

# 郑韩故城铸铁陶范表面处理技术分析\*

王淡春<sup>1,2</sup> 罗武干<sup>3</sup> 张飞燕<sup>4</sup> 蔡全法<sup>5</sup>

(1. 安徽博物院, 安徽 合肥 230071; 2. 安徽大学历史学院, 安徽 合肥 230071;  
3. 中国科学院大学考古学与人类学系, 北京 100049; 4. 故宫博物院, 北京 100009;  
5. 河南省文物考古研究院, 河南 郑州 450000)

**摘要:** 河南郑韩故城仓城铸铁遗址是一处战国时期韩国铸铁作坊, 遗址内出土了大量的铸铁陶范, 表面可见有黑色和红色薄层。本文对遗址出土陶范胎体及表面层进行了系统分析。结果表明, 红色表面层的显色成分为赤铁矿, 黑色表面层的显色成分为炭黑, 且黑色层叠压于红色层之上。两种颜色表面层的使用, 均有助于减少粘砂, 利于脱模, 有效提升铸件的质量。在冶铸遗址内还发现有一件涂料缸, 器内残留的红色涂料与陶范表面红色层相近, 表明红色表面层可能是工匠有意涂抹所致。

**关键词:** 郑韩故城 陶范 表面层涂料

**Abstract:** The Cangcheng iron casting site in Zhengnan Ancient City, Henan, is a Han State iron casting workshop dating back to the Warring States period. A large number of iron casting molds have been unearthed at the site, often with thin layers of black and red on their surfaces. This paper provides a systematic analysis of the body and surface layers of the molds excavated from the site. The results indicate that the coloring component for the red surface layer is hematite, while the black surface layer is composed of carbon black, with the black layer superimposing on the red layer. The use of both surface layer colors helps reduce sand adhesion, facilitates mold release, and effectively improves the quality of the castings. Within the metallurgical site, a paint jar was also discovered, and the red paint residue inside the jar closely resembles the red surface layer on the molds, suggesting that the application of the red surface layer may have been intentionally done by the craftsmen.

**Key words:** Zhengnan Ancient City; casting molds; surface layer paint

郑韩故城遗址位于“溱洧之交”, 是春秋战国时期郑国和韩国相继建都的地方<sup>[1]</sup>。城内西南部有一处战国晚期仓城铸铁作坊, 不仅保存有大量的烘范窑、脱碳炉、通风道等铸铁遗迹, 还出土有丰富的铸铁陶范、铁器、铁渣等遗物。在此遗址出土的铸铁陶范表面, 大多可见有一层黑色或红色的涂层, 且其周围还发现一例红色涂料缸。

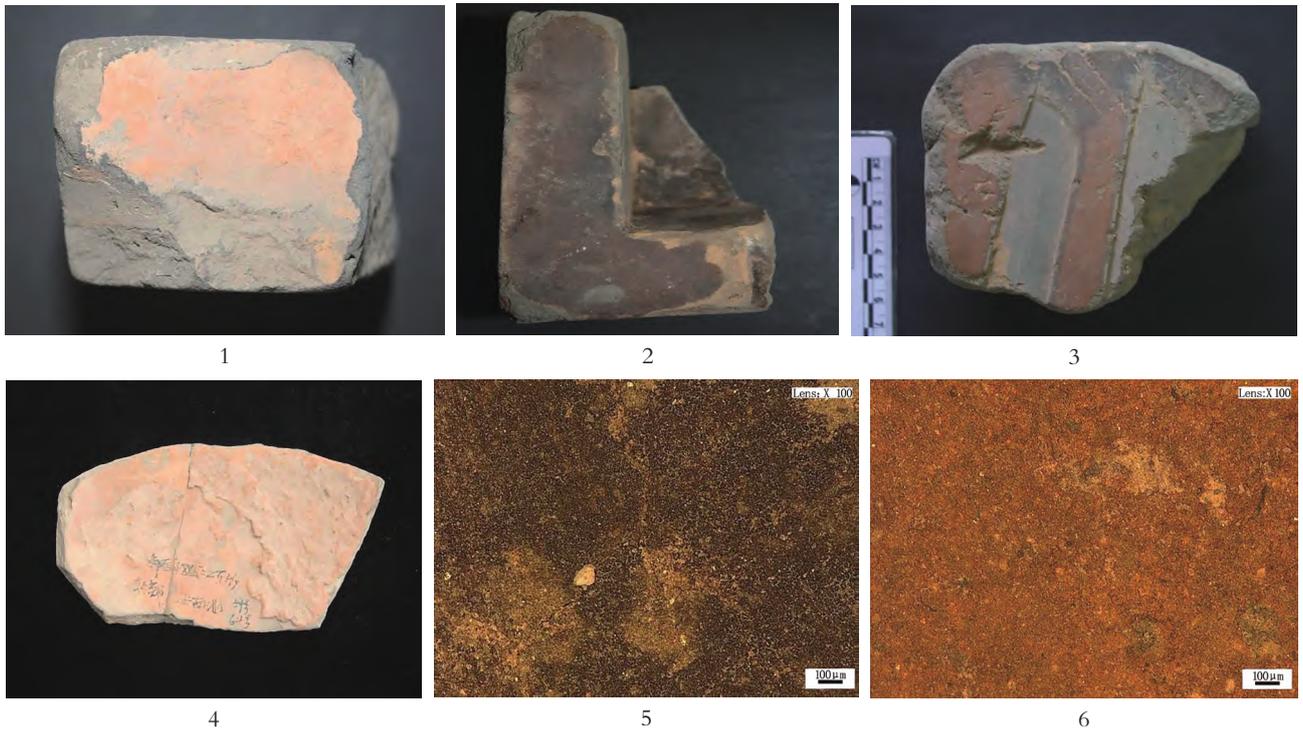
为阐明铸铁陶范的表面处理技术, 并探讨表面涂层的成因和作用, 本文运用 X 射线衍射、拉曼光谱等技术, 分析郑韩故城出土铸铁陶范表面层的成分、物相及不同颜色涂料的叠压关系等。

## 一、样品概况

样品取自于郑韩故城仓城铸铁遗址出土的铸铁陶范, 大多铸铁陶范上都残留有黑色或红色表面层, 呈现为仅有黑色薄层、仅有红色薄层或红黑色薄层并存三种形式(图一, 1~4)。陶范表面层结构致密细腻(图一, 5、6), 与胎体之间有着明显区别, 部分陶范表面层有脱落。遗址周围发现的红色涂料缸残片, 红色颜料布满整个内壁, 且具有一定的厚度。样品具体信息见表一。

笔者分别在铸铁陶范、涂料缸上提取黑色、红

项目基金: 本文为国家社科基金冷门绝学研究专项“丝路沿线早期铜冶金考古与文明互动”(项目编号: 20VJXG018)、北京市社会科学基金青年学术带头人项目“‘半月形文化传播带’铜冶金生产组织、技术交流与文明演进研究”(项目编号: 21DTR046)、中央高校基本科研业务费专项“早期中华民族共同体形成过程中的技术、生业和资源研究”(项目编号: E2ET0910X2)的阶段性成果。



图一 郑韩故城出土铸铁陶范及涂料缸  
 1. 铸铁陶范 R1 红色表面层形态 2. 铸铁陶范 B1 黑色表面层形态 3. 铸铁陶范上红黑色表面层形态  
 4. 涂料缸 R2 上红色涂料形态 5. 黑色表面层放大 100 倍图 6. 红色表面层放大 100 倍图

色两种不同颜色涂料，将陶范上黑色表面层标记为 B1，红色表面层标记为 R1，红色涂料缸上红色涂料标记为 R2。

## 二、实验仪器与方法

### (一) 成分分析

在陶范样品上选择合适部位进行切割制样，经超声波震荡清洗后晾干，打磨出一平面。采用美国 EDAX 公司生产的 Eagle-3 型能量色散 X 荧光分析仪进行成分分析。该仪器配有铯靶 X 光管，X 光管直径为 300 μm，铍窗型探测器，工作电压和电流分别为 35kv 和 150 μa，真空光路。数据收集后，利用 Vision32 软件系统进行分析。

### (二) 物相分析

将陶范样品污染除去后，使用超声波进行清洗并晾干后，选取适量的胎体及表面颜料层样品，用玛瑙研钵磨成约 200 目的粉末。采用 MXAL-II 型 X-射线衍射仪，实验条件为电流 30mA，电压 30kV，扫描速度 1 度/分，发散狭缝 1°，接收狭缝 0.3°，防散射狭缝 1°。采用 MDI JADE 5.0 X-射线衍射分析软件进行数据分析。

采用法国 HORIBA Jobin Yvon 公司生产的

LabRAM 系列 XploRMx 型全自动激光显微共焦拉曼光谱仪，对处理后的样品逐一进行测试分析。测试条件如下：激发光为 He-Ne 激光器的 638nm 线，光谱分辨率为 10%，物镜为 50x，信息采集时间为 10~20 秒，累计次数 2 次。测试前先用去离子水清洗陶范样品表面，尽可能去除埋藏环境等因素对样品的污染。

### (三) 热分析

采用德国 NETZSCH 公司生产的 DIL402C 型热膨胀测试仪。升温速率 25K/min，温度校正软件 TCALZERO.TMX，负载 60.000CN，通氮气保护，流量设为 70ml/min，样品支架为氧化铝支架 (<1700℃)。数据采用 NETZSCH Proteus - Thermal analysis 热分析软件进行处理。

将所选取的陶范样品放在超声波中震荡进行清洗，待晾干后，选取合适的部位切割成表面平整、体积约为 2mm × 2mm × 4mm 的长方体，放置热膨胀仪中进行测试。

### (四) 显微形貌分析

样品经超声波震荡清洗，晾干后切割至合适的形状。打磨后放置显微镜下，对陶范胎体和表面层

表一 样品信息表

样品编号	标本名称	取样部位	分析项目	样品描述
B1	铸铁陶范	陶范表面黑色表面层	XRF XRD 拉曼光谱	铸铁陶范表面残留一层薄薄的黑色表面层，质地紧实细腻，多数部位分布较为致密厚实，有的地方已脱落。
R1	铸铁陶范	陶范红色表面层	XRF XRD 拉曼光谱	铸铁陶范表面残留一较薄的红色表面层，质地细腻致密，分布不均匀。
R2	涂料缸	涂料缸内壁红色涂料	XRF XRD 拉曼光谱	仅残留有涂料缸碎片，内壁布满红色涂料，厚度分布不均，呈挂壁流动状。
H2:99-T	H2:99 辮范	胎体	XRF	通体呈灰色，夹细砂，表面有黑色层，断面有气孔。
H2:99-B		黑色表面层	XRF	
H2:186-T	H2:186 辮范	胎体	XRF 热膨胀仪测温	通体灰色，夹细砂。表面有偏红色薄层，型腔内为黑色薄层。断口处胎质较致密，有极少气孔。
H2:186-B		黑色表面层	XRF	
H2:306-T	H2:306 辮范	胎体	XRF 热膨胀仪测温	通体灰色，夹细砂，表面颜色较深、近黑色，断口处胎质较致密，有少许气孔。
H2:306-B		黑色表面层	XRF	
H2:60-T	H2:60 辮范	胎体	XRF	通体灰色，夹细砂，型腔内表面为黑色。断口处胎质较疏松，有气孔。
H2:60-B		黑色表面层	XRF	
H2:01-B	H2:01 辮范残块	黑色表面层	XRF	已残，通体灰色，夹细砂，外表面偏红。型腔内有黑色薄层，断口处胎质较疏松，有气孔。
H2:247-T	H2:247 背板范	胎体	XRF 热膨胀仪测温	通体灰色，夹细砂。局部外表面为黑色，断口处胎质较致密，有少许气孔。
H2:247-B		黑色表面层	XRF	
T1 抚 34 号 -T	T1 抚 34 号 双削范	胎体	XRF 热膨胀仪测温	通体灰色，夹细砂。表面有一黑色薄层。
T1 抚 34 号 -B		黑色表面层	XRF	

进行观察。设备为日本 Keyence 公司的 VHX-500K 型数码显微镜。

样品经超声波震荡清洗晾干，选取剖面制成岩相片后在显微镜下进行岩相观察。选用日本 Nikon 公司的 ECLIPSE LV100 POL 型偏光显微镜，放大倍数为 10X 至 100X。

### 三、实验结果

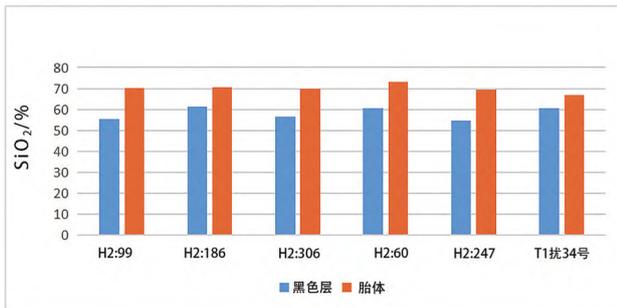
#### (一) XRF 分析结果

对 7 件陶范标本的胎体和黑色表面层的 10 种化学元素含量进行了检测（表二）。对比陶范胎体和黑

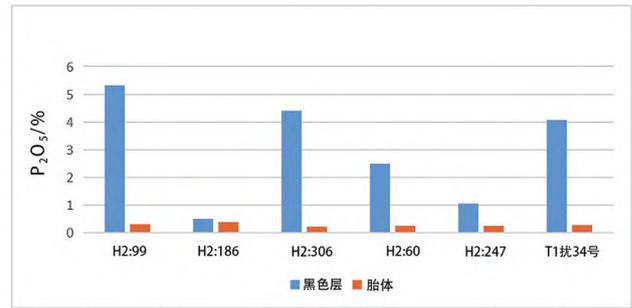
色表面层主要元素含量，可看出黑色层中 Fe 的含量明显高于胎体。由于黑色层在陶范最表面，直接和金属液接触，因此可能是在浇铸过程中，金属溶液扩散到陶范表面而形成<sup>[2]</sup>；黑色层中 SiO<sub>2</sub> 的含量比胎体要低（图二，1），商周古陶范 SiO<sub>2</sub> 含量相对偏高，是在原生土的基础上，额外添加了一定数量含 SiO<sub>2</sub> 较高的细沙，如此作为助溶剂的 R<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 的含量会降低<sup>[3]</sup>，同时加有粗砂的陶范也可增加范的强度、硬度、耐火度和抗变形能力<sup>[4]</sup>。黑色层中 P 含量有明显增加（图二，2），K、Ca 含量有少许增多（图二，3、4）。K、P、Ca 是较多草木灰携带的元素，而草

表二 郑韩故城陶范胎体及黑色表面层X 荧光测试结果 (Wt%)

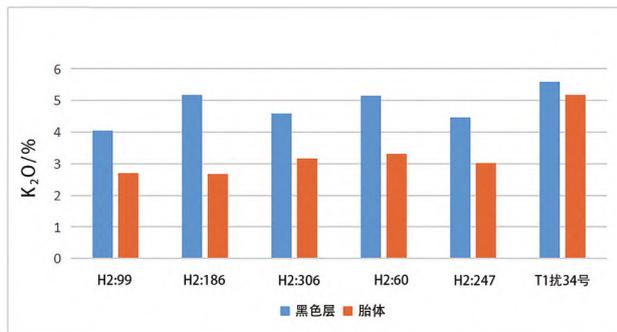
样品编号	测试部位	成分									
		NaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
H2:99-B	黑色表面层	0.45	1.72	16.39	55.44	5.31	0.41	4.04	4.76	0.27	9.94
H2:99-T	陶范胎体	1.41	1.53	16.09	70.20	0.30	0.13	2.70	1.19	0.07	5.50
H2:186-B	黑色表面层	0.57	1.65	18.55	61.46	0.49	0.33	5.19	2.07	0.13	8.27
H2:186-T	陶范胎体	0.40	1.51	14.67	70.68	0.38	0.15	2.67	2.12	0.10	6.69
H2:306-B	黑色表面层	N.D.	2.09	15.47	56.67	4.41	0.91	4.60	4.21	0.20	10.09
H2:306-T	陶范胎体	0.67	1.46	15.65	69.98	0.22	0.25	3.16	1.19	0.05	6.69
H2:60-B	黑色表面层	0.78	1.87	15.11	60.63	2.50	1.46	5.15	3.70	0.12	7.58
H2:60-T	陶范胎体	0.68	1.38	14.89	73.05	0.24	0.27	3.31	0.91	0.08	4.66
H2:01-B	黑色表面层	0.84	1.46	14.32	55.81	6.23	0.61	3.56	5.35	0.28	10.38
H2:247-B	黑色表面层	0.35	2.97	16.59	54.83	1.05	2.78	4.64	4.56	0.22	10.51
H2:247-T	陶范胎体	0.85	1.77	14.15	69.59	0.25	1.89	3.01	1.85	0.06	5.85
T1 抚34号-B	黑色表面层	0.63	1.57	15.38	60.63	4.07	0.49	5.59	3.84	0.23	8.42
T1 抚34号-T	陶范胎体	0.45	1.66	16.34	66.94	0.29	0.06	5.17	1.10	0.09	7.11



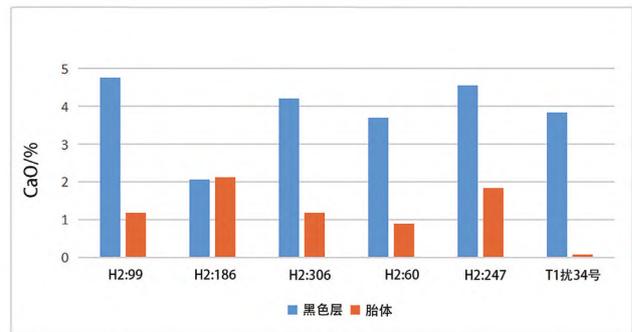
1



2

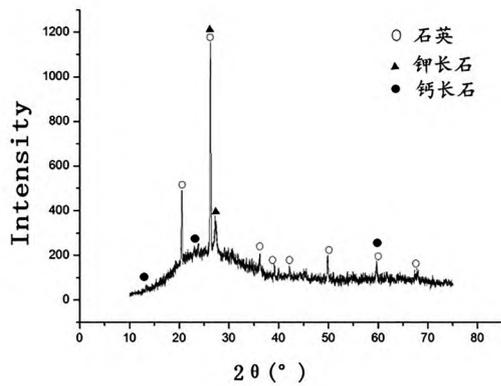


3

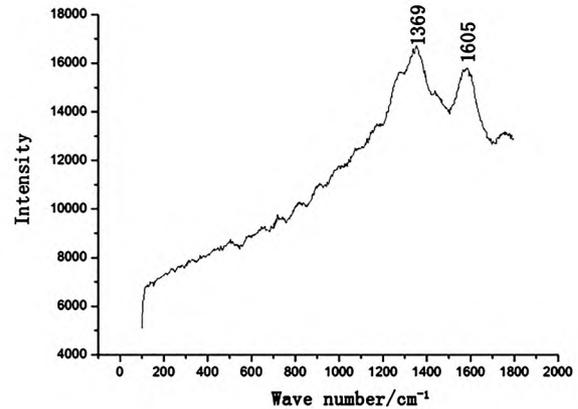


4

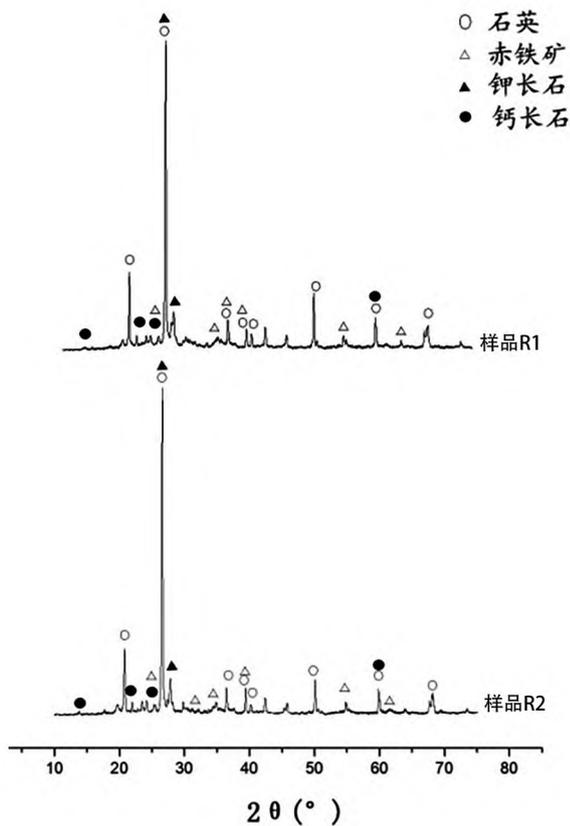
图二 铸铁陶范黑色表面层与胎体的化学组成柱状图  
1.SiO<sub>2</sub> 柱状图 2.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 柱状图 3.K<sub>2</sub>O 柱状图 4.CaO 柱状图



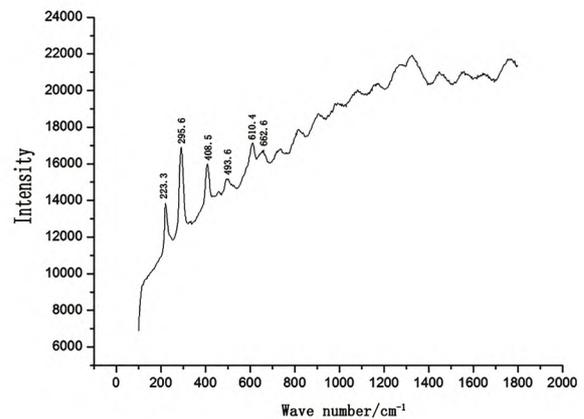
图三 B1 黑色表面层的 XRD 图谱



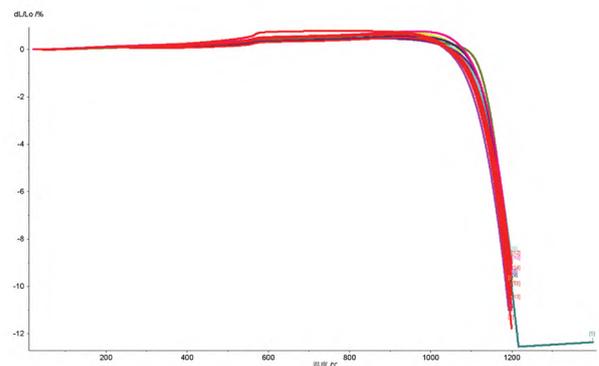
图五 B1 黑色表面层拉曼图谱



图四 样品 R1(红色表面层)、样品 R2(涂料缸上涂料) XRD 图谱



图六 R1 红色表面层的拉曼光谱图



图七 铸铁陶范热膨胀仪测温曲线

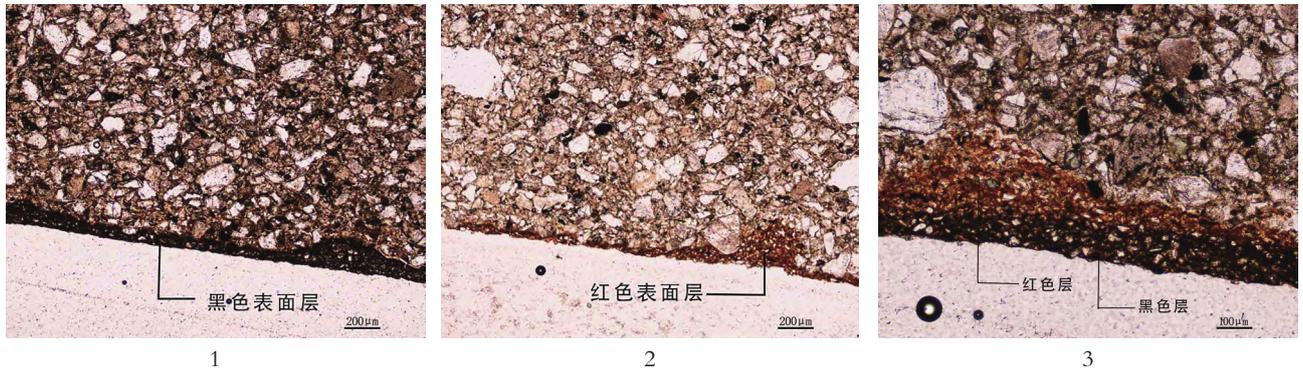
木灰是植物焚烧后的灰烬，故添加草木灰的陶范其 K、P、Ca 含量会相对较高<sup>[5]</sup>。可见黑色表面层这些元素比值的增多，很可能与草木灰的添加有关。

## (二) X 射线衍射分析结果

根据图三中 X 射线衍射的分析结果可知，黑色表面层主要物相为石英，还有少量长石。说明黑色表面层内含有较多石英砂，石英砂具有耐高温的性能，有助于提高材料的耐火度，石英砂可增加泥范

表面的气孔率，不仅可以避免铸铁范在高温下软化熔融，也易于铸造中热空气的排出，避免铸件变形错位<sup>[6]</sup>。从 XRD 分析结果来看，尚不能解释其表面呈现黑色的原因。

X 射线衍射图谱显示（图四），陶范上红色表面层 R1 和涂料缸所取样品 R2 的物相基本一致，很可能是同一种物质。主要物相有：石英、钙长石、



图八 陶范黑色表面层横截面岩相放大图  
 1. 黑色表面层横截面岩相图放大 50 倍图 2. 红色表面层横截面岩相图放大 50 倍图  
 3. 黑色、红色表面层横截面岩相图放大 100 倍图

钾长石、赤铁矿。表面层呈红色应与赤铁矿存在有关，随后又进一步对其进行了拉曼光谱分析。

### （三）拉曼光谱分析结果

为进一步探明黑色表面层的成因，采用拉曼光谱对黑色表面层进行了分析检测。根据图五中黑色表面层的拉曼光谱，在  $1605\text{cm}^{-1}$  和  $1369\text{cm}^{-1}$  的谱峰为炭黑的拉曼峰<sup>[7]</sup>，表明黑色物质应为炭黑致色。

根据图六中红色表面层的拉曼光谱测试结果，样品 R1 在波数为  $223.3\text{cm}^{-1}$ 、 $295.6\text{cm}^{-1}$ 、 $408.5\text{cm}^{-1}$ 、 $493.6\text{cm}^{-1}$ 、 $610.4\text{cm}^{-1}$  和  $662.6\text{cm}^{-1}$  等处出现了一系列的拉曼波峰，与  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的拉曼光谱相吻合<sup>[8]</sup>，表明该红色物质的显色物相为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

### （四）热膨胀仪分析结果

选取部分附有黑色表面层的铸铁陶范进行热分析。检测出铸铁陶范样品的烧成温度均已达到  $1000^\circ\text{C}$  以上（图七），集中于  $1050^\circ\text{C}$  左右，符合铸铁陶范的性能需求。一般情况，铸铁陶范在浇铸过程中要承受  $1200^\circ\text{C}$  以上的高温，因此需要具有良好的热稳定性，从而避免在高温的情况下出现收缩等现象。另外，由于铸铁陶范的烧成温度达到  $1050^\circ\text{C}$ ，植硅体的形态已失却<sup>[9]</sup>，故本文在研究陶范表面层中是否添加有草木灰，仅能根据黑色层中 K、P、Ca 的成分进行推断，未进一步对陶范进行植硅体分析。

### （五）断面显微形貌观察结果

为了进一步了解表面层与陶范胎体、不同颜色表面层之间的关系，取铸铁陶范样品的横截面制成岩相片，进行岩相显微观察。

经岩相观察，可以看出，陶范表面红黑色层大多单独出现，且仅薄薄一层，相比胎体材质更加致密、细腻。表面层与胎体之间有着明显的分界线，不

见明显的相互渗透或过渡现象（图八，1、2）。黑红并存的陶范面层的岩相显微图表明，表面层与胎体之间的叠压关系为黑色涂料层叠压于红色涂料层之上，为最外层；红色涂料层直接叠压于胎体上，两种不同颜色的表面层之间也界限明显（图八，3）。黑色层叠压于红色层之上，由此推测，红色层并非残留于陶范上的铁溶液经氧化形成，很可能是工匠在铸造时有意涂抹所形成。

## 四、讨论

### （一）铸铁陶范黑色表面层

在现代铸型耐火材料的制作过程中，若在烧结层与铸件中存在一种光亮的碳膜，则不会被金属和金属氧化物润湿，对防止粘砂有突出作用，有利于烧结层从铸件上剥离<sup>[10]</sup>。

在古代铸范的表面层中，陶范上炭黑的发现也并非首例，多数出现在铸铜陶范的型腔内。如殷墟的铸铜陶范上就发现有黑色表面层，刘煜等对其进行理化分析，认为黑色层由于烟熏而形成<sup>[11]</sup>。山东临淄故城的汉代镜范的型腔内也有一层黑色物质，经检测推断，表面层是部分金属原子扩散到较为松散的镜范表面形成的氧化层<sup>[12]</sup>。孙升等对侯马出土铸铜陶范的黑色表面层分析结果显示，黑色层中含有炭黑，其可能是在陶范表面涂抹有机物后，经炭化的结果<sup>[13]</sup>。在铸铁陶范上，也发现有黑色面层，如上海青龙镇唐代铸造作坊遗址出土的陶范，在型腔面就有一结构致密的面层，经检测为细颗粒泥料制作而成<sup>[14]</sup>。

郑韩故城铸铁陶范黑色表面层较薄，物相分析中显示存在有炭黑。化学元素组成分析中，K、P、

Ca 的增多显示可能添加有草木灰。一般而言,光亮碳膜的形成,往往是有机物质中的成分在 400℃以上的高温下发生裂解析出。光亮的碳膜不被金属或金属氧化物浸润,能使粘砂层很容易从铸件上脱离下来<sup>[15]</sup>。故初步推断,郑韩故城铸铁陶范黑色表面层的成因,是将富含碳的材料涂抹在已烘制好的陶范表面,在浇铸过程中,表面所涂抹的材料经高温碳化后的结果。根据黑色层的 XRD 分析结果,并参照侯马等地铸铜陶范表面黑色层相关研究,该材料很可能为油脂类或烟灰、草木灰、黏土、石英混合而成的。将这种富碳混合材料涂抹在陶范表面,不仅可以提高泥范的耐火度,还可防止砂质粘附在铸件上,更易于铸件与陶范剥离。

## (二) 铸铁陶范红色表面层

上述分析表明,陶范红色层的显色成分为赤铁矿。郑韩故城陶范为铸铁陶范,在铸铁过程中,铁原子会扩散到陶范表面,冷却后也可能在表面形成红色氧化层。但根据铸铁陶范的检测结果显示,陶范的红色表面层并非铸造过程中自然形成。原因有三:其一在殷墟铸铜陶范中也发现有红色层,经检测矿物组成中含有赤铁矿;其二,在仓城铸铁遗址周围,发现有红色涂料缸,且红色涂料缸内的涂料物相与陶范红色层相同;其三,部分陶范红黑色层同时存在,根据其断面的岩相观察,黑色层叠压在红色层之上,更直接接触内部的金属熔液。故据此推断,红色表面层不是铸铁过程中自然形成,而很可能是人为涂抹的一种富含赤铁矿的材料。

根据现代铸造学原理,在浇铸过程中,氧化物会不断的形成和消耗,当形成速度快于消耗速度,氧化物在金属与烧结层之间厚度达到某一临界值,则会变成易剥离粘砂层,能有效的防止化学粘砂。然而,在铸铁过程中,由于铸铁中的碳、硅、锰等元素会防止铁氧化,很难达到这一厚度的氧化铁层,故常在涂料内加入一定数量的氧化物,以有助于氧化物隔离层的积累<sup>[16]</sup>。

赤铁矿呈红色,是人类最早使用的红色颜料之一<sup>[17]</sup>。这种在胎体上形成一层红色层的现象,与史前时期红衣陶上的红衣较为类似。根据双墩、侯家寨红衣陶的研究,红衣的显色物均为赤铁矿。其烧制过程是,将含有赤铁矿粉末的红色颜料均匀地涂绘于胚体上,再经高温焙烧而成<sup>[18]</sup>。据此推测,郑

韩故城表面的红色层,很可能是人为地将富含赤铁矿的材料涂抹在铸铁陶范表面,经高温浇铸后,形成附着于胎体与铁液之间的氧化物隔离层,有利于铸件脱离,有效防止粘砂。

## (三) 不同颜色表面层之间的关系和作用

郑韩故城出土陶范的黑色和红色表面层,不仅存在某一种颜色层单独出现,还存在两种颜色层同时出现的现象,且红黑色表面层相互叠加,表现为红色层压于胎体上,黑色层压于红色层之上。

郑韩故城铸铁陶范表面处理过程中,选用了两种不同成分的涂料。黑色表面层可能是使用了一种添加草木灰、黏土、石英粉等物质的富碳材料,涂抹于铸铁陶范表面,经高温浇铸后形成。红色表面层可能是工匠有意用一种富含赤铁矿的材料涂刷形成。将两种材料涂抹于铸铁陶范之上,在高温浇铸过程中,会分别形成光亮炭黑脱离层和烧结的氧化物隔离层,这两种烧结层对粘砂均产生一定的抑制作用。胎体含较多沙砾,耐冲击且具有一定的热稳定性,表面涂抹有富碳或含有氧化物的材料,不仅较之胎体更为细腻致密,更会在高温中形成脱离层,易于脱范,可有效的避免陶范中砂质成分对铸件的影响,以提高制成铁质样品的光洁度及质量。

虽然在殷墟的铸铜陶范中也出现有红色表面层,但红黑色表面层互相叠压、同时出现的现象,仅见于郑韩故城部分铸铁陶范的表面,两种颜色的面层均有利于铸件脱范,为何会同时出现,仍待进一步考证。

## 五、结论

1. 郑韩故城铸铁陶范胎体与表面层有着明显区别,胎体含砂量高,具有良好的耐冲击性、透气性和热稳定性,能有效保证铸造的成功率;表面层材质细腻,能有效避免陶范中砂质成分对铸件的影响。

2. 黑色表面层的显色成分是炭黑;红色表面层的显色成分是赤铁矿,且与遗址周围出土涂料缸残片内的涂料为同一种物质;表面层相互间的叠压关系为红色层置于胎体上,黑色层叠压于红色层上。

3. 郑韩故城铸铁陶范表面处理过程中,选用了两种不同成分的涂料。黑色表面层可能是使用了一种添加有草木灰、黏土、石英粉等物质的富碳材料,涂抹于铸铁陶范表面经高温碳化后形成的光亮炭黑脱离层。红色表面层可能是工匠有意用一种富含赤

铁矿的材料涂刷于陶范表面，经浇铸而形成的氧化物隔离层。这两种隔离层的形成，对铸件的脱离和抑制粘砂均具有一定的作用，能更好地保证铸件的质量，提高铸铁成品的光洁度。

注释：

- [1] 河南省博物馆新郑站，新政县文化馆. 河南新郑郑韩故城的钻探和试掘[J]. 文物资料丛刊，1980(3)：56—65.
- [2] 刘煜. 西汉时期日光大明草叶纹镜铸范的科学分析[C]//中国殷商文化学会. 全国中青年学者科技史学术研讨会论文集. 2003：53—59.
- [3] 谭德睿. 商周青铜器陶范处理技术的研究[J]. 自然科学史研究，1986(4)：346—360.
- [4] 廉海萍. 汉代铸钱夹砂陶背范的分析研究[J]. 文物保护与考古科学，2020(6)：61—70.
- [5] 李迎华，杨益民，周卫荣，等. 古代陶范原料配方含有草木灰的化学判断方法[J]. 岩矿测试，2009(2)：134—138.
- [6] 刘海峰，林昊，潜伟，等. 战国秦汉时期制铁耐火材料的矿物组织与含量分析[J]. 文物保护与考古科学，2022(6)：105—114.
- [7] Erich Fitzer. Application of laser-raman spectroscopy for characterization of carbon fiber[J]. High Temp High Pres, 1987(5)：573—544.
- [8] 朱铁权，王昌燧，王晓琪，等. 古代陶衣的微区拉曼光谱与电子探针线扫描分析[J]. 分析测试学报，2005(6)：66—69.
- [9] 李迎华，杨益民，周卫荣，等. 古代陶范原料配方含有草木灰的化学判断方法[J]. 岩矿测试，2009(2)：134—138.
- [10] 蔡震声，戎豫. 实用铸造耐火涂料[M]. 北京：冶金工业出版社，1994：14.
- [11] 刘煜，岳占伟. 殷墟陶范的材料及处理工艺的初步研究[C]//中国殷商文化学会. 夏商周文明研究·六——2004年安阳殷商文明国际学术研讨会论文集. 北京：社会科学文献出版社，2004：461—467.
- [12] 刘煜，赵志军，白云翔，等. 山东临淄齐国故城汉代镜范的科学分析[J]. 考古，2005(12)：84—89.
- [13] 孙升，秦颖，张少昫，等. 侯马陶范表层处理技术初探[J]. 铸造，2008(10)：1037—1040.
- [14] 廉海萍，王建文，何继英. 上海青龙镇唐代铸造作坊遗址出土陶范的分析研究[J]. 文物保护与考古科学，2021(5)：19—30.
- [15] 洪毅. 重大型铸件抗粘砂涂料的选择[J]. 现代铸铁，2009(1)：81—83.
- [16] 朱纯熙，邹中桂，严名山，等. 烧结剥离型铸造涂料[J]. 热加工工艺，1986(5)：50—53.
- [17] 张之恒. 中国考古学通论[M]. 南京：南京大学出版社，1991：85—87.
- [18] 董俊卿，朱铁权，毛振伟，等. 双墩遗址、侯家寨遗址彩陶与红衣陶制作工艺的初步研究[J]. 东南文化，2006(1)：24—30.

责任编辑：高歌