 献

- 1 Mei Jianjun. Copper and bronze Metallurgy in Late Prehistoric Xinjiang: [Dessertation for the Ph.D. degree], the University of Cambridge, 1999. 137~177
- 2 孙淑云. 东灰山遗址四坝文化铜器的鉴定及研究. 民乐东灰山考古——四坝文化墓地的揭示与研究. 北京: 科学出版社, 1998: 191~195
- 3 孙淑云, 韩汝玢. 甘肃早期铜器的发现与冶炼、制造技术的研究. 文物, 1997; (7): 75~84
- 4 北京科技大学冶金与材料史研究所, 等. 火烧沟四坝文化铜器定量分析及制作技术的研究. 文物, 2003, (10): 67~75
- 5 李秀辉, 韩汝玢. 青海都兰吐蕃墓葬出土金属文物的研究. 自然科学史研究, 1992; 11(3): 278~288
- 6 金正耀. 二里头青铜器的自然科学研究与夏文明探索. 文物, 2000, (1): 56~64
- 7 李秀辉, 韩汝玢. 朱开沟遗址早商铜器的成分及金相分析. 文物, 1996, (8): 84~93
- 8 Chernykh E N. Ancient Metallurgy in the USSR (translated by S. Wright). Cambridge University Press, 1992: 210~215
- 9 Hosler D. The metallurgy of ancient west Mexico. In: The Beginning of the Use of Metals and Alloys. Maddin R ed. Cambridge, MA: MIT Press, 1988: 328~343
- 10 Lechtman H, Klein S. The production of copper-arsenic alloys (arsenic bronze) by co-smelting modern experiment, ancient practice. Journal of Archaeological Science. 1999; 26 (5): 497~526
- 11 Budd P. A metallographic investigation of eneolithic arsenical copper artefacts from Mondsee, Austria. JHMS, 1991; 25(2): 99~108
- 12 Lechtman H. Arsenic bronze: dirty copper or chosen alloy? A view from the americas. Journal of Field Archaeology, 1996; 23: 477~514
- 13 Budd P, Ottaway B S. The properties of arsenical copper alloys: implications for the development of eneolithic metallurgy. In: Budd P, et al, ed. Archaeological Science, Oxford: Oxbow Books, 1989: 132~142
- 14 Rapp G Jr. On the origins of copper and bronze alloying. In: The Beginning of the Use of Metals and Alloys, Maddin R. ed. Cambridge, MA: MIT Press, 1988: 21~27
- 15 Lechtman H. The manufacture of copper-arsenic alloys in prehistory. JHMS, 1985; 19: 141~142
- 16 王奎克, 等. 砷的历史在中国. 自然科学史研究, 1982; 1(2): 115~126
- 17 赵匡华, 等. 我国金丹术中砷白铜的源流与验证. 自然科学史研究; 1983; 2(1): 24~31
- 18 赵匡华, 骆萌. 关于我国古代取得单质砷的进一步确证和实验研究, 自然科学史研究, 1984; 3(2): 105~112
- 19 赵匡华, 周嘉华. 中国科学技术史·化学卷. 北京: 科学出版社, 2000
- 20 McKerrell H, Tylecote R F. The working of copper-arsenic alloys in the Early Bronze Age and the effect on the determination of provenance. Proceedings of the Prehistoric Society, 1972; 39: 209~218
- 21 Muhly J.D. The beginning of metallurgy in the old world. In: The Beginning of the Use of Metals and Al-

loys, Maddin R, ed. Cambridge, MA: MIT Press, 1988: 2~20

- 22 Eaton E R, McKerrell H. Near Eastern alloying and some textual evidence for the early use of arsenical copper. *World Archaeology*, 1976; 8(2): 169~191
- 23 张广达, 陈俊谋. 纳马兹加IV-VI期文化, 中国大百科全书·考古学. 北京: 中国大百科全书出版社, 1989: 343
- 24 韩康信, 潘其凤. 中国古代人种成分研究. *考古学报*, 1984; (2): 245~263
- 25 潜伟, 新疆哈密地区史前时期铜器的研究及其与邻近地区文化的关系: [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2001: 30~43

铁矿石数据库及其优化配料

汪东亚 张建良 田文杰 赵晓明

(北京科技大学)

摘 要:根据线性规划原理,建立了优化配料模型。并利用 VC 语言和 Access 数据库开发了相应的铁矿石数据库及其优化配料软件。该模型是在保证烧结矿的质量达到要求下,使烧结矿的成本最低。

关键词:数据库 线性规划 优化模型 成本最低

OPTIMIZATION OF SINTER BURDEN WITH IRON ORE DATABASE

Wang Dongya Zhang Jianliang Tian Wenjie Zhao Xiaoming
(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: On the basis of the Linear Programming theory, the optimizing model of sinter burden has been set up. And using VC and Access, the relevant software has been developed. The cost of the sinter is the lowest on the precondition of high quality in the model.

Keywords: database Linear Programming optimizing model the lowest cost

1 引言

随着全球经济的一体化,我国的钢铁企业面临着来自国内和国外同行的竞争。因此,如何降低成本、提高效益,是赢得国内及国外钢铁市场的关键。烧结矿是高炉的主要原料,一吨铁成本中,烧结矿占 50% 以上,而每吨烧结矿成本中,原料成本达 70%~85%,烧结矿的成本直接影响着炼铁成本^[1],对其配料进行优化是降低铁成本的一个有效途径。因此,建立铁矿石数据库,并且对其中的铁矿石进行优化配料具有很强的实际意义。本模型通过建立铁矿石数据库,将铁矿石以及其他烧结原料的化学成分和价格存入数据库,优化配料时,从数据库中选择矿石种类和其他的原料,并调入相应的各原料成分和价格数据进行优化计算。

2 模型的建立及其结构

本模型主要包括铁矿石(包括其他烧结原料)数据库和优化计算两部分。数据库部分是优化计算部分的优化对象和其数据来源。而优化配料则是在保证烧结矿的质量达到要求的前提下将成本降到最低。

2.1 建立铁矿石数据库

铁矿石数据库用 Access 编制,里面建立一个烧结原料表,而表里的每一条记录又包括每种原料的各种化学成分和该原料的价格。