

بررسی اثر افزودنی‌ها و شرایط محیطی بر لعاب احیایی مس

نسیم نایب‌پاشایی^۱، مهیلا بی‌آزار مرکیه^۲، امیرمسعود اعرابی^۳، حسین سرپولکی^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۸۴۶/۱۳۱۱۴

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده صنایع، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۸۴۶/۱۳۱۱۴

۳- دانشجوی دکتری، گروه پژوهشی رنگدانه‌های معدنی و لعاب، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۴- دانشیار، دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۸۴۶/۱۳۱۱۴

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۴/۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۷/۲۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۸/۹/۲۸

چکیده

در تحقیق حاضر، اثر عوامل مختلف بر لعاب‌های احیایی مس مانند شرایط احیا (غیرکنترلی با سوزاندن چوب و کنترلی با گازهای H_2 و CO) و میزان افزودنی‌ها (اکسیدهای روی و کبالت) مورد بررسی قرار گرفت. با تغییر مقادیر و نسبت‌های مس-کبالت-روی در لعاب، به دلیل تشکیل ترکیبات فلزی مختلفی مانند آلیاژ برنج، مس و روی و هم چنین ترکیبات غیراستوکیومتری اکسید مس و روی، مناطق رنگی مختلفی روی سطح لعاب تشکیل شد. ریخت‌شناسی، ریزساختار و ترکیب این مناطق به وسیله میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) بررسی شد. مناطق رنگی سطح لعاب توسط دستگاه اسپکتروفتومتر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج میکروسکوپ الکترونی پویشی نشان می‌دهد که با افزودن ۱۴٪ اکسید روی به ترکیب لعاب پایه، آلیاژ برنج تشکیل شده است. رنگ زرد مشاهده شده در نمونه آلیاژی ۱۴٪ اکسید روی و جلوه قوس قزحی نمونه‌های حاوی اکسید کبالت با نتایج SEM/EDS مطابقت داشت. گرچه در احیای غیرکنترلی، احیا عمیق‌تری نسبت به نمونه‌های حاصل از احیای کنترلی مشاهده می‌شود، با این حال به دلیل یکنواختی و طولانی بودن مدت احیا در شرایط کنترل شده، لایه فلزی یکنواخت‌تری تشکیل شده است.

واژه‌های کلیدی: لعاب احیایی مس، احیا با مواد سوختنی، لعاب احیای کنترلی.

Investigation of Additives and Atmospheric Effects on Reduced Copper Glaze

N. N. Pashae¹, M. Biazar Markie², A. M. Arabi³, H. Sarpoolaky¹

¹ Ceramic Division, Department of Materials, Iran University of Science and Technology, P.O.Box: 16846/13114, Tehran, Iran

² Department of Industrial Engineering, Iran University of Science and Technology, P.O.Box: 16846/13114, Tehran, Iran

³ Department of Inorganic Pigments and Glazes, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

Abstract

In this study, the influence of different parameters such as atmospheric conditions, uncontrolled (wood burning) and controlled reduction (firing in H_2 , CO) atmospheres as well as the amount of additives ($ZnO-CoO$) on reduced copper glazes have been investigated. Morphology, microstructure and composition of glaze surfaces have been studied by SEM. Color properties of different parts of glaze surfaces were investigated by Spectrophotometer. Results showed that surface color changed by different amounts of copper-cobalt-zinc oxide additives, which can be related to the formation of different metallic compounds such as brass alloy, copper, zinc as well as non-stoichiometric copper oxide and zinc oxide. SEM-EDS results indicated that brass alloy rods formed on the surface of copper glazes containing 14% zinc oxide and zinc oxide. rainbow appearance of copper glazes containing zinc oxide, specially Yellow color in the presence of 14% zinc oxide was in good agreement with SEM-EDS results. surface of this glaze and cobalt surface was compatible to While deep reduction occurred on the glaze surface during uncontrolled reduction, uniform metallic layer was detected on the glazed surfaces by controlled reduction atmosphere. This layer was formed due to continuous and long-term reducing atmosphere in the kiln. J. Color Sci. Tech. 3(2009), 199-207 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Reduced copper glaze, Reduced glaze by burning materials, Reduced glaze by controlled atmosphere.

۱- مقدمه

رنگدانه‌های پایه مس در سرامیک‌های هنری و تزئینی کاربرد زیادی دارند. اکسید مس رنگ‌های متنوعی در محدوده آبی - سبز را در لعاب ایجاد می‌کند به عنوان مثال در محیط اکسیدی آرتن ور و استون ور^۱ نرم، رنگ آن سبز است، در حالی که در شرایط احیایی، قرمز رنگ می‌شود. همچنین اکسید مس به دلیل گداز آور بودن، سطح براقی را در لعاب به وجود می‌آورد [۱].

سفال‌های یافت شده در مصر باستان مربوط به ۳۰۰ سال قبل از میلاد مسیح، به دلیل وجود اکسید مس، رنگ آبی داشتند [۱]، اما شیشه‌های قرمز مسی به ۱۵۰۰ سال پیش از میلاد و به مصر باز می‌گردند. رنگ‌های قرمز ابتدایی چندان زیبا نبودند، زیرا ایجاد رنگ قرمز درون شیشه در آن زمان به راحتی امکان‌پذیر نبود [۲].

ترکیبات مس به طور گسترده‌ای در ساخت لعاب‌های احیایی به کار می‌روند که دو دسته مهم از این لعاب‌ها، لعاب‌های لوستری و لعاب‌های قرمز مسی هستند. مورگان در سال ۱۸۹۲ دریافت که فلز مس می‌تواند جلوه لوستری داشته باشد [۳]. لعاب لوستری بر پایه تشکیل لایه‌ای نازک از فلز مس و نقره است که در دمای پایین و تحت اتمسفر احیایی پخت می‌شود [۴]. مرحله اول تشکیل لعاب لوستری شامل تبادل یونی بین یون‌های قلیایی موجود در لعاب و یون‌های مس و نقره موجود در سطح لعاب است و مرحله دوم، احیای یون‌ها تحت اتمسفر احیایی حاصل از سوختن مواد آلی در حدود ۶۰۰°C می‌باشد [۵]. تحقیقات پیرامون نانوبلورهای مس و نقره روی سطح لایه نازک لوستری نشان می‌دهد که در لوستر طلایی نانوبلورهای شبه کرومی مس و نقره با قطرهای مختلف وجود دارند اما در لوستر قرمز، مس و نقره وجود نداشته و در بیشتر قسمت‌ها مس فلزی تشکیل شده است [۶، ۷]. با رشد نانوذرات فلزی مس و نقره، ناهموازی‌های نانومتری ایجاد می‌شود که تصاویر AFM، تکامل ناهموازی‌های نانومتری را از مراحل اولیه تشکیل لوستر نشان می‌دهد. از آنجایی که نقره آسان‌تر از مس به فلز احیا می‌شود، نمی‌تواند به اندازه مس در لعاب نفوذ کند و باعث ایجاد ناهموازی‌های بزرگتری شود [۸].

دسته دیگر لعاب‌های احیایی، لعاب‌های قرمز مسی است که رنگ آن ناشی از توزیع اکسید مس کلوئیدی در لعاب، تحت تأثیر اتمسفر پخت احیایی قوی است [۹، ۱۰]. بررسی واکاماتسو و همکارانش نشان می‌دهد که در اتمسفر احیایی قوی همراه با شرایط سرمایش اکسیدی، گونه غالب Cu^+ و Cu_2O است [۱۱، ۱۲]. از طرفی، برطبق بررسی‌های کینگر و وندیور، در لعاب قرمز، هم مس فلزی و هم Cu_2O وجود دارد [۹]، اما تی‌چن ادعا می‌نماید که رنگ قرمز مسی تنها مربوط به مس فلزی می‌باشد [۲]. نکته مهم در دستیابی به لعاب قرمز مسی، روش احیا است. مقادیر کم کاربیدسیلیسیم (کمتر از ۱٪)، به ایجاد

احیای موضعی و رنگ قرمز کمک می‌کند اما کیفیت سطح احیاشده چندان مطلوب نیست که علت آن تشکیل حباب و حفرات سوزنی در سطح لعاب می‌باشد [۱۳]. راه دیگر استفاده از کوره‌هایی است که با سوختن چوب، شرایط احیایی را فراهم می‌کنند، اما این روش چندان علمی و قابل کنترل نمی‌باشد و می‌توان کوره‌های درپچه‌دار را در ادامه فرآیند پخت به منظور ایجاد مونواکسیدکربن به کار برد که در این حالت، کنترل دمایی بهتری وجود دارد [۱۴]. اخیراً از گازهای احیاکننده‌ای همچون H_2 و CO برای ایجاد محیط احیایی در کوره استفاده می‌شود [۱۵]. یکی دیگر از ویژگی‌های مس در لعاب، تنوع رنگی آن در حضور ترکیبات و شرایط مختلف است. لعاب‌های قرمز مسی به همراه اکسید منیزیم که در شرایط احیایی قوی پخت می‌شوند، رنگ صورتی ایجاد می‌نمایند [۱۳]. ترکیبات مس در حضور قلع و با یک گداز آور قلیایی، رنگ فیروزه‌ای تولید می‌نماید [۱]. در طی فرآیند احیا، Cu^{2+} و Sn^{4+} به صورت فلزی در می‌آیند و سپس فلزات حاصل با تجمع در لایه سطحی لعاب تشکیل آلیاژ می‌دهند [۱۱].

از نظر خصوصیات رنگی در میان آلیاژهای پایه مس، آلیاژ برنج از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است که رنگ آن بستگی به مقدار و نسبت مس و روی به کار رفته دارد. مس در شکل آلیاژ برنج و به حالت پودری که حاوی درصد کمی اکسید روی می‌باشد، رنگ سبز ایجاد می‌کند [۱۵، ۱۶]. آلیاژهای مس-روی که شامل بیش از ۶۰ درصد وزنی مس باشند، رنگ‌های متفاوتی دارند. آلیاژهای $40Cu-60Zn$ ، $20Cu-80Zn$ با یک هاله قهوه‌ای، آلیاژهای در محدوده $30Cu-70Zn$ تا $20Cu-80Zn$ زردرنگ، آلیاژهای $15Cu-85Cu$ شبه طلایی و تیره‌تر و آلیاژهای $10Cu-90Cu$ نیز قرمز برنزی می‌باشند [۱۶].

در این تحقیق بررسی شرایط ایجاد ترکیبات مختلف مس - روی - کبالت در سطح لعاب احیایی در شرایط کنترلی و غیر کنترلی مورد توجه قرار گرفته و اثر تشکیل ترکیبات آلیاژی در سطح لعاب بر رنگ لعاب به دست آمده مورد ارزیابی قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

از فریت شفاف به عنوان لعاب استفاده شد و از ۸-۷٪ کربنات مس به عنوان عامل تاملین کننده مس استفاده گردید و به هر ترکیب صفر تا ۲٪ اکسید کبالت یا صفر تا ۲٪ اکسید روی افزوده شد.

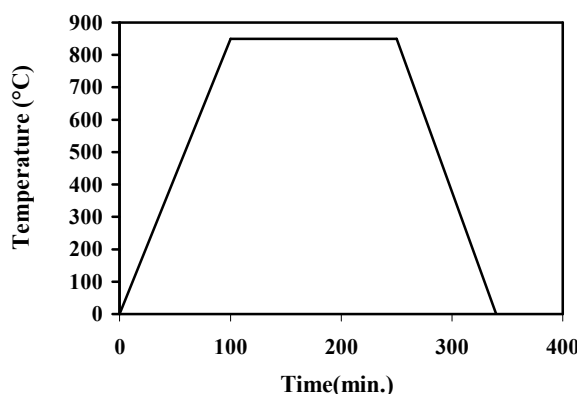
۲-۲- روش کار

بعد از افزودن مقدار کافی آب و رسیدن به وزن لیتر مطلوب، دوغاب همگن به دست آمده به شیوه آبخاری روی بیسکویت کاشی اعمال شد و سپس نمونه‌ها در اتمسفر اکسیدی تا دمای حدود ۱۰۰۰°C کاملاً

کاملاً قرمز مسی شده است. علت تشکیل بازه وسیعی از رنگ‌ها در سطح لعاب به تمایل گاز احیا کننده به جذب اکسیژن است که در اثر تبادل یونی و شکستن پیوندهای ضعیف سطحی آغاز می‌شود و اگر میزان احیا کافی باشد این عمل تا عمق لعاب نیز ادامه می‌یابد، تا لایه‌ای با جلوه فلزی در سطح آن تشکیل دهد [۳].



شکل ۱: احیای غیرکنترلی با چوب.



شکل ۲: نمودار برنامه احیا کنترلی.



شکل ۳: تصویر سطح لعاب احیا شده RCG.

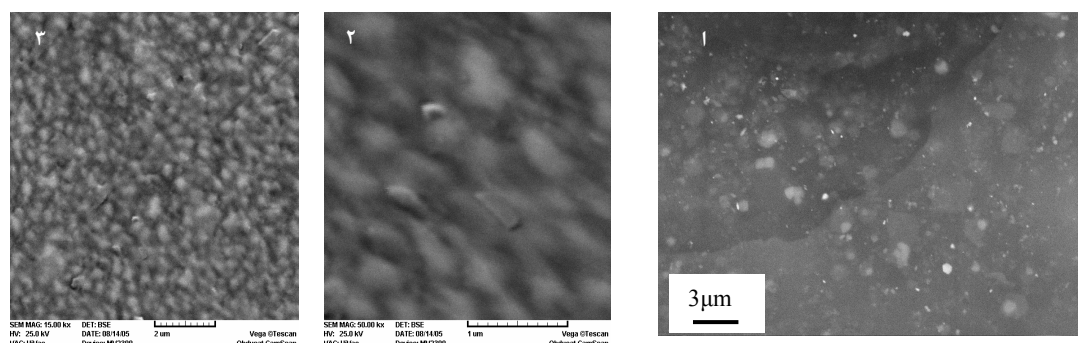
شیشه‌ای شدند. نمونه‌ها تحت دو نوع احیای کنترل شده و غیرکنترلی قرار گرفتند که در نوع اول نمونه‌ها تا دمای 900°C حرارت داده شدند و بعد از خاموش شدن کوره، به منظور ایجاد اتمسفر احیایی از قطعات چوب استفاده گردید. شکل ۱ تصویری از کوره در مرحله احیای غیرکنترلی را نشان می‌دهد. مطابق شکل و پس از پایان مرحله شیشه‌ای شدن لعاب در دمای فوق، عملیات احیا بر اثر سوزاندن چوب در بازه سرمایشی اتفاق می‌افتد.

احیای کنترل شده نیز در کوره تیوبی با گازهای H_2 و CO انجام شد. برنامه احیا کنترلی در شکل ۲ آمده است. شار گاز اعمال شده در هر دو حالت H_2 و CO ، در مرحله گرمایش و ماندگاری در دما، 200 cc/min بوده که در مرحله سرمایش تا حد 100 cc/min کاهش یافته است. در مورد گاز هیدروژن از حامل آرگون به نسبت حجمی ترکیبی $75:25$ هیدروژن: آرگون استفاده شده است. علت انتخاب چنین سیستم اتمسفری احیا، بررسی امکان تشکیل فاز آلیاژی است که در مرحله دوم، احیا-اکسیداسیون اتفاق می‌افتد [۱۲] و به همین دلیل فرآیند احیا گسترش یافته است. به منظور بررسی دقیق مناطق رنگی، قسمت‌های موردنظر نمونه‌ها بر اساس سیستم $\text{CIE-L}^*\text{a}^*\text{b}^*$ ، رنگ‌سنجی شدند. بدین منظور از دستگاه اسپکتروفوتومتر انعکاسی و انتقالی مدل Color Eye 7000A استفاده و نواحی سطحی و عمق لعاب توسط میکروسکوپ الکترونی پویشی همراه با آنالیز نقطه‌ای TESCAN (SEM/ EDS) مدل VEGA2xmu بررسی شد. برای معرفی نمونه‌ها، نمونه‌های حاوی کربنات مس با نشانه RCG، نمونه‌های حاوی کربنات مس و اکسید کبالت RCCG و نمونه‌های حاوی کربنات مس و اکسید روی RZCG نامیده شدند.

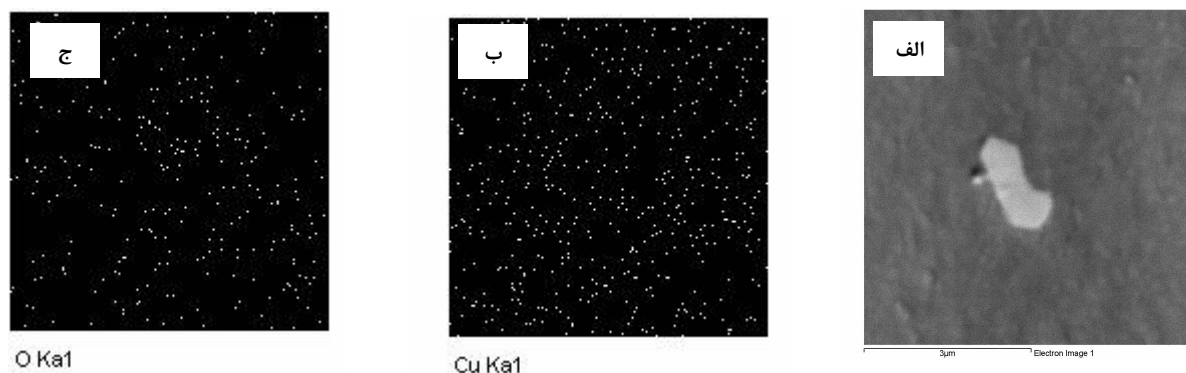
۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر احیا در حضور مس فلزی

رنگ نمونه‌های پایه، پیش از احیا کاملاً سبز می‌باشد که با رنگ سبز مشاهده شده در نمونه‌های آزمایشی که توسط واکاماتسو و همکارانش در شرایط اکسیدی پخت شدند، مطابقت دارد. در بررسی ظاهری سطح نمونه‌های احیا شده در دو حالت کنترلی و غیر کنترلی، اولین مطلب قابل توجه درخشش فلزی سطح می‌باشد که نشان از احیای اکسید مس به مس فلزی دارد و سطح لعاب از مناطق با خصوصیات رنگی متفاوتی تشکیل شده است. مطابق نظر واکاماتسو و همکارانش، تفاوت رنگی ناشی از حضور Cu^0 ، Cu^+ و Cu^{2+} بر روی سطح می‌باشد [۱۲]. در نتیجه یکی از عوامل اصلی این تفاوت، می‌تواند حضور مس فلزی، تک و دو ظرفیتی باشد که به احیای متفاوت نقاط مختلف سطح لعاب برمی‌گردد. در شکل ۳ سطح نمونه احیا کنترلی شده مورد بررسی قرار گرفته است. در این نمونه نواحی بسیار متنوعی از زرد طلایی تا آبی مشاهده می‌شود. گوشه‌ای از سطح این نمونه



شکل ۴: نمایشی از ذرات پراکنده در سطح لعاب نمونه RCG در بزرگنمایی‌های مختلف.



شکل ۵: تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی از ذرات اکسید مس در سطح نمونه RCG (الف) تصویر ذره اکسید مس، (ب) الگوهای اشعه X مس و (ج) الگوی اشعه X اکسیژن.

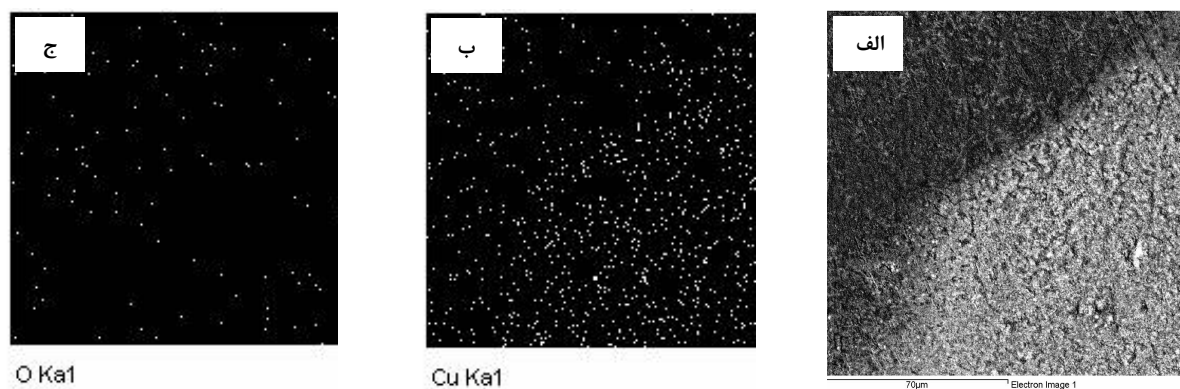
شکل ۵- الف، تصویر الکترون برگشتی^۱ یکی از ذرات اکسید مس احیای کامل نشده را نشان می‌دهد. شکل ۵- ب و ۵- ج به ترتیب تصویر الگوی اشعه ایکس مس و اکسیژن مربوط به شکل ۵- الف را نمایش می‌دهد که اثری از کاهش اکسیژن در محل قرارگیری ذره دیده نمی‌شود. همان طور که مشاهده می‌شود، تنها عامل تفاوت، بالا بودن مقدار عنصر مس در ذره است که مویید نظریه حضور اکسید مس احیای کامل می‌باشد.

شکل ۶- الف تصویر الکترون برگشتی بخشی از یک ذره مس فلزی می‌باشد. شکل ۶- ب و ۶- ج به ترتیب، مربوط به تصاویر الگوی اشعه ایکس مس و اکسیژن می‌باشد. تصویر مربوط به اکسیژن، تجمعی در روی ذره مورد نظر ندارد در حالی که تصویر مربوط به مس، کاملاً بر آن منطبق است در نتیجه ذره مورد نظر مس فلزی و عامل ایجادکننده رنگ قرمز مسی با جلای فلزی می‌باشد.

1- Back scatter

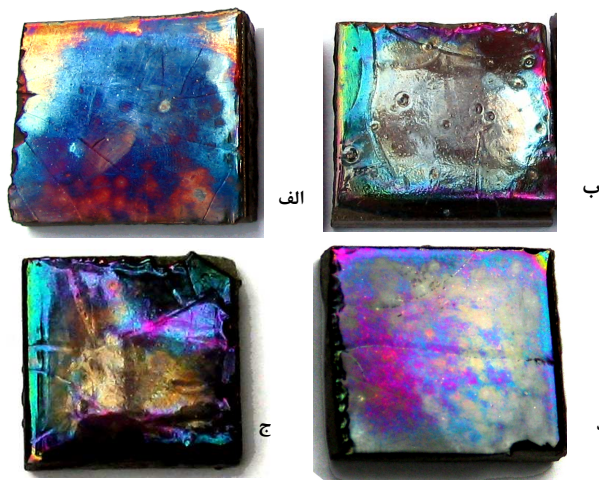
شکل ۴ ریزساختار نمونه‌ای که تنها در حضور اکسید مس فلزی احیا شده است را نشان می‌دهد. ذرات مختلفی در سطح لعاب مشاهده می‌شود. همان طور که در شکل نیز دیده می‌شود ذرات از شکل و اندازه یکنواختی برخوردار نیستند. به نظر می‌رسد مشاهده حالت‌های رنگی مختلف در سطح لعاب به عدم یکنواختی شرایط احیا و تنوع ذرات تشکیل شده از نظر اندازه و ریخت‌شناسی مطابق شکل ۴ حتی در حالت کنترلی در سطح لعاب باز می‌گردد.

به نظر می‌رسد که سطح لعاب از سه منطقه تشکیل شده باشد. منطقه اول، بخش عمده‌تاً شامل فاز شیشه‌ای، منطقه دوم، ذرات اکسید مس احیا شده و منطقه سوم ذرات مس فلزی. این اتم‌های مس در مرحله سرد کردن لعاب به هم پیوسته و فرصت جوانه‌زنی و رشد تا ابعاد ۵۰۰ - ۲۰۰ آنگستروم را می‌یابند تا بتوانند نور را جذب و رنگ قرمز از خود ساطع کنند. البته در صورت یکنواخت بودن لعاب و انجام کامل عملیات احیا، رنگ قرمز کاملی حاصل خواهد شد [۱۱] اما به دلیل احیا ناقص این اتفاق به صورت کامل صورت نمی‌پذیرد.



شکل ۶: تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی از یک ذره مس فلزی در سطح نمونه RCG (الف) تصویر الکترون برگشتی نمونه (ب) و الگوهای اشعه X مس و (ج) الگوهای اشعه X اکسیژن.

۳-۲- اثر احیا در حضور مس و کبالت



شکل ۷: تصویر نمونه‌های RCG احیا شده در حضور: (الف) ۰٪ (ب) ۱٪ (ج) ۱/۵٪ (د) ۲٪ اکسید کبالت.

در شکل ۷ تغییرات ظاهری در سطح نمونه‌های RCCG در اثر افزودن مقدار کبالت مشاهده می‌شود. دلیل ایجاد رنگ قرمز پس از احیا تشکیل لایه نازکی از ذرات مس با ابعاد ۰٫۲ - ۰٫۴ میکرومتر بر سطح لعاب عنوان شده است [۱۷]، اما لایه نازک تشکیل شده روی سطح لعاب حاوی کبالت در نمونه آزمایشی به دلیل شرایط احیا متفاوت در نقاط مختلف، اعمال دستی لعاب، کیفیت نامرغوب بدنه و ایجاد حالت زبری سطح، به جای رنگ قرمز یکنواخت موردنظر، حالت رنگین‌مانی دارد. با افزایش مقدار کبالت از سطح قسمتهایی که رنگ قرمز مسی دارند، کم شده و رنگ سبز لعاب (در نمونه‌های ۷-ب و ۷-ج حاشیه سمت چپ) افزایش می‌یابد. این امر می‌تواند بدلیل کاهش تعداد ذرات مس فلزی باشد. جدول ۱ با استفاده از نتایج آنالیز عنصری EDX دستگاه میکروسکوپ الکترونی پوششی، غلظت عناصر را روی یک ذره مس و درون لعاب مقایسه می‌نماید. عدم افزایش شدید مقدار مس روی ذره نشان از تشکیل ذره اکسید مس احیا شده بجای ذره مس فلزی دارد که کاهش محدوده رنگ قرمز مسی در نمونه‌ها می‌تواند مربوط به آن باشد. عدم مشاهده کبالت در آنالیز به دلیل کم بودن مقدار آن است.

جدول ۱: آنالیز عنصری روی ذره و درون لعاب در نمونه RCCG.

عنصر	O	Al	Ca	Cu	Si
درصد وزنی روی ذره	۲۵٫۷۵	۸٫۲۴	۲٫۳۸	۲۳٫۳۰	۴۰٫۳۴
درصد وزنی در لعاب	۲۴٫۵۸	۶٫۷۰	۲٫۷۸	۲۰٫۴۹	۴۱٫۴۶

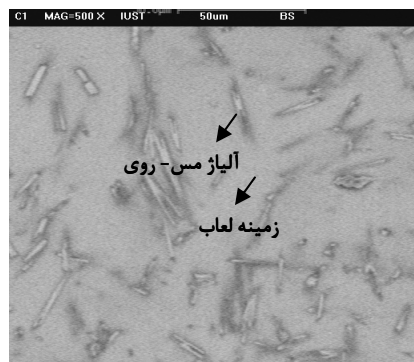
جدول ۲: نتایج رنگ‌سنجی نمونه حاوی اکسید کبالت.

ناحیه‌های مختلف سطحی	۱	۲	۳	۴	۵	۶
a*	-۴۰,۱۳	-۶۱,۳۲	-۵,۳۴	-۲۸,۰۲	۲,۵۰	-۸,۳۹
b*	-۱۰,۴۲	-۷,۶	-۷,۷۵	-۸,۳۲	-۲,۹۶	۱۳

Cu ۸۰٪ مطابق دارد [۱۶]؛ در نتیجه، عواملی نظیر کاهش چشمگیر مقدار اکسیژن بر روی تیغه‌ها نسبت به زمینه، نسبت Cu/Zn بر روی تیغه‌ها و رنگ نمونه‌ها می‌تواند نشانه تشکیل آلیاژ مس-روی با درصد حدودی ۲۰٪ Zn - ۸۰٪ Cu روی سطح لعاب باشد. همچنین با توجه به شدت احیا بیشتر در لبه نمونه‌های آلیاژی احیای غیرکنترلی، هاله زردرنگ مشاهده شده در این مناطق نیز نشانه تشکیل آلیاژ برنج می‌باشد.



شکل ۸: تصویر سطح لعاب احیا شده RZCG.



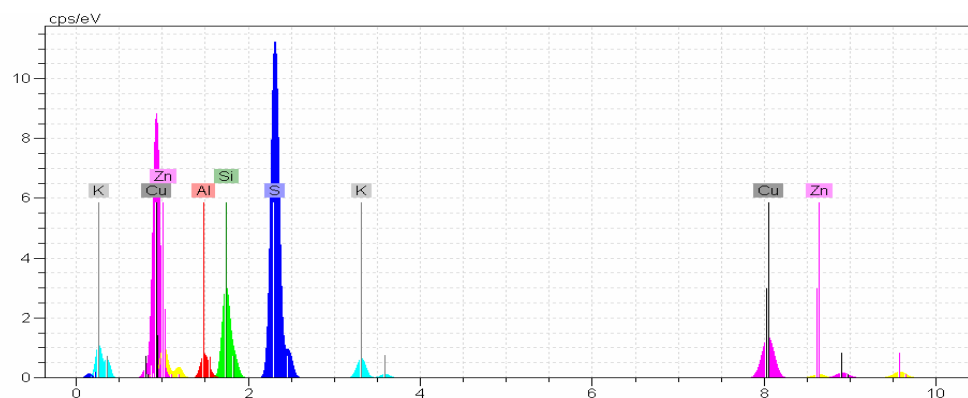
شکل ۹: تصویر الکترون برگشتی از سطح نمونه لعاب RZCG حاوی ۱۴٪ اکسید روی.

در جدول ۲ نتایج رنگ‌سنجی نمونه‌های RZCG آورده شده است. مشاهده مقادیر a* و b* مختلف در سطح لعاب، نشان از عدم یکنواختی در رنگ ایجاد شده دارد. عدم تطابق نسبی رنگ مشاهده شده در نقاط مختلف سطح مطابق شکل ۷ به درهم آمیختگی رنگ‌های مشاهده شده در اثر عدم یکنواختی سطح و شرایط احیا متفاوت و عدم امکان تفکیک مناسب آن در حین رنگ‌سنجی می‌باشد. از طرفی با توجه موارد اشاره شده، به نظر می‌رسد کبالت با مس تشکیل آلیاژ نداده و وارد ساختار نانوخوشه‌های مس نمی‌گردد و رنگ غالب لعاب به دلیل حضور کبالت، سبز - آبی می‌باشد. با توجه به ناحیه‌های ۵ و ۶ که به ترتیب a* و b* مثبتی دارند، قرمزی و زردی بیشتری مشاهده می‌شود که مربوط به مناطق تشکیل ذرات مس فلزی دارد.

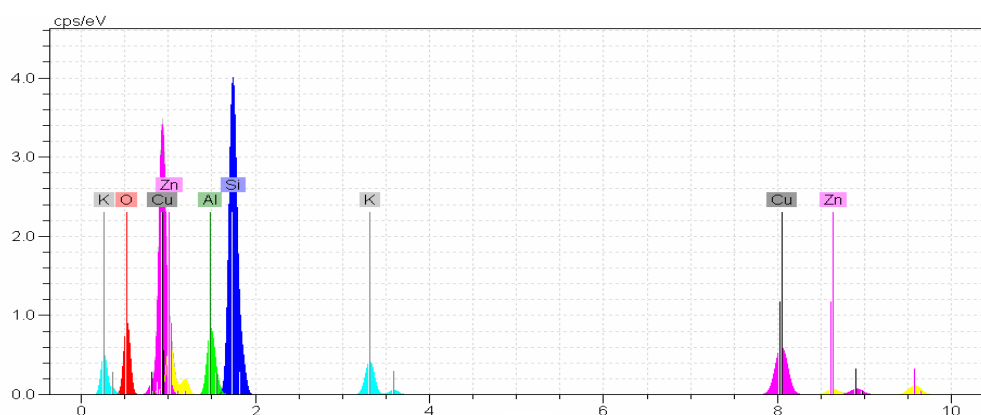
۳-۳- احیا در حضور مس و روی

شکل ۸ نمای ظاهری یک نمونه RZCG است. همان طور که مشاهده می‌شود نمونه‌های حاوی روی به یکنواختی خاصی دست یافته و رنگ عمومی آن قرمز است. در تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی از سطح لعاب حاوی اکسیدهای مس و روی احیا شده توسط هیدروژن، تیغه‌های سفیدرنگی مشاهده گردید که به نظر می‌رسد جلوه فلزی این نمونه‌ها، مربوط به این تیغه‌ها باشد. در شکل ۹ این تیغه‌ها به وضوح دیده می‌شود که ابعاد و اشکال گوناگونی دارند و به دلیل توزیع غیر یکنواخت این تیغه‌ها روی سطح لعاب، با وجود ایجاد شرایط احیای کنترلی، رنگ یکنواخت سطحی حاصل نشده است. بررسی‌های انجام شده به وسیله آنالیز عنصری EDS دستگاه SEM بر روی ترکیب فاز سفیدرنگ مطابق با شکل‌های ۱۰ و ۱۱ و جدول ۳، نشان می‌دهد که این تیغه‌ها از درصد مس بالاتری نسبت به زمینه لعاب برخوردارند؛ در حالی که درصد روی در تیغه و فاز زمینه تقریباً یکسان است.

نکته مهم کاهش شدید مقدار اکسیژن بر روی تیغه‌ها نسبت به زمینه می‌باشد. با توجه به نتایج EDS مشاهده شده در شکل ۱۰ و جدول ۳، نسبت Cu/Zn در روی تیغه‌ها، حدود ۲۰ به ۸۰ می‌باشد. از طرفی رنگ ظاهری نمونه‌ها با رنگ زرد نمونه‌های آلیاژی ۲۰٪ Zn -



شکل ۱۰: نمودار آنالیز EDS نقطه ای روی ذره نمونه RZCG حاوی ۱۴٪ اکسید روی.



شکل ۱۱: نمودار آنالیز EDS نقطه ای بیرون از ذره و درون لعاب نمونه RZCG حاوی ۱۴٪ اکسید روی.

که فاقد اکسید روی است و تنها احتمال احیای اکسید مس به مس فلزی قرمز رنگ وجود دارد، مطابق با شکل ۱۳- ب شدت رنگ قرمز نسبت به سایر نمونه‌ها بیشتر است.



شکل ۱۲: تصویر الکترون برگشتی از آنالیز EDS سطح لعاب نمونه RZCG حاوی ۲۰٪ اکسید روی.

با افزایش درصد اکسید روی تا ۲۰٪، رنگ ظاهری نمونه‌ها فاقد، رنگ قرمز ناشی از تشکیل خوشه مس یا رنگ زرد حاصل از تشکیل آلیاژ برنج می‌باشد. همان طور که در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود، ظاهر تیغه‌های سفیدرنگ تغییر کرده و تعداد آن نیز کاهش یافته است. آنالیز EDS تیغه‌های مشاهده شده مطابق با جدول ۴ فاقد مس بوده و نسبت Zn/O آن نیز از حد استوکیومتری ZnO بیشتر است که نشان از تشکیل ذرات اکسید روی احیا شده دارد؛ از طرفی کاهش درصد اکسیژن در تیغه‌ها نسبت به زمینه مطابق جداول ۱ و ۲ مؤید تشکیل ترکیب فوق است.

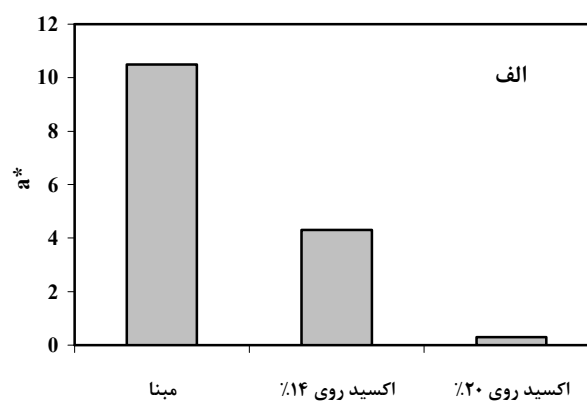
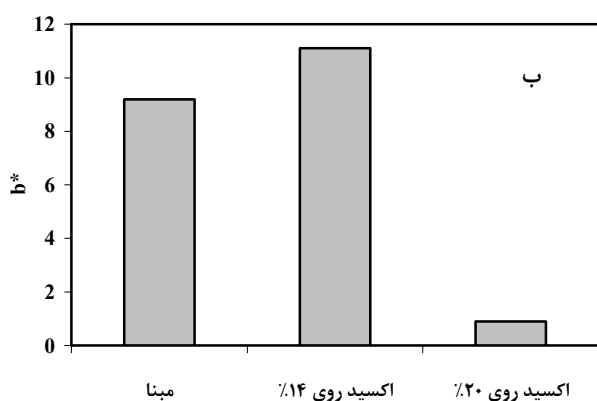
نتایج مقایسه مربوط به رنگ‌سنجی سه نمونه (نمونه مبنا (فاقد اکسید روی از گروه RCG)، نمونه‌های حاوی ۱۴٪ و ۲۰٪ اکسید روی) در شکل ۱۳ آمده است. در نمونه حاوی ۱۴٪ اکسید روی مطابق با شکل ۱۳- الف بیشترین شدت رنگ زرد مشاهده شده است که این مطلب مؤید نتایج EDS مبنی بر تشکیل آلیاژ زرد رنگ Zn-Cu-۸۰ در این نمونه می‌باشد [۱۶]. همانگونه که انتظار می‌رود، در نمونه مبنا

جدول ۳: آنالیز عنصری نمونه RZCG روی ذره در نمونه حاوی ۱۴٪ اکسید روی.

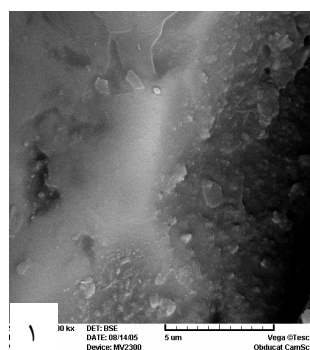
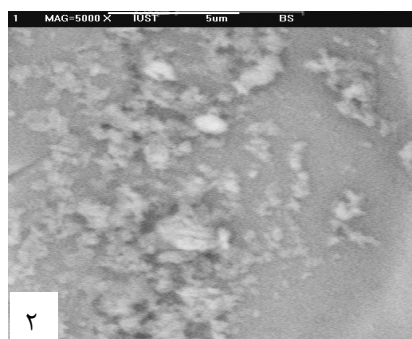
عنصر	Al	Si	S	K	Cu	Zn
درصد وزنی روی ذره	۳,۷۷	۱۳,۵۱	۴۳,۲۱	۳,۰۲	۲۹,۰۲	۷,۴۸

جدول ۴: آنالیز نقطه‌ای نمونه RZCG روی ذره و درون لعاب حاوی ۲۰٪ اکسید روی احیای کنترل شده.

عنصر	O	Mg	Si	K	Zn	Al	Ca	Cu
درصد وزنی روی ذره	۲۴,۷۶	۳,۵۸	۱۹,۰۳	۱,۲۶	۵۱,۳۸	-	-	-
درصد وزنی زمینه لعاب	۴۹,۳۶	-	۲۴,۱۶	۳,۵	۹,۹۷	۵,۱۹	۰,۳۱	۷,۵۱



شکل ۱۳: مقایسه رنگ‌سنجی نمونه مینا، نمونه‌های حاوی ۱۴٪ و ۲۰٪ اکسید روی، (الف) نمودار a*، (ب) نمودار b.



شکل ۱۴: ضخامت لعاب احیا شده، ۱- احیای کنترلی، ۲- تصویر احیای غیر کنترلی.

به همین ترتیب با عبور گاز احیاکننده و رسیدن به قسمت‌های انتهایی کوره در نمونه‌های حاوی اکسیدهای مس، کبالت و روی، رنگ قرمز به میزان کمتری رویت شد که ناشی از کاهش شدت احیا است. در مقایسه بین ریزساختار نمونه احیای غیرکنترلی با نمونه احیای

۳-۴- تفاوت شرایط احیای کنترلی با حالت غیر کنترلی

در شرایط احیای کنترلی، با توجه به اینکه اولین نمونه قرارگرفته در معرض گاز احیاکننده H_2 و یا CO ، در شدیدترین شرایط احیا قرار می‌گیرد، بدلیل تشکیل Cu_2O و یا $[Cu^{+1}]$ ، رنگ قرمز مشاهده شد.

بالتر اکسید روی، فلز روی و در بعضی مناطق نمونه‌های حاوی اکسید کبالت، خوشه‌های نانوساختار مس فلزی تشکیل می‌گردد. سطح لعاب نمونه حاوی اکسید کبالت به دلیل احیای ناقص در نقاط مختلف، به جای رنگ قرمز یکنواخت، حالت رنگین‌کمانی دارد. نتایج نشان می‌دهد افزودن کبالت تا ۲٪ باعث تشکیل آلیاژ نگردیده و کبالت وارد ساختار نانوخوشه‌های مس نمی‌شود و تنها مس فلزی حاصل شده است و به دلیل حضور غالب کبالت در زمینه، رنگ سبز-آبی را نشان می‌دهد ولی در برخی نقاط قرمزی و زردی بیشتری دیده می‌شود. در نمونه‌های حاوی اکسید روی، رنگ‌های مشاهده شده با نتایج رنگ‌سنجی مطابقت دارد بطوریکه بیشترین شدت رنگ زرد در نمونه حاوی ۱۴٪ اکسید روی که در آن آلیاژ زرد رنگ برنج تشکیل شده است، مشاهده می‌شود. همچنین شدت رنگ قرمز نیز در نمونه مینا که فاقد اکسید روی بوده و تنها احتمال احیای اکسید مس به مس فلزی قرمز رنگ وجود دارد، بیشترین مقدار است.

کنترلی، مطابق با شکل ۱۴ مشاهده می‌شود که شکل و توزیع فاز سفیدرنگ در بستر لعاب، متفاوت است. این مناطق سفیدرنگ مشاهده شده، ذرات مسی هستند که پس از تشکیل بر روی سطح لعاب، به جهت ساماندهی اتم‌ها و مولکول‌ها و تشکیل لایه مجزا [۳] به درون لعاب نفوذ کرده‌اند. در واقع به دلیل شدت بالاتر احیا در شرایط غیرکنترلی، انرژی لازم برای احیا در عمق بیشتر فراهم آمده است ولی به دلیل یکنواختی و طولانی بودن مدت زمان احیا کنترلی، با وجود نفوذ کمتر ذرات، لایه یکنواخت‌تری تشکیل شده است که این موضوع با کنترل بهتر و بیشتر دما و اتمسفر در شرایط احیا کنترل‌شده، مطابقت دارد [۱۵، ۱۴].

۴- نتیجه‌گیری

بنابر نتایج به دست آمده با افزودن ۱۴٪ اکسید روی به ترکیب لعاب پایه، آلیاژ برنج بر سطح لعاب ایجاد می‌شود؛ درحالی که در مقادیر

۵- مراجع

1. N. Patwardhan, New handbook for potters. Allieb Inc., 2005, 359-360.
2. R. Tichaine, Copper red glazes. Krause Pub. 1998, 5-8.
3. A. Ciager-Smith, Luster pottery technique, tradition and innovation in islam and western world, Faber and Faber limited, 1985, 198-209.
4. W. D. Kingery, P. B. Vandiver, Ceramic masterpieces. art, structure and technology, The Free Press, New York, 1986, 111-121.
5. O. Bobin, M. Schvoerer, C. Ney, M. Rammah, B. Pannequin, E. Cilia Platamone, A. Daoulati, R. P. Gayraud, The role of copper and silver in the coloration of metallic luster decorations (Tunisia, 9th century; Mesopotamia, 10th century; Sicily, 16th century). *Color Res. Appl.* 28(2003), 352-359.
6. I. Borgia, B. Brunetti, I. Mariani, A. Sgamellotti, F. Cariati, P. Fermo Camo, M. Mellini, C. Viti, G. Padeletti, Heterogeneous distribution of metal nanocrystals in glazes of historical pottery. *App. Sci.* 185(2002), 206-216.
7. P. Fredrickx, D. Helary D. Schryvers, E. Darque-Ceretti, A TEM study of nanoparticles of decoration on ceramic glaze. *App. Phys. A-Materials Sci. Processing.* 79(2004), 283-288.
8. J. Roque, T. Pradell, J. Molera, M. Vendrell-Saz, Evidence of nucleation and growth of metal Cu and Ag nanoparticles in luster: AFM surface characterization. *J. Non-Crystalline Solids.* 351(2005), 568-575.
9. W. D. Kingery, P. B. Vandiver, Song Dynasty Jun(Chun) ware glaze. *Ceram. Bull.* 62(1983), 1269-1274.
10. J. R. Taylor, A. C. Bull, Ceramic glaze technology. Pergamon Press, 1986, 42-43.
11. M. Wakamatsu, N. Takeuchi, Effect of heating and cooling atmospheres on colors of glaze and glass containing copper. *J. Non-crystalline Solids.* 80 (1986), 412-421.
12. M. Wakamatsu, N. Takeuchi, H. Nagai, Chemical states of copper and tin in copper glazes fired under various atmospheres. *J. Ceram. Association. Japan*, 94(1989), 16-19.
13. J. Britt, High-fire glazes, lark books, 2004, 89-90.
14. J. Malins, K. H. Tonge, Reduction lustre glazes and pigments. *Br. Ceram. Trans.* 92(1993), 83-88.
15. P. Malins, K. H. Tonge, Reduction processes in the formation of luster glazed ceramics. *Thermochim. Acta.* 340-341(1999), 395-405.
16. G. Joseph, Copper: Its trade, manufacture, use, and environmental Status, Asm Intl., 1999, 52-141.
17. A. Ivana, A. Gilberto, B. Paolo, D. Valeria, G. Mauro, P. Angela, R. Antonella, Chemical analyses of bronze age glasses from frattesina di roviyo. *J. Archaeol. Sci.* 31(2004), 1175-1184.