

现代科技解读古代钢铁秘密 ——EBSD 技术在冶金考古 与材料教学中的新视野

Interpreting the Secrets of Ancient Steel with Modern Technology—Application of EBSD Technique to the Metallurgical Archaeology Research and the Course Learning of “Fundamentals of Materials Science”

供稿|杨平 / YANG Ping

内
容
导
读

你是否想过，一把生锈的古剑背后，可能藏着千年前的锻造技艺？冶金考古，正是通过科学方法“阅读”金属文物中的微观信息，还原古代工匠的智慧；而一种名为“电子背散射衍射（EBSD）”的现代分析技术，已发展成为该领域的一项关键分析工具。EBSD 技术能够精准识别金属中微米级的晶体结构、取向和相组成，甚至能“反推”出古代材料在高温下的原始状态。这不仅帮助考古学者更准确地判断铁器的冶炼与热处理工艺，还为材料科学与工程的教学提供了生动而深刻的实例。本文基于北京科技大学在科技史与材料科学领域的积累，通过多个出土铁器的真实案例，展示 EBSD 技术如何揭示以往难以察觉的微观信息。同时，笔者结合多年教学经验，系统阐述了如何将 EBSD 数据融入《材料科学基础》课程的教学改革中，从教材编写、实验设计到课外拓展，全面增强学生对材料微观世界的理解。EBSD 技术不仅是传统金相法的重大升级，更是连接古代工艺与现代材料科学的重要桥梁。让我们一起走进这场科技与历史对话的新时代。

利用金相法（主要为光学镜）检测古代金属器物的组织及夹杂物，从而判断其冶炼工艺（块炼钢、炒钢、铸铁脱碳钢等）及后续热处理工艺（退火、淬火、正火等），是冶金考古领域的重要研究

方法和目标。对我国出土铁制文物的检测，是探索铁器时代冶铁工艺与人文历史发展的重要课题，其学术意义与石器时代、青铜器时代的考古研究同等重要。不同于部分高校早已设立的考古专业，自

作者单位：北京科技大学材料学院，北京 100083

20 世纪 70 年代起，北京科技大学（原北京钢铁学院）成立冶金史研究组，随后开展实验型冶金考古。柯俊院士、丘亮辉教授、韩汝玢教授、孙淑云教授等冶金材料科学家，正是通过金相法在我国古代冶铁工艺发展史研究领域做出过巨大贡献^[1-5]，系统总结出古代钢铁技术十大重大贡献^[6]，在北京科技大学的发展史中留下关于冶金史发展研究的重要轨迹。

随着时代的发展，各类新型检测技术不断涌现并广泛应用。基于既有检测成果，这些先进仪器可以揭示许多新的微观现象，这对正确推测近 2000 年前的铁器制备技术很有帮助，因为毕竟没有人真正经历过那时的制造过程，更谈不上获得那个时代的微观组织原始记录。电子背散射衍射（EBSD）技术自 20 世纪 80 年代末商业化以来，现已在各类晶态材料的研发、制造、检验及失效分析中普遍使用^[7]，以前以光学镜为主、扫描电镜及能谱仪（EDS）组合的“传统金相法”逐渐转变为扫描电镜与 EBSD、能谱仪组合的“现代金相法”。此外，拉曼光谱成像技术和以中子衍射技术、高能 X 射线衍射（XRD）技术为基础的 3D 无损检测技术也逐渐应用于考古领

域，有望逐渐克服古代珍贵金属器件检测时不能被损伤、从而无法获取内部结构组织数据的难题。

笔者于 1992 年在德国亚琛工业大学金属学及金属物理研究所首次接触并学习使用 EBSD 技术，于 2007 年出版国内首部 EBSD 技术原理及应用专著^[7]，并分别于 2007 年、2009 年组织过两届全国 EBSD 技术应用研讨会。目前，虽然 EBSD 技术在材料检测领域文献众多，但在金属出土文物考古学研究的文献中应用仍较少，远远低于常规材料研发人员发表的文献数目。近 2 年，笔者基于个人研究兴趣，开展了一系列 EBSD 技术在出土铁质文物检测中的应用研究。针对当前 EBSD 技术很少应用于金属考古领域的现状，本文通过典型案例分析，探讨该技术在进一步提升古代冶铁及热处理技术认知方面的作用。此外，作为《材料科学基础》（原《金属学原理》）课程的授课教师，在授课生涯中笔者一直尝试将 EBSD 技术融入课程教学、教材编写及新实验设计。图 1 为 EBSD 技术在冶金考古与材料科学基础（以下简称材料基）教学中的关联与应用思路简图，以便于读者理解。

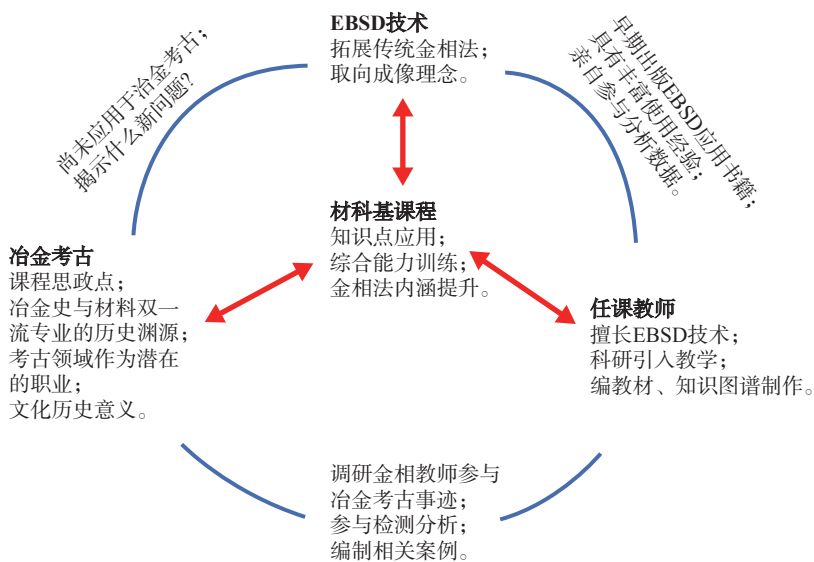


图 1 EBSD 技术、冶金考古、材料基课程与任课教师之间的关系说明图

EBSD 技术在冶金考古中的应用

相鉴定

能谱仪只能检测夹杂物中的特征元素，其相对含量计算误差较大，且影响因素较多，因此很难确

定夹杂物的晶体结构（除非该夹杂仅有一种类型）。例如，当检测出 Fe、O 元素时，难以判断其是 FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄ 还是 FeO(OH)。采用 EBSD 技术可通过衍射菊池带的标定，准确且唯一地确定夹杂物的晶体结构及取向。图 2 为利用 EBSD 技术

检测汉代钢剑中夹杂物的数据, 该剑的组织及背景信息已在文献 [8] 中详细阐述, 此处不再赘述。图 2(a) 为 EBSD 菊池带衬度图, 显示了组织特征, 可见 3 种夹杂物的衍射程度不同, 即存在 3 种夹杂物相。图 2(b) 显示存在 4 个相, 分别为褐红色的基体铁素体、绿色的 FeO 、黄色的 Fe_2SiO_4 铁橄榄石、蓝色的 $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ 。其中, 磷酸钙含有 Fe 元素, 属于

四元化合物, 而非众多冶金考古文献中介绍的简单磷酸钙三元化合物。图 2(c) 展示了各相的取向变化情况 (颜色代表的取向需参照取向三角形), 可见铁素体基体内存在取向变化, 说明铁素体受到形变; 而 3 种夹杂物内不存在取向变化, 说明在钢剑大形变量锻打过程中, 3 种夹杂物因硬度较高未发生明显的塑性变形。

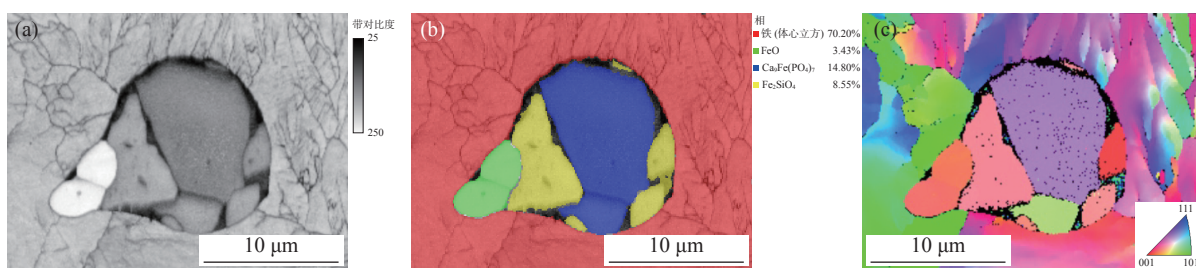


图 2 汉代钢剑中复相夹杂的 EBSD 检测结果: (a) 菊池带衬度图; (b) 相分布图; (c) 取向分布图

图 3 为 EBSD 技术确定相结构的原理。电子束在倾转的样品内部激发出菊池衍射花样, 随后将此花样与存储在软件内晶体学库中各种可能相的理论衍射信息进行对比, 当两者匹配一致时即可鉴定为

该相, 鉴定后同时给出晶体结构 (如类白磷钙矿 $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ 为三方晶系) 及点阵常数。图 3 和表 1 还展示了 3 个夹杂物相的衍射花样、晶体结构数据及结构单胞的取向。

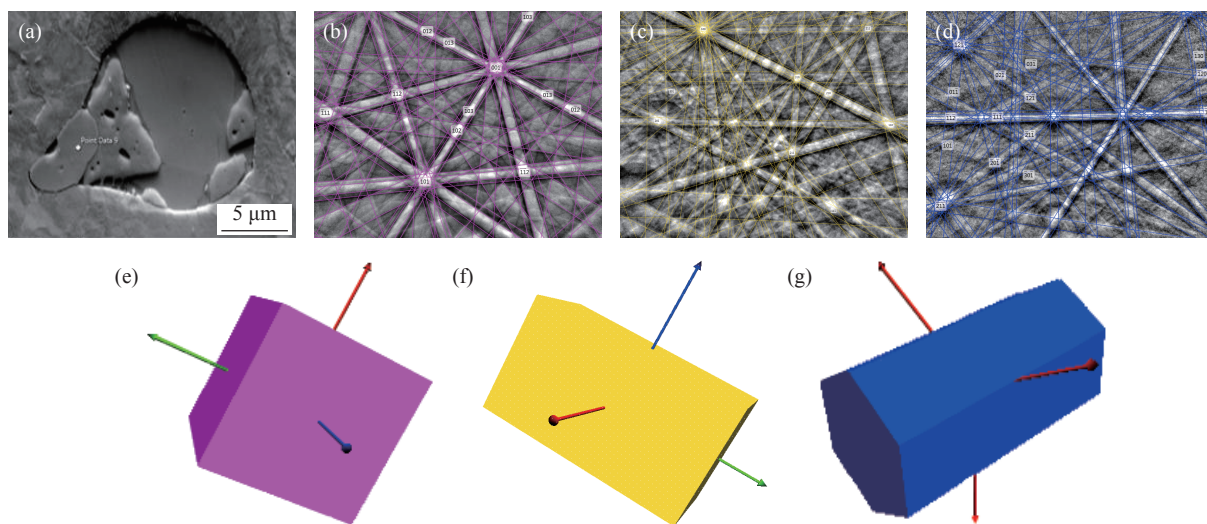


图 3 汉代钢剑中复相夹杂的 EBSD 技术相鉴定原理及结果: (a) 钢剑中复合夹杂物; (b) Wuestite FeO 衍射花样; (c) Fe_2SiO_4 衍射花样; (d) $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ 衍射花样; (e) Wuestite FeO 结构取向; (f) Fe_2SiO_4 结构取向; (g) $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ 结构取向

需要注意, 本案例中检测出的氧化亚铁 FeO 也被称为浮氏体 Wüstite, 以此纪念德国钢铁冶金学家 Fritz Wüst (1860—1938)。Wüst 曾担任德国亚琛工业大学钢铁所教授, 其铜像见图 4。他的铜像就矗立在亚琛工大钢铁所二楼的楼道中, 很多攻读博士学

位的研究生答辩后都会摸一摸这幅铜像。

2 种表面腐蚀产物

不同夹杂物相的晶体结构数据见表 1, 图 5 为汉代钢剑表层一个区域的 EBSD 取向成像。由图 5(a) 可知, 原钢剑表面具有一层人工处理的表层 (可能

是为起到防腐作用而制备），与次表面原铁素体基体分隔开，但如今均已被碳酸亚铁腐蚀。即使如此，原始表面层的痕迹仍然存在。由图 5(b) 的相分布图可知，表层黄色区域是碳酸亚铁晶体 FeCO_3 ，也被称为 Siderite，具有三方结构，是缺氧环境下的腐蚀产物；碳酸亚铁内部还存在原始钢中的球状硅酸铁夹杂（深蓝色）和磷酸钙夹杂（深绿色）；上部红色区域为基体铁素体，黑色区域为非晶区或因晶粒极为细小而无法检测的区域。需要注意，碳酸亚铁层具有强基面织构，即其 $\{0001\}$ 面平行于钢剑表面，见图 5(c)~5(d)。

图 6(a) 为扫描电镜下战国时代三晋铁钺中表层氧化物局部的二次电子图像，从形貌图来看，整个区域均为氧化层铁锈区，至少存在 2 种夹杂物。由



图 4 Fritz Wüst 铜像（罗海文教授提供）

能谱数据可知，该区域主要富集 O、Fe 元素，但无法判断夹杂物类型。图 6(b) 显示存在磁铁矿 Fe_3O_4 （面心立方结构）和含 OH 根的相（正交结

表 1 不同夹杂物相的晶体结构数据

名称	晶系	劳厄群	空间群	晶胞参数					
				a/nm	b/nm	c/nm	$\alpha/^\circ$	$\beta/^\circ$	$\gamma/^\circ$
Wuestite FeO	立方	m-3m	225	0.433	1.048	1.034	90	90	90
Fe_2SiO_4	正交	Mmm	62	0.433	0.609	1.034	90	90	90
$\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$	三方	-3m	161	0.433	0.482	3.716	90	90	120

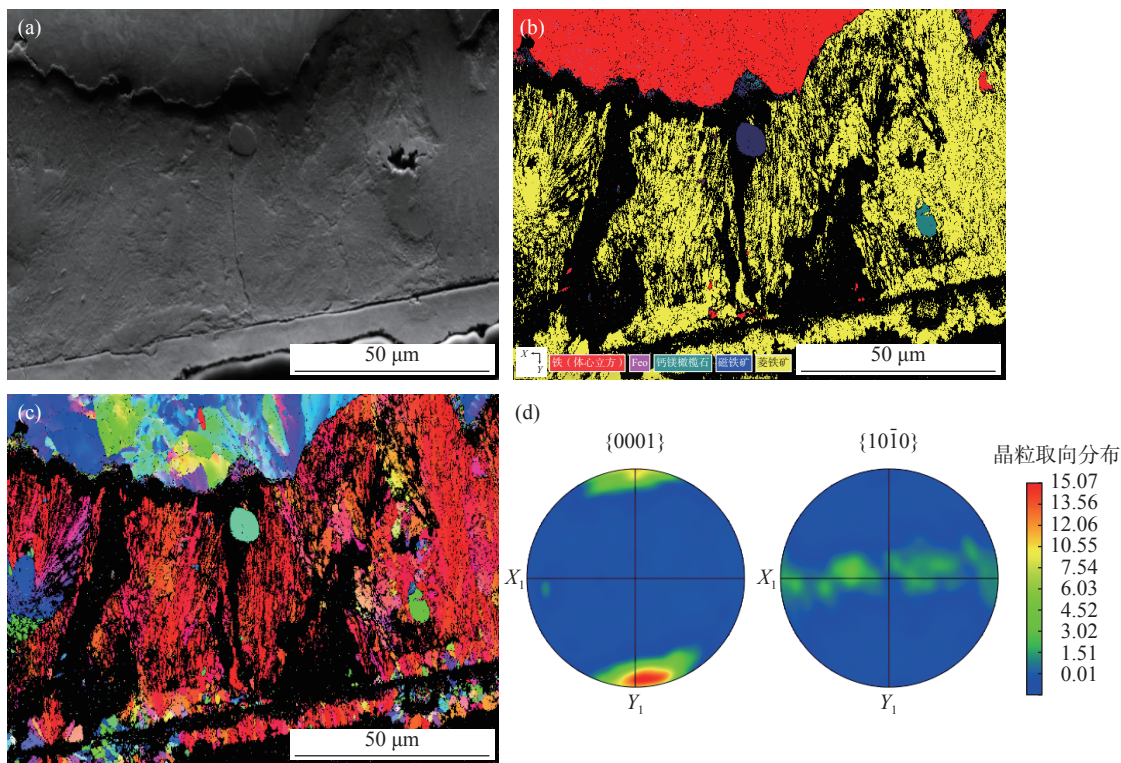


图 5 汉代钢剑表面腐蚀层的 EBSD 取向成像: (a) 二次电子图像; (b) 相分布图; (c) IPF- γ 取向分布图; (d) 腐蚀产物碳酸铁多晶体的 $\{0001\}$ 和 $\{1010\}$ 极图

构)，后者可能是原始的氧化亚铁 FeO 在地下受水的影响转化为 FeHO_2 结构，与原来的体心立方 FeO 完全不同。能谱仪无法检测 H 元素，且 O 元素的比例在不同电镜下易受干扰而发生变化，EBSD 技术则不会受到此类干扰。图 6(c) 为 EBSD 菊池带衬度图，其如同组织形貌图，可清晰呈现不同氧化物晶粒尺寸的差异，远比二次电子像图清晰。图 6(d)

为晶粒取向成像图，可见 2 类夹杂物不同位置的取向，其中 FeHO_2 相尺寸较大，部分区域以柱状晶生长方式“吞噬”原 FeO ；紧挨着它的磁铁矿也呈现细小柱状晶形貌，且不同位置的晶粒尺寸差异较大。该区域不存在常见的 Fe_2O_3 铁锈，说明在水下环境中不具备其形成条件，大量细小的磁铁矿晶粒说明其在相对较低的温度下形成。

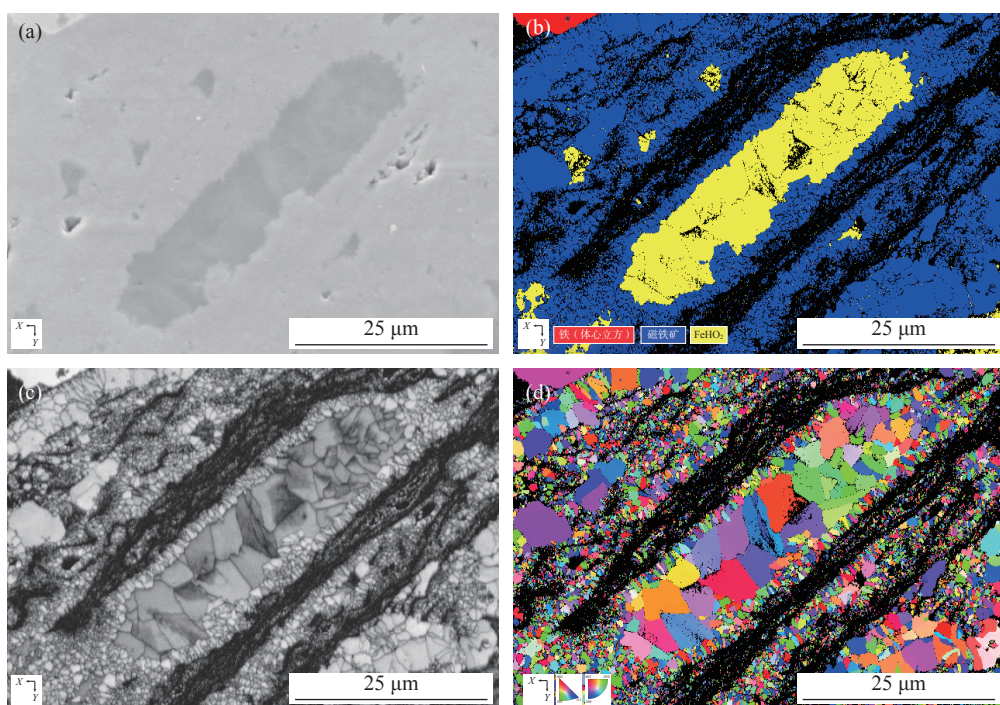


图 6 圆柱形截面的战国三晋铁受样品边部氧化层的 EBSD 取向成像：(a) 二次电子图像；(b) 相鉴定图；(c) 菊池带衬度图；(d) 晶粒取向成像图

需要注意，本案例中检测出的水化氧化亚铁 $\alpha\text{-FeOOH}$ 也被称为歌德体 Goethit，以纪念德国诗人、剧作家、文学家歌德 Johann Wolfgang von Goethe（1749—1832）。他还是一位自然科学家，涉足矿物学、植物学等多个领域。他曾收集 18000 多块矿物，人们将 $\alpha\text{-FeO}_2\text{H}$ 命名为歌德体或歌德矿。图 7 为在德国哥廷根大学地质博物馆拍摄的歌德矿介绍。除了 $\alpha\text{-FeO}_2\text{H}$ 矿，还有 $\beta\text{-FeO}_2\text{H}$ ，两者均为正交结构，但点阵常数不同。

织构信息

图 8 为山东临淄石鼓汉墓出土长剑（10#）横截面的整体 EBSD 取向成像，可见其取向分布较为随机，无明显织构。但极图分析显示存在较弱的 $\{100\}$ 和 $\{111\}$ 织构，见图 8(b)；右侧 45° 截面的取向



图 7 德国哥廷根大学地质博物馆展示的歌德矿 Goethit 及介绍（毛卫民教授拍摄）

分函数（ODF）图（见图 8(c)）显示存在较弱的 $\{100\}$ 、 $\{111\}$ 织构和 $\{110\}$ 轧向的 α 线织构，这是体心立方金属典型的轧制织构特征。

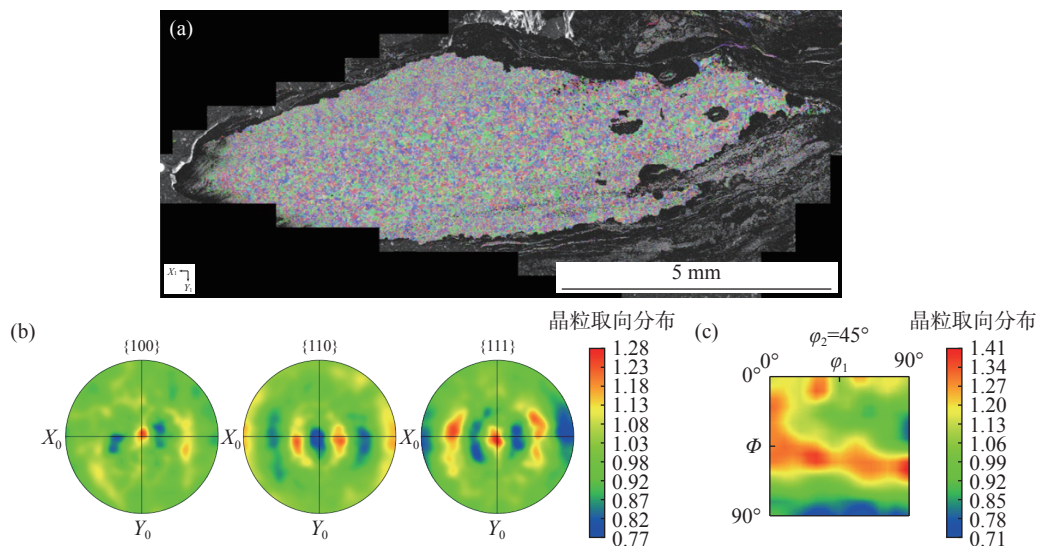


图8 山东临淄石鼓汉墓出土长剑中的组织; (a) 取向成像; (b) $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{111\}$ 极图; (c) 晶粒取向分布函数图 (ODF- $\phi_2=45^\circ$ 截面图), 用等高线表示取向密度

马氏体组织的晶体学特点及高温奥氏体的重构

在EBSD原始数据的基础上,若能确定母相和新相间存在晶体学取向关系,则可利用软件反算出高温母相的组织与取向。以图9所示战国时期楚国铁钺为例,该研究通过马氏体组织重构母相奥氏体取向,经检验马氏体各变体之间符合 $K-S$ 取向关系 ($\{111\}_g \parallel \{110\}_a$, $\langle 1\bar{1}0 \rangle_g \parallel \langle 1\bar{1}1 \rangle_a$),满足马氏体变

体之间的取向差分布规律,因此可反算高温母相奥氏体的取向。图9(a)为室温下EBSD原始数据,可见板条状马氏体和右上角形变的球状(或椭球状)先共析铁素体。图9(b)为重构后的母相奥氏体晶粒取向分布,原始取向差异显著的马氏体变体转变为颜色相近、内部存在小角度晶界的大奥氏体晶粒。图9(c)为奥氏体晶粒取向在 $\{111\}$ 极图中的分布,可

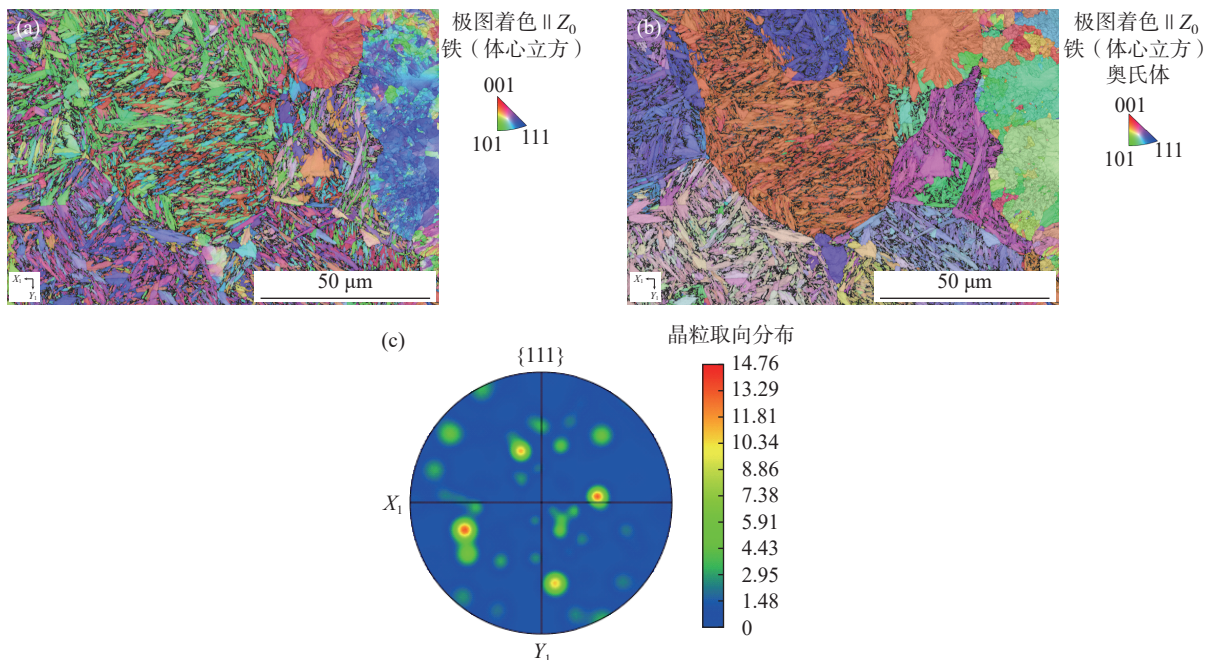


图9 战国时期楚国铁钺中马氏体组织重构母相奥氏体取向: (a)EBSD检测出的马氏体组织及取向; (b)按 $K-S$ 关系反算出的奥氏体取向; (c)奥氏体取向的极图

见 EBSD 技术可以揭示传统金相法无法获取的信息,进一步为推测分析 2000 年前古代铁器的生产工艺提供信息。需要说明,图 9(b) 右侧及右上角的原铁素体形变晶粒反算出的高温奥氏体取向不唯一,这是由于这些铁素体通过扩散相变形成,并不遵循 $K-S$ 关系;且仅形成一个铁素体变体,无法准确算出高温奥氏体相取向,一般需 3 个及以上变体存在时,才可唯一确定高温相的结构和取向,因此还需提供附加条件进行限定。

EBSD 技术在《材料科学基础》课程教学中的应用

EBSD 技术虽然是《材料分析方法》课程中简单介绍的一种检测技术,但其检测数据的应用贯穿多门材料专业课程,不仅是金属材料,也可以是无机非金属材料;不仅涉及材料专业,也涉及矿物学、地质学相关课程:地球上大量岩石晶体在地质演变中留存特有的晶体学痕迹,而 EBSD 技术可同步获取取向信息和形貌信息,揭示其中的相关信息。总结起来,EBSD 技术在教学中的应用主要体现在以下 5 个方面。

(1) 在教材中的应用:例如在形变章节中,借助 EBSD 数据描述微观组织的形变不均匀性,分析不同形变量下晶粒取向变化及择优取向的晶粒占比;在再结晶章节,通过 EBSD 数据探讨再结晶速度与形变晶粒取向的关系,以及二次再结晶过程介绍等。

(2) 课程讲授中的应用:在界面、凝固、形变、再结晶、相变等章节中均多次引用 EBSD 数据,系统讲解孪晶关系、取向关系、铸造织构、形变织构、再结晶织构、二次再结晶织构、晶界类型及剪切带等知识点。

(3) 课程知识图谱与课程网站中的应用:以案例形式在课程知识图谱及课程网站中展示 EBSD 数据,涵盖冶金考古案例以及矿物、岩石、宝石鉴别案例。

(4) 实验课中的应用:在传统光学显微镜观察各类形变组织及再结晶组织的实验基础上,补充对应的附加取向变化的 EBSD 数据图像信息;设计新实验项目,如晶粒取向测定、孪晶关系确定、二次

再结晶过程取向测定等,分组进行 EBSD 测定。目前,多数高校的扫描电镜已配备 EBSD 系统,EBSD 数据测定及处理均不存在问题,甚至部分教师课题组也配备了 EBSD 系统,为课外检测提供了便利。

(5) 第二课堂兴趣小组活动中的应用:可以涉及各个领域,围绕课程知识点,结合学生兴趣,将 EBSD 技术融入第二课堂兴趣小组活动;笔者在申报国家级一流课程中也使用了大量的 EBSD 取向成像数据。目前,EBSD 数据及分析方法如同传统光学显微镜下的组织分析,已被频繁应用于教学中。受篇幅限制,本文不再展示相关图片加以说明。

其中,(3)~(5) 方面的应用有助于培养学生的综合分析能力。在未来教学中,将 EBSD 数据及相关冶金考古案例融入知识图谱,既能提升学生的综合分析能力,满足工程专业认证的要求,又能以中华历史文化为切入点,充分体现课程思政的价值。

除上述 EBSD 技术的具体应用,还需着重强调,传统金相法仅能呈现样品微观组织的形貌信息,而 EBSD 取向成像数据不仅能提供微观组织形貌信息,还可给出晶体取向、结构、取向差、晶界类型等更全面的晶体学信息,拓展了现代组织的含义,这使得人们能够更全面地分析组织转变原理。

EBSD 技术应用时存在的困难及解决方法

然而,不论是学习材料专业课程的学生,还是冶金考古的研究人员,在理解和应用 EBSD 技术时仍面临较大困难,其中主要障碍在于难以理解 EBSD 数据及相关图形与图片。在本科阶段,不论是《材料科学基础》还是《材料分析方法》课程,对取向与织构概念的介绍都非常有限。EBSD 的原始数据包括确定的相类型、对应的取向及坐标位置以及衍射花样的质量数值。这些数据看似简单且数量不多,但这些基本数据通过软件系统产生的图形类型十分丰富,详细描述见文献 [7]。简单来说,由于缺乏对取向信息重要意义的理解,且未提前学习读懂极图及取向分布函数 ODF 图的相关基本晶体学知识,因此无法理解图 5(b)、图 8(b)~8(c)、图 9(c) 的极图及 ODF 图。如果仅需利用 EBSD 技术的相鉴定

功能来确定相结构（如图 2、图 5、图 6 所示），操作会相对简单，达到该水准也可以解决部分问题。但 EBSD 数据的更大优势是从取向数据中计算得出的取向分布、取向差、取向关系、取向梯度信息，这些信息对于解析古代铁器的制作工艺至关重要，而无法理解这些数据正是阻碍该技术在冶金考古领域应用的原因之一；另一个原因可能是冶金考古工作者与材料研究者之间的合作交流不足。在材料科学基础课程学习中，同样对取向、织构、晶体学知识介绍较少，且缺乏实际联系，成为学生学习的主要难点之一。

一旦认识到前文所述金相法内涵拓展的重要性，以及其在冶金考古相鉴定及微织构分析中的关键作用，就能克服上述困难，从而真正掌握 EBSD 技术，更全面地理解和阐述古代铁器的制作工艺，更好地发扬、传承我国古代优秀的科技文化历史，实现中华民族的伟大复兴。

结束语

（1）在冶金考古领域，EBSD 技术定量有效揭示夹杂物多样性的相结构和取向（包括取向差或取向关系）等晶体学信息及组织状态，发现很多以往冶金考古研究未曾揭示的重要信息，这也是将传统金相法发展为现代金相法的必然趋势。

（2）虽然 EBSD 技术并非材料科学基础课程的教学内容，但其数据却不断出现在课程中，该技术所带来的取向成像理念拓宽了传统金相法获取的信息。在教学实践中，EBSD 方法或数据至少可应用于 5 个方面，包括教材编写、课程讲授、课程网站与课程知识图谱、实验课程以及课余兴趣小组的科研活动。

（3）北京科技大学的冶金史专业与材料科学专

业密切相关，前者来源于早期的金相专业。冶金考古中，铁器的检测分析不仅与材料专业主干课程及国家一流课程密切相关，还是课程思政的有效体现，既可展示学校作为钢铁院校的特色，又能实现工科与文理科的有机结合，从而提升学生的专业兴趣。

致谢：感谢梁斌先生提供检测样品，感谢牛津仪器公司的杨小鹏博士帮助进行 EBSD 检测。

参考文献

- [1] 韩汝玢, 石新明, 柯俊传. 北京: 科学出版社, 2012
- [2] 北京科技大学. 柯俊画传. 北京: 冶金工业出版社, 2016
- [3] 韩汝玢, 宋琳. 中国冶金史研究的前行者 (二)——1974—2004 年北京科技大学冶金与材料史研究所的创建与发展. 北京科技大学学报 (社会科学版), 2011, 27(4): 1
- [4] 孙淑云, 宋琳. 中国冶金史研究的前行者 (一)——1974—2004 年北京科技大学冶金与材料史研究所的创建与发展. 北京科技大学学报 (社会科学版), 2011, 27(2): 1
- [5] 宋琳, 丘亮辉. 中国冶金史研究的前行者 (三)——1974—2004 年北京科技大学冶金与材料史研究所的创建与发展. 北京科技大学学报 (社会科学版), 2012, 28(2): 1
- [6] 韩汝玢. 中国早期铁器 (公元前 5 世纪以前) 的金相学研究. 文物, 1998(2): 87
- [7] 杨平. 电子背散射衍射技术及其应用. 北京: 冶金工业出版社, 2007
- [8] 杨平. 课程知识应用、古代钢制兵器检测与北京科技大学科学技术史学科建设. 金属世界, 2023(5): 21

作者简介：杨平（1959—），北京科技大学退休教授，博士。曾获北京市教学名师、国家级一流课程《材料科学基础》负责人。编著《材料科学名人典故与经典文献》《材料科学人物历史的挖掘、探索与应用》《工程材料结构原理》，参编教材 4 部。发表教学研究论文 50 余篇，发表科学研究论文 400 余篇，编著《电子背散射衍射技术及其应用》，参编《材料织构分析原理与检测技术》《电工钢的材料学原理》。