



## رابطه رنگ و درخشش فلزی با اندازه نانوذرات فلزی در تزئینات زرین فام

حسین احمدی<sup>۱\*</sup>، احمد صالحی کاخکی<sup>۱</sup>، عباس عابد اصفهانی<sup>۲،۳</sup>

۱- دانشیار، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۱۷۴۴.

۲- دانشجوی دکترا، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۱۷۴۴.

۳- عضو هیات علمی دانشگاه آزاد اسلامی اصفهان (خوراسگان)، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۱۵۹۸-۱۵۸.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۷/۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۸/۲۹ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۶/۳/۲۰

### چکیده

تزئین زرین فام لایه نازکی با ساختار نانو است که از نانوبلورهای مس و نقره فلزی پراکنده در یک بافت شیشه‌ای تشکیل شده است. در مورد لعاب‌های با تزئین زرین فام آنچه مشاهده می‌شود اعم از رنگ و یا درخشش، نتیجه جذب و پخش (بازتاب پخشیده) نور می‌باشد. اندازه نانوذرات فلزی بر رفتار متقابل این ذرات با نور و در نتیجه رنگ آنها تأثیری اساسی دارد. آنچه ناظر می‌بیند نتیجه جذب بعضی از طول موج‌ها و پخش و/ یا بازتاب بعضی دیگر از طول موج‌های نور مرئی از روی نانوذرات می‌باشد و نسبت بین این دو مقدار بر کیفیت آنچه دیده می‌شود تأثیر بسزایی خواهد داشت. در این پژوهش با به کارگیری پوشش‌ها با فرمول‌بندی متفاوت بر روی یک نمونه لعاب مات شده با اکسید قلع و پخت نمونه‌ها در شرایط مناسب از نظر اکسایش و کاهش، اندازه نانوذرات تشکیل شده در زرین‌های با رنگ و درخشش‌های مختلف مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. اندازه‌گیری‌های کمی و تعیین اندازه نانوذرات با استفاده از روش‌های <sup>۱</sup>SEM-EDS، <sup>۲</sup>FE-SEM صورت گرفت. نتایج حاصل از این بررسی‌ها نشان داد که رنگ و متوسط اندازه نانوذرات به ترکیب پوشش مورد استفاده بستگی داشته و با حضور مس در پوشش رنگ اندازه ذرات کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: درخشش، زرین فام، نانوذرات، پوشش رنگ، SEM-EDS، FE-SEM.

## Relationship Between Color and Metallic Shine With the Size of Metal Nanoparticles in Luster Decorations

H. Ahmadi<sup>\*1</sup>, A. Salehi kakhki<sup>1</sup>, A. Abed Esfahani<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Restoration, Art University of Isfahan, P. O. Box:, Isfahan, Iran.

<sup>3</sup> Faculty of Restoration, Art University of Isfahan, Lecturer of Islamic Azad University of Isfahan (Khorasgan), Art University of Isfahan, P. O. Box: , Isfahan, Iran.

Received: 23-09-2015

Accepted: 19-11-2016

Available online: 10-06-2017

### Abstract

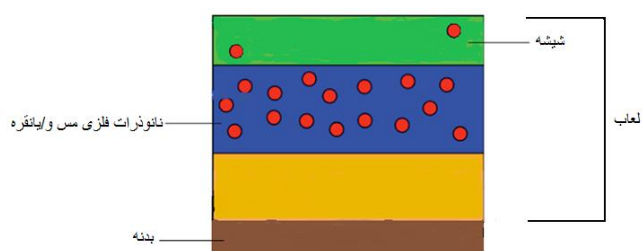
Luster decoration is a thin layer of copper and/or silver nanocrystals dispersed within the glassy matrix. Color and shine of luster decorations depend on absorption and reflection of light. The sizes of metallic nanoparticles have an important effect on interaction of light and these particles. The quality of the thing is seen is related to amount of absorption and reflection light. In this paper different luster raw paints are applied over a tin-opacified glaze and then the samples was fired under suitable oxidation and reduction atmosphere. The sizes of formed nanoparticles in lusters with different color and shine were investigated. Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectrometry (SEM-EDS) and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) was used to quantitative analysis and determination of nanoparticle sizes. Experiments showed that color and average size of metallic nanoparticles depend on luster raw paints and the presence of copper in raw paint reduces the size of nanoparticles. J. Color Sci. Tech. 11(2017), 69-77©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Luster, Metallic shine, Paint, Firing, SEM-EDS, FE-SEM.

## ۱- مقدمه

نانومتر می‌رسد، یک جذب خیلی قوی مشاهده می‌شود که منشأ آن، نوسان الکترون‌ها در نوار هدایت از سطح یک ذره به ذره دیگر است. به این نوسان که یک جذب قوی در ناحیه مرئی دارد، جذب پلاسمون سطح گفته می‌شود. نوسان هماهنگ و تجمعی الکترون‌های فلز، وقتی توسط پرتو تابشی تحریک شوند، تشدید پلاسمون‌های سطحی نامیده می‌شود. شرط نوسان آن است که فرکانس فوتون‌های پرتو تابش با فرکانس طبیعی الکترون‌های سطحی، یکسان باشد.

۳- یک لایه بستر متشکل از لعابی که سطح سفال را پوشانده است. با توجه به بررسی‌های آزمایشگاهی انجام شده، لایه زیرین فام بصورت یک لایه مستقل بر روی لعاب زیرین قرار ندارد [۹، ۸]. اندازه‌گیری‌های انجام شده، ضخامت این لایه را در نمونه‌های مختلف (عموما تاریخی) در حد چند صد نانومتر نشان می‌دهد. اندازه ذرات فلزی مس و نقره در محدوده نانومتر و چند ده نانومتر گزارش شده است (جدول ۱).



شکل ۱: ساختار لایه‌ای تزئین زیرین فام.

جدول ۱: ضخامت لایه زیرین و اندازه نانوذرات مس و یا نقره.

منبع	اندازه نانوذرات (nm)	ضخامت لایه زیرین (nm)
[۱۰، ۱۱]	۵-۵۰	۱۰۰-۱۰۰۰
[۱۰]	۸-۱۰	۵۰۰-۱۰۰۰
[۱۲]	-	۲۰۰-۵۰۰
[۱۳]	-	۱۰۰-۱۲۰۰
[۱۴]	۵-۱۰۰	۲۰۰-۵۰۰
[۱۵]	-	۱۰۰-۲۰۰
[۱۶]	۵-۲۰	-
[۱۱]	۵-۵۰	۱۰۰-۱۰۰۰
[۱۷]	۱۰-۵۰	~۷۰۰
[۱۸]	۵۰-۱۰۰	-
[۱۱]	۲-۵۰	۱۰۰-۱۰۰۰

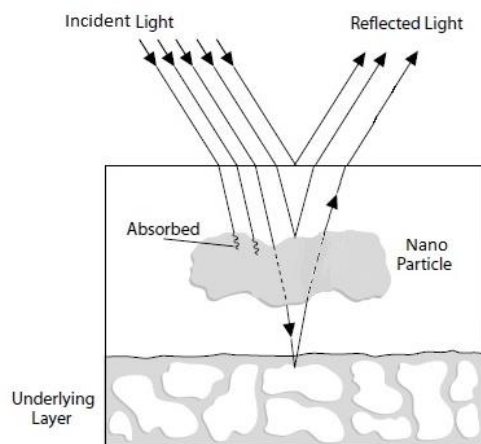
از نظر صنعت لعاب، ساخت لایه زیرین فام یکی از شاهکارهای فناوری سفالگران اسلامی است که همواره مورد توجه و اهمیت بوده و از پایان دوران اوج آن (اواخر قرن ۸ ه.ق) پیوسته سعی گردیده که این لایه ساخته شود، اما با همه استادی و دقتی که بکار رفته میان آنچه در آن زمان ساخته شده و آنچه امروزه از کوره‌ها بیرون می‌آید تفاوتی آشکار مشهود است [۱]. محصولات هنری این فن به مدت چندین قرن به عنوان کاری خارق‌العاده و استثنایی مطرح شده و روش ساخت آن مانند رازی سر به مهر نگهداری می‌شده است [۲]. مراحل تشکیل لایه زیرین فام به طور ساده عبارتند از: مخلوطی از ترکیبات که اساسی‌ترین بخش آن نمک‌های مس و یا نقره بوده بر یک سطح لعاب‌دار زده می‌شود. سپس نمونه در کوره در طی دو مرحله حرارت داده می‌شود. در مرحله اول کوره در شرایط اکسند و در مرحله نهایی در شرایط کاهشنده (احیا) می‌باشد [۳-۵]. در طی این فرآیند وقتی کوره در شرایط اکسند است لعاب زیرین نرم شده، یون‌های مس و یا نقره بداخل لعاب نفوذ می‌کنند. در نهایت در شرایط کاهشنده یون‌های مس و نقره به نانوذرات فلزی احیا شده و در لعاب زیرین رسوب می‌کنند [۶، ۷]. در این پژوهش تاثیر اندازه نانوذرات فلزی مس و نقره در زیرین‌های با رنگ و درخشش متفاوت مورد بررسی قرار می‌گیرد.

## ۲- مبنای نظری پژوهش

ترتیب زیرین فام فیلم نازکی از نانوذرات فلزی مس و یا نقره است که در فاز شیشه‌ای لعاب زیرین پراکنده شده است. در مجموعه مطالعاتی که در رابطه با تعیین ماهیت و همچنین تعیین ویژگی‌های ساختاری ترتیب زیرین فام صورت گرفته است یک تعریف مشترک از ترتیب زیرین فام دیده می‌شود: "ترتیب زیرین فام، لایه نازکی با ساختار نانو است که از نانوبلورهای مس و نقره فلزی پراکنده در یک بافت شیشه‌ای تشکیل شده است" [۸].

به طور کلی آنچه را تحت عنوان لایه زیرین فام از آن یاد می‌کنند، در واقع متشکل از سه ناحیه متفاوت [۹] به شرح زیر می‌باشد (شکل ۱):  
 ۱- یک سطح عاری یا تقریباً عاری از فلز که به عنوان یک لایه ضدانکسار عمل می‌کند. ضخامت این لایه بین ۱۰۰ تا ۱۵۰ نانومتر بوده و حجم جزئی فلز در این لایه در محدوده صفر تا یک درصد است.  
 ۲- یک لایه ناهمگن سرامیک-فلز متشکل از توده‌های فلزی کوچک، عموماً مس و یا نقره که در یک بستر شیشه‌ای عایق غوطه‌ورند. بیشتر این توده‌ها شعاعی کمتر از ۵۰ nm دارند. این لایه مسئول بروز تاثیرات رنگی از طریق تحریک پلاسمون سطحی و فرآیند تداخل است. در فلزات نجیب، زمانی که اندازه ذره به چند ده

I- Ceramic-Metal



شکل ۲: فرآیند جذب و بازتاب نور از روی نانوذرات. آنچه دیده می‌شود به نسبت به این دو مقدار بستگی دارد.

در این پژوهش با بکارگیری پوشش‌های خام با فرمولاسیون متفاوت بر روی یک نمونه لعاب مات شده با اکسید قلع و پخت نمونه‌ها در شرایط مناسب از نظر اکسایش و کاهش، اندازه نانوذرات تشکیل شده در زرین‌های با رنگ و درخشش‌های مختلف مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است.

### ۳- بخش تجربی

#### ۳-۱- مواد

از یک نمونه کاشی لعاب‌دار صنعتی به‌عنوان لعاب بستر (زیرین)، از ترکیب  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  برای تولید یون‌های مس و  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  برای تولید یون‌های نقره،  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  و اسید استیک با درجه خلوص آزمایشگاهی ساخت شرکت شارلوا اسپانیا برای ترکیب پوشش‌رنگ و از نفتالین با درجه صنعتی برای ایجاد شرایط احیا (کاهش) در کوره استفاده شد.

#### ۳-۲- روش کار

از ترازوهای OHAUS مدل PA114C با دقت  $0.0001$  و TA302 با دقت  $0.01$  گرم برای توزین نمونه‌ها و از کوره الکتریکی ساخت شرکت فن آزما گستر مدل FM-2 و با عدم قطعیت  $0.5^\circ\text{C} \pm$  با قابلیت برنامه‌ریزی حرارتی برای پخت نمونه‌ها استفاده شد. آنالیز عنصری نمونه کاشی لعاب‌دار توسط آنالایزر EDS میکروسکوپ الکترونی مدل SAMX ساخت کشور فرانسه، تعیین اندازه نانوذرات و تهیه تصاویر میکروسکوپی توسط دستگاه FE-SEM مدل TESCANMIRA3 ساخت جمهوری چک و بررسی رنگ و درخشش نمونه‌های زرین توسط دستگاه Texflash مدل Datacolor ساخت کشور سوئیس صورت گرفت.

داده‌های اندکی در رابطه با ضخامت لایه‌رویی یا لایه عاری از ذرات فلزی در دست می‌باشد. برای مثال ضخامت این لایه در یک بررسی ۱۲۵-۲۵ نانومتر [۱۹] و در یک مطالعه دیگر ۲۰-۱۰ نانومتر [۲۰] گزارش شده است. ضخامت کل لایه لعاب شامل لایه رویی (عاری از ذرات فلزی)، لایه حاوی نانو ذرات فلزی و لایه لعاب زیرین در هیچکدام از بررسی‌های آزمایشگاهی گزارش نشده است. ضخامت کل لایه لعاب در محدوده ۳۰۰-۱۰۰ میکرومتر می‌باشد [۱۵].

در شروع قرن ۱۹ میلادی ولفانگ گوته در کتاب خود تحت عنوان تئوری رنگ‌ها، نظریه فیزیولوژیکی احساس رنگ را مطرح کرد. او عامل فیزیولوژیکی را اساسی‌ترین عامل برای ادراک رنگ دانست. گوته به دو روش انتشار رنگ توسط مواد یعنی روش شیمیایی و روش فیزیکی اشاره می‌کند. روش شیمیایی اصطلاحاً ماده - رنگ و روش فیزیکی، نور - رنگ نامیده می‌شود. ماده - رنگ، رنگی است که توسط یک رنگدانه یا مولکول‌های پراکنده در یک فاز دیگر ایجاد می‌شود. برای مثال رنگ قرمز - قهوه‌ای اکسید آهن یا رنگ خرمایی گاز  $\text{NO}_2$  - رنگ "نور"، رنگ بدون رنگ" است که از تاثیر متقابل نور با ساختاری که از اول بی‌رنگ است حاصل می‌شود. رنگ - نور رنگی است که از شکست و پخش (منشور، قطرات آب، رنگین کمان) یا از طریق تداخل و تفرق در فیلم‌های نازک حاصل می‌شود. این ساختارها تکرارهایی از ذرات هستند که اندازه آنها در حد طول موج نور مرئی است. بازی این ذرات با نور ایجاد رنگ‌های مختلف همراه با تاثیرات ویژه مثل رنگین کمان می‌نماید. این تاثیرات به ویژه در طبیعت و از آن مهم‌تر در دنیای موجودات زنده برای مثال پروانه‌ها بسیار چشمگیر است. رنگ‌های درخشانی که در یک چنین مواردی حاصل می‌شود (برای مثال در پروانه‌های خانواده Morpho) نتیجه یک فرآیند افزایشی پرتوهای نور و ساختاری است که از ابتدا بی‌رنگ بوده است. از طرف دیگر رنگ‌های نمایان شده توسط رنگدانه‌ها نیز نتیجه یک فرآیند کاهشی براساس جذب رنگدانه است. نوع دیگری از تاثیر که می‌تواند بین تاثیرات شیمیایی و فیزیکی یا به عبارت دیگر بین رنگی بودن از اول (رنگدانه) و رنگ ناشی از ساختار قرار گیرد، رنگ مربوط به تحریک پلاسمون سطحی در کلوتیدهای فلزی برای مثال در زرین زرین فام است [۱۷]. در مورد لعاب‌های با تزئین زرین فام آنچه مشاهده می‌شود اعم از رنگ و یا درخشش، نتیجه جذب و پخش (بازتاب پخشیده) نور می‌باشد. آنچه ناظر می‌بیند نتیجه جذب بعضی از طول موج‌ها و پخش و/ یا بازتاب بعضی دیگر از طول موج‌های نور مرئی از روی زرین فام می‌باشد. نسبت بین این دو مقدار بر کیفیت آنچه دیده می‌شود تاثیر بسزایی خواهد داشت (شکل ۲). پخش نور از روی نانوذرات مانند جذب نور، به اندازه نانوذرات بستگی دارد [۲۱]. برتیر [۹] و لافیت [۱۷] با توجه به تئوری Mie و حل معادلات ماکسول-گارت، پارامترهایی که بر رنگ فیلم زرین تاثیر دارند را بصورت: ماهیت فلز، کسر حجمی فلز (حجم اشغال شده توسط ذرات فلز در بافت لعاب)، اندازه متوسط ذرات فلز، شکل ذرات و تابع دی الکتریک بافت بیان کرده‌اند.

جدول ۲: آنالیز عنصری نمونه لعاب لایه زیرین به روش SEM-EDS.

عنصر %												نمونه	
Ag	Cu	Fe	Sn	Pb	K	Na	Zn	Mg	Ca	Zr	Al		Si
-	-	۰.۵۳	۱.۷۸	۳.۲۸	۷.۳۷	۱.۹۸	-	۳.۸۴	۲.۲	-	۱۰.۸۹	۵۹.۳۷	S

جدول ۳: فرمول بندی‌های مختلف تهیه پوشش خام برای تشکیل ذرات فلزی درخشان (مقادیر داده شده درصد هر ترکیب و برای ترکیبات مس و نقره برحسب درصد اکسیدهای این ترکیبات یعنی CuO و Ag<sub>2</sub>O می‌باشد).

ترکیب			نمونه
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	
-	۱۰۰	-	A
۷۳	۲۳	-	B
۸۹	۵	۶	C
۷۳	۱۱	۱۶	D

پژوهش و شکل ۳ تصاویر لایه زیرین تشکیل شده با استفاده از این پوشش‌ها را نشان می‌دهد.

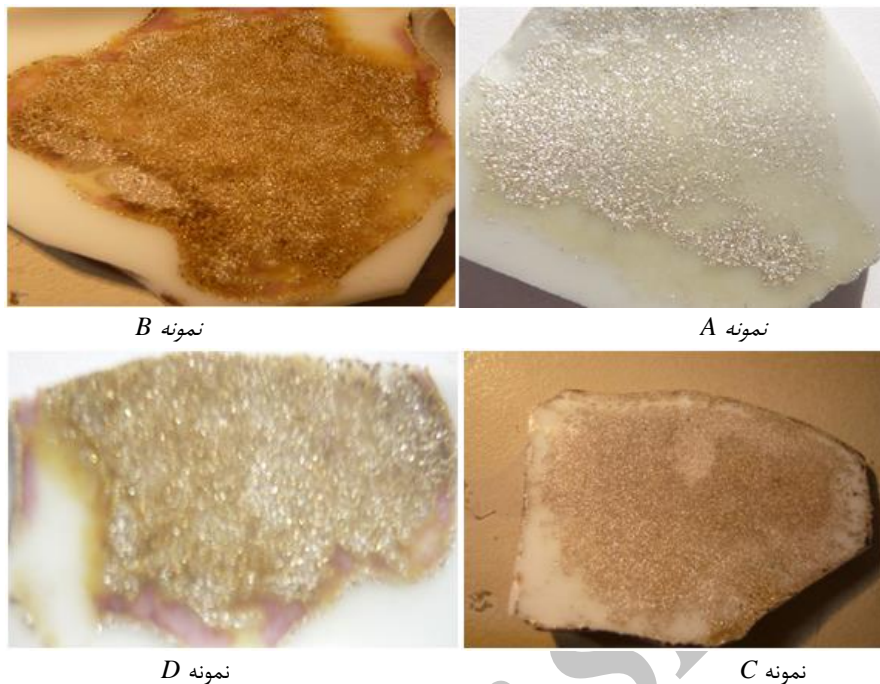
نتایج حاصل از پخت نمونه‌ها نشان می‌دهد که تشکیل درخشش طلائی می‌تواند با حضور فقط نقره هم صورت گیرد (نمونه B) و همان‌طور که بعداً خواهیم دید تفاوت رنگ و درخشش دیده شده (نقره‌ای طلائی و طلائی) مربوط به اندازه نانو ذرات نقره می‌باشد. همچنین رنگ و درخشش در نمونه‌هایی که با پوشش مس و نقره تهیه مس شوند به مقدار مس در پوشش بستگی دارد به طوری که با افزایش مقدار مس (نسبت Cu/Ag برحسب اکسید بزرگ‌تر از ۱،۵)، اگر شرایط احیا بخوبی برقرار شود رنگ قرمز مسی با درخشش فلزی خواهیم داشت و اگر احیا بخوبی صورت نگیرد رنگ قهوه‌ای تیره خواهد شد. مختصات رنگی (عوامل  $a^*$  و  $b^*$  CIEL) برای نمونه‌های A، B و D در جدول ۴ داده شده است. مشاهده می‌شود که درخشندگی (L) زیرین نقره ای برای نمونه A در مقایسه با دو نمونه دیگر بیشتر است. مولفه زردی برای زیرین A ( $b^*=۶،۵۱$ ) کوچک‌تر از مولفه زردی برای زیرین D ( $b^*=۱۴،۱۲$ ) بوده ولی نمونه A مولفه سبزی بزرگتری دارد. ( $a^*=-۱،۴۳$ ) حال آنکه نمونه زیرین طلائی (نمونه D) مولفه قرمز بزرگتری را نشان می‌دهد. ( $a^*=۳،۱۲$ ) در نهایت تفاوت در این مولفه‌ها باعث تفاوت در رنگ مشاهده شده می‌باشد.

از یک نمونه کاشی لعاب‌دار صنعتی (لعاب سفید) بعنوان لعاب بستر (زیرین) برای تولید نمونه‌های زیرین فام استفاده شد. جدول ۲ آنالیز عنصری لعاب بستر را نشان می‌دهد.

پوشش‌هایی به ترتیب: نمونه A حاوی فقط نمک نقره، نمونه B حاوی نمک نقره و سولفات آهن (II)، نمونه C و D حاوی نمک‌های مس و نقره و سولفات آهن (II) با نسبت‌های مختلف از سه نمک تهیه (جدول ۳) و پوشش‌ها به خوبی در هاون چینی سائیده شدند. سپس به پوشش‌ها محلول اسیداستیک ۱۰ درصد حجمی اضافه و مجدداً نمونه‌ها سائیده شده و در نهایت پوشش‌ها بر روی کاشی‌های لعاب‌دار به ابعاد ۳×۳ سانتی‌متر قلم‌گیری شد. نمونه‌ها در هوای آزمایشگاه خشک شد و در کوره الکتریکی با قابلیت برنامه‌ریزی حرارتی قرار داده شدند. ابعاد محفظه گرم‌کن کوره به ترتیب ۱۳ (پهنا) در ۱۰ (ارتفاع) و ۱۵ (عمق) سانتی‌متر. در نهایت برنامه حرارتی با: سرعت افزایش دما ۴،۳ °C/min، زمان ماند در ۶۵۰ °C یعنی بیشینه دمای مرحله اکسایش ۳۰ دقیقه، سپس افزایش عامل احیاکننده و بستن منافذ کوره و در پایان خاموش کردن کوره پس ۱ ساعت، برای پخت نمونه‌ها به کار گرفته شد.

### ۳- بحث و نتایج

جدول ۳ فرمول بندی پوشش‌های مختلف مورد استفاده در این



شکل ۳: نمونه A لایه درخشنده نقره‌ای حاصل از پوشش فلزی فقط حاوی نقره، نمونه B زرین با درخشش طلائی حاصل از پوشش فلزی حاوی نقره همراه با آهن (II) سولفات، نمونه C زرین با درخشش نقره‌ای طلائی حاصل از پوشش فلزی حاوی مس و نقره همراه با آهن (II) سولفات بروی لعاب مات شده با قلع، وقتی نسبت Cu/Ag (برحسب اکسید) ۱،۵ باشد و نمونه D زرین با درخشش نقره‌ای طلائی حاصل از پوشش فلزی حاوی مس و نقره همراه با آهن (II) سولفات بروی لعاب مات شده با قلع، وقتی نسبت Cu/Ag (برحسب اکسید) ۱،۲ باشد.

جدول ۴: مولفه‌های رنگی  $CIE L^* a^* b^*$  برای نمونه‌های زرین.

نمونه	$L^*$	$a^*$	$b^*$
A	۸۲،۲۹	-۱،۴۳	۶،۵۱
B	۷۳،۰۲	-۰،۲۶	۴۶،۱۴
D	۶۴،۳۸	۳،۱۲	۱۴،۱۲

با طیف انعکاسی آنها مطابقت دارد نمونه‌های A و B طول موج‌های کوتاه‌تر طیف را کمتر منعکس کرده (بخش آبی طیف مرئی را بیشتر جذب می‌کنند) و طول موج‌های بلندتر (بخش سبز تا قرمز طیف مرئی) را بیشتر بازتاب می‌کنند. در رابطه با نمونه D روند بازتاب طول موج‌های بلندتر مانند دو نمونه A و B می‌باشد ولی در مقایسه با آن دو نمونه با شیب بیشتری تغییر می‌کند.

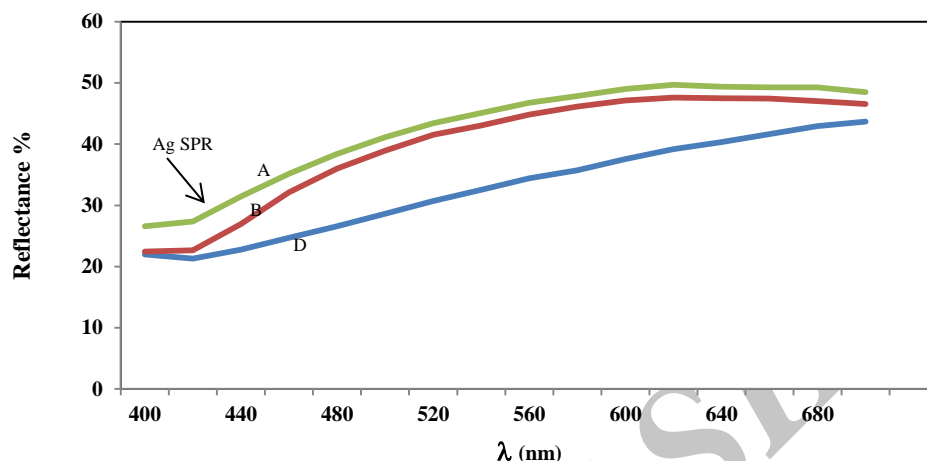
جدول ۵ نتایج آنالیز عنصری نمونه لعاب قبل از تشکیل لایه درخشنده و همان نمونه پس از بکارگیری پوشش‌های مختلف بروی لعاب و تشکیل لایه درخشنده را نشان می‌دهد. نتایج جدول به وضوح نشان می‌دهد که نقاط درخشنده، غنی از نقره می‌باشند، بویژه در رابط با نمونه A، وجود فقط نقره توجیه کننده درخشش

شکل ۴ طیف انعکاسی برای نمونه‌های A، B و D را نشان می‌دهد. هر سه نمونه در محدوده ۴۱۰ تا ۴۳۰ نانومتر طول موج جذب پلاسمون یا SPR نقره<sup>۱</sup> را نشان می‌دهند که دلیل بر وجود نانوذرات نقره در نمونه‌ها می‌باشد. طول موج جذب پلاسمون سطحی به اندازه نانوذرات نقره بستگی داشته و می‌تواند از ۴۱۰ تا ۴۴۰ نانومتر تغییر کرده و در نتیجه بر رنگ نانوذرات تاثیر دارد. با این حال باید توجه داشت که در رابطه با رنگ مشاهده شده در نمونه‌های زرین فام همان‌طور که در بالا اشاره شد علاوه بر اندازه نانوذرات عوامل دیگری مانند حجم اشغال شده توسط ذرات فلز در بافت لعاب، شکل ذرات و ضریب شکست لعاب زیرین تاثیر بسزایی دارند. رنگ نمونه‌ها

1- Surface Plasmon Resonance

نانوذرات نقره نیز تاثیر دارد که در ادامه توضیح داده خواهد شد. نتایج حاصل از بررسی اندازه نانوذرات در چهار نمونه زرین، با به کارگیری میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) در شکل ۵ داده شده است. تصاویر با بزرگ‌نمایی یکسان مقایسه شده‌اند.

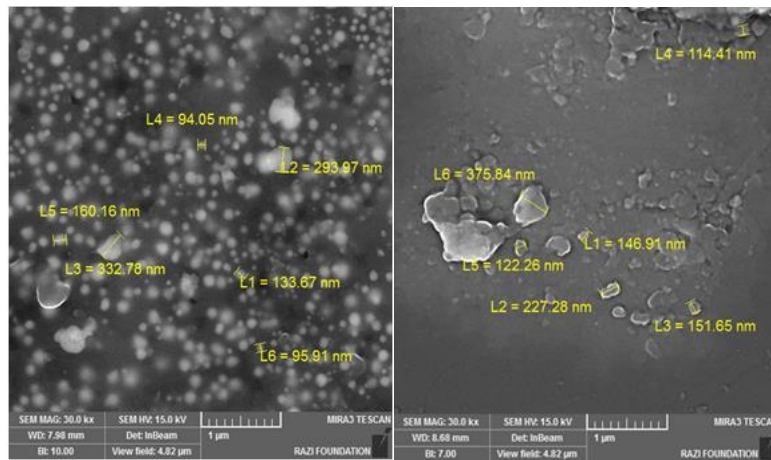
نقره‌ای آن (شکل ۳A) و کمتر بودن مولفه زردی آن می‌باشد. آنالیز نمونه با درخشش نقره‌ای طلائی یعنی نمونه D، نشان می‌دهد که حضور مس و تشکیل نانوذرات مس و یا تشکیل  $Cu_2O$  بر رنگ مشاهده شده تاثیر دارد به طوری که مولفه زردی نمونه D بیشتر از نمونه A می‌باشد (جدول ۳). حضور مس در پوشش رنگ بر اندازه



شکل ۴: طیف انعکاسی نمونه‌های زرین. پیکان محدوده طول موج جذب پلاسمون برای نانوذرات نقره را نشان می‌دهد.

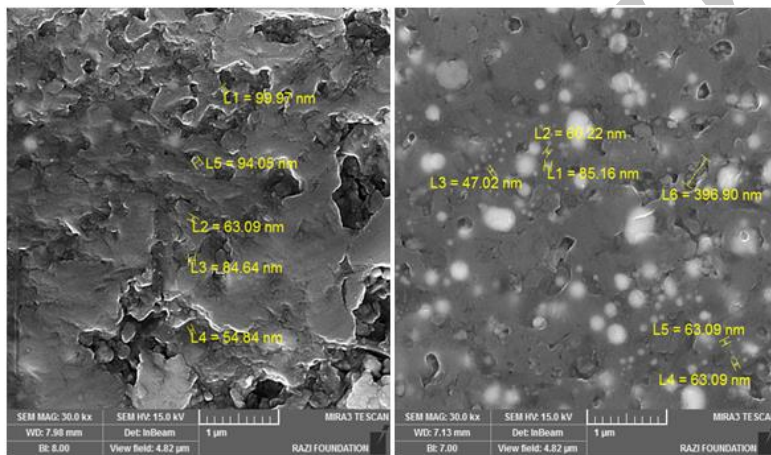
جدول ۵: آنالیز EDS نمونه لعاب سفید و نقاط با درخشش فلزی (نقره‌ای و نقره‌ای طلائی) پس از تشکیل لایه درخشنده فلزی.

نمونه	پوشش رنگ	رنگ و درخشش	Si	Al	Zr	Ca	Mg	Zn	Na	K	Pb	Sn	Fe	Cu	Ag
لعاب سفید	-	سفید	۵۹٫۳۷	۱۰٫۸۹	-	۲٫۲	۳٫۸۴	-	۱٫۹۸	۷٫۳۷	۳٫۲۸	۱٫۷۸	۰٫۵۳	-	-
A	Ag	درخشش نقره‌ای	۲۶٫۴۹	۵٫۴۲	۰٫۴۲	۰٫۴۳	۲۰٫۰	-	۰٫۸۱	۲٫۳۷	۰٫۹۰	۰٫۴۴	۰٫۲۸	۰٫۰۸	۱۲٫۳۲
D	Ag,Cu,Fe (II)	درخشش نقره‌ای طلائی	۲۱٫۳۶	۴٫۵۵	۰٫۶۳	۰٫۷۵	۱٫۸۵	-	۱٫۱۲	۲٫۷۰	۱٫۰۳	۰٫۳۶	۱٫۳۳	۰٫۸۱	۹٫۳۵



نمونه زرین B

نمونه زرین A

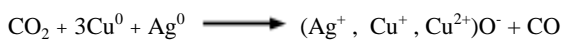


نمونه زرین D

نمونه زرین C

شکل ۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) نمونه‌های زرین مختلف.

مقدار سایر یون‌ها (در اینجا یون‌های آهن) بر سینتیک نفوذ یون‌های نقره تاثیر گذاشته و از طرفی تراکم لایه باقی مانده بر روی سطح لعاب که اصطلاحاً Cosela نامیده می‌شود [۱۰] در مرحله احیا سبب می‌شود که احیا یون‌های بیشتر و تشکیل نانوذرات کوچک‌تر بر رشد آن ذرات غلبه کند. احیا بایستی از طریق نفوذ گاز منوکسید کربن به داخل لعاب لایه زیرین (بستر) و از طریق واکنش زیر صورت گیرد. بدیهی نفوذ گاز منوکسید کربن از لایه Cosela به صورت همگن نبوده، یون‌ها بصورت موضعی احیا شده و ذرات نیز به همین نسبت رشد می‌کنند.



اما نتیجه تغییر اندازه نانو ذرات نقره چه خواهد بود؟ افزایش اندازه نانوذرات نقره، با پهن شدن نوار پخش و همچنین یک انتقال

در نمونه زرین A با رنگ و درخشش نقره‌ای اندازه نانوذرات در محدوده ۱۵ تا ۳۷۸ نانومتر می‌باشد. به عبارت دیگر رشد ذرات تا تشکیل خوشه‌ها یا پولک‌ها پیش رفته است به طوری که این ذرات درشت دقیقاً مانند یک آینه نقره عمل می‌کنند. فرآیند تبادل یونی در لعاب‌ها یک فرآیند نفوذ-کنترل<sup>۱</sup> است که در طی آن یون‌های  $\text{Cu}^+$  و  $\text{Ag}^+$  از پوشش خام به لعاب زیرین نفوذ می‌کنند [۲۲]. وقتی پوشش فقط حاوی نقره باشد فرآیند نفوذ بدون حضور سایر یون‌های رقیب (نه فقط از نظر نفوذ بلکه بواسطه تاثیرات الکترواستاتیک یون‌ها بر روی یکدیگر) براحتی صورت گرفته و در مرحله احیا هم یون‌های نقره به آسانی احیا شده، هسته‌های اولیه رشد کرده و ذرات بزرگ با رنگ و درخشش نقره‌ای حاصل می‌شود. با حضور آهن (II) سولفات در کنار پوشش نقره (نمونه زرین B)،

1- Diffusion Control

#### ۴- نتیجه‌گیری

تزیین زرین فام فیلم نازکی از نانوذرات فلزی مس و/یا نقره است که در فار شیشه‌ای لعاب زیرین پراکنده شده است. آنچه ناظر می‌بیند نتیجه جذب بعضی از طول موج‌ها و پخش و/یا بازتاب بعضی دیگر از طول موج‌های نورمرئی از روی نانوذرات می‌باشد. نسبت بین این دو مقدار بر کیفیت آنچه دیده می‌شود تاثیر بسزایی خواهد داشت. پخش نور از روی نانوذرات مانند جذب نور، به اندازه نانوذرات بستگی داشته و پارامترهای دیگری مانند ماهیت فلز، کسر حجمی فلز (حجم اشغال شده توسط ذرات فلز در بافت لعاب)، شکل ذرات و تابع دی الکتریک لعاب بر آن تاثیر داشته و در نهایت تعیین کننده رنگ و درخشش نمونه زرین خواهند بود. در این پژوهش با ساخت نمونه‌هایی از زرین فام با رنگ و درخشش متفاوت، رابط رنگ و درخشش فلزی با اندازه نانو ذرات بررسی شد. نتایج نشان دادند که در نمونه با پوشش نقره، اندازه نانوذرات نقره در محدوده ۱۵ تا ۳۷۸ نانومتر بوده، این ذرات کروی نبوده، تمام طول موج‌های ناحیه مرئی را بازپخش کرده و نمونه درخشش نقره‌ای دارد. با حضور آهن (II) سولفات در کنار پوشش نقره، اندازه نانوذرات نقره کاهش یافته و ذراتی شبه کروی و کروی شکل تشکیل می‌شوند. این ذرات کوچک سبب می‌شوند تا طول موج بیشینه جذب پلاسمون برای نانو ذرات نقره به حدود ۴۴۰ نانومتر برسد که با یک تغییر رنگ از نقره‌ای (برای ذرات بزرگ) به زرد همراه می‌باشد و نمونه درخشش نقره‌ای طلایی خواهد داشت. حضور مس در پوشش زرین فام، باعث کاهش بیشتر اندازه نانو ذرات نقره و هم‌زمان تشکیل نانوذرات مس و کوپریت می‌شود. در این حالت رنگ و درخشش مشاهده شده تابع نسبت مقدار مس/نقره خواهد بود. با افزایش مقدار مس در پوشش نقره، توزیع نانوذرات نقره فلزی را کنار ذرات  $Cu_2O$  داریم. به علت حضور کوپریت، بازتاب طول موج‌های بلندتر نور مرئی بیشتر شده و از درخشش زرد رنگ به درخشش قرمز می‌رسیم.

#### تشکر و قدردانی

صمیمانه از زحمات جناب آقای مهندس رحیمی در بنیاد علوم کاربردی رازی کرج و آقای مهندس طیبی در دانشگاه صنعتی اصفهان تشکر و قدردانی می‌گردد.

1- Red shift

قرمز<sup>۱</sup> در طول موج‌های پخش و در نتیجه تغییر رنگ ذرات همراه می‌باشد، به طوری که وقتی اندازه ذرات نقره به ۱۰۰۰ nm می‌رسد ذرات تمام طول موج‌های ناحیه مرئی را بازپخش کرده و در این حالت رنگ ذرات مانند رنگ فلز نقره در حالت توده‌ای (عادی) است. افزایش اندازه ذرات همچنین سبب افزایش شدت پخش می‌شود [۲۳]. با افزایش اندازه ذرات، طول موج جذب پلاسمون افزایش (انتقال قرمز) می‌یابد. افزایش طول موج جذب پلاسمون همراه با افزایش پهنای باند جذبی است. طول موج بیشینه جذب پلاسمون از حدود ۴۱۰ نانومتر برای ذرات ۱۰ نانومتر به حدود ۴۴۰ نانومتر برای ذرات با ابعاد ۶۰ نانومتر می‌رسد که با یک تغییر رنگ از سبز مایل به زرد تا زرد همراه می‌آید [۲۳]. نتیجه اینکه با کاهش اندازه نانوذرات نقره از رنگ فلز نقره به رنگ زرد می‌رسیم، آنچه در نمونه‌های A و B دیده می‌شود. در نمونه‌های C و D که پوشش حاوی مس و نقره می‌باشد بایستی مسئله را با توجه به تشکیل نانوذرات نقره، نانوذرات مس و همچنین تشکیل ترکیب کوپریت ( $Cu_2O$ ) مورد بررسی قرار داد. بررسی‌های آزمایشگاهی در رابطه با فرآیند تبادل یونی در شیشه‌ها نشان داده‌اند که عمق نفوذ  $Ag^+$  بیشتر از عمق نفوذ  $Cu^+$  بوده و همچنین متوسط انرژی فعال‌سازی نفوذ یون‌های  $Cu^+$  بیشتر از متوسط انرژی فعال‌سازی نفوذ یون‌های  $Ag^+$  است [۲۲]. نتیجه اینکه یون‌های نقره تا عمق بیشتری نفوذ کرده و نفوذ یون‌های مس به سطح این لعاب‌ها محدود می‌شود و در مرحله احیا با تشکیل  $Cu_2O$  و  $Cu^0$  رنگ‌هایی با طیف قرمز مسی را نیز شاهد خواهیم بود [۲۵، ۲۴، ۱۳]. در این حالت آنچه دیده می‌شود نتیجه جذب بعضی از طول موج‌ها و پخش و/یا بازتاب بعضی دیگر از طول موج‌های نورمرئی از روی نانو ذرات نقره و مس به همراه کوپریت تشکیل شده می‌باشد. اندازه ذرات در نمونه زرین‌های C و D به طور متوسط در محدوده ۱۰۰-۵۰ نانومتر بوده و در این محدوده نانوذرات نقره همان‌طور که در بالا اشاره شد زرد رنگ و نانو ذرات  $Cu^0$  و  $Cu_2O$  به هم رنگ قرمز مسی دارند. حضور این نانوذرات در کنار یکدیگر منجر به مشاهده رنگی می‌شود که نسبت مقدار مس به نقره و به عبارت صحیح‌تر حجم اشغال شده توسط ذرات فلز در بافت لعاب مشخص کننده آن خواهد بود. برای مثال با افزایش مقدار مس در نمونه C درخشش زرد رنگ نمونه کمتر و قرمزی آن بیشتر شده است. لازم به ذکر است که شکل نانوذرات نیز در رنگ و درخشش مشاهده شده تاثیر داشته و بررسی آن مطالعه جداگانه‌ای را می‌طلبد.

#### ۵- مراجع

1. J. Niestani, Z. Rouhfar, Production of luster glaze in Iran. First Ed., Armanshahr Publication, Iran, 1389.
2. H. Nikkhhah, Luster wares of Iran in 7<sup>th</sup> hijri, M.A thesis, Art University of Tehran, Iran, 1379.

۳. م. محمدزاده میانجی، ح. قصاعی، بررسی عوامل مؤثر بر ساخت لعاب زرین فام با تکیه بر دما و ضخامت لایه مینایی، مجله علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۵(۱۳۹۰)، ۳۵-۴۲.



۴. ف. رضوی، م. قهاری، م. رشیدی هویه، بررسی و ساخت مینای زرین فام روی بدنه آرکوپال، *مجله علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ*، ۸(۱۳۹۳)، ۸۳-۷۵.
۵. م. میرشفیعی، م. باقرزاده کثیری، مطالعه ساخت لعاب زرین فام بر اساس اولین فرمول کتاب «جواهرنامه نظامی»، *مجله علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ*، ۱۰(۱۳۹۵)، ۷۸-۷۱.
۶. م. مصباحی نیا، م. رشیدی هویه، م. شیردل هاور، م. شفیع آفرانی، تشکیل نانوذرات نقره و ذرات زیر میکرونی اکسید سرب در لعاب زرین فام دوره ایلخانی و اثر غلظت نانوذرات نقره بر رنگ لعاب، *مجله علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ*، ۸(۱۳۹۳)، ۳۳۸-۳۳۳.
۷. ح. احمدی مقدم، لعاب تزئینی لوستر، *مجله علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ*، ۲(۱۳۹۱)، ۳۲-۲۵.
8. J. Roque, T. Pradell, J. Molera, M. Vendrell-Saz, A. D. Smith, 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. S. Berthier, G. Padeletti, P. Fermo, A. Bouquillon, M. Aucouturier, E. Charron, V. Reillon, Lusters of renaissance pottery: Experimental and theoretical optical properties using inhomogeneous theories. *Appl. Phys. A*. 83(2006), 573-579.
10. T. Pradell, J. Molera, J. Roque, M. Vendrell-Saz, A. D. Smith, E. Pantos, D. Crespo, Ionic-exchange mechanism in the formation medieval luster decoration. *J. Am. Ceram. Soc.* 88(2005), 1281-1289.
11. T. Pradell, J. Molera, E. Pantos, A. D. Smith, C. M. Martin, A. Labrador, Temperature resolved reproduction of medieval luster. *Appl. Phys. A*. 90(2008), 81-88.
12. P. Colomban, C. Troung, Non-destructive raman study of the glazing technique in lustre potteries and faience (9-14<sup>th</sup> centuries): Silver ions, nanoclusters, microstructure and processing. *J. Raman Spectro.* 35(2004), 195-207.
13. J. Molera, C. Bayes, P. Roura, Key parameters in the production of medieval luster colors and shine. *J. Am. Ceramic Soc.* 90(2007), 2245-2254.
14. J. Perez-Arantegui, J. Molera, A. Larrea, T. Pradell, M. Vendrell-Saz, Luster pottery from the thirteenth century to the sixteenth century: A nanostructure thin metallic film. *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001), 442-446.
15. A. Galli, M. Martini, E. Sibilia, G. Padelett, Luminescence properties of luster decorated majolica. *Appl. Phys. A*. 79(2004), 293-297.
16. T. Pradell, J. Molera, C. Bayes, P. Roura, Luster decoration of ceramics: mechanism of metallic luster formation. *Appl. Phys. A*. 83(2006), 203-208.
17. J. Lafait, S. Berthier, C. Andraud, V. Reillon, J. Bouleng Physical colors in cultural heritage: Surface plasmons in glass. *C. R. Physique*. 10(2009), 649-659.
18. I. Borgia, B. Brunetti, J. Mariani, A. Sgamellotti, F. Cariati, P. Fermo, M. Mellini, C. Viti, Heterogeneous distribution of metal nanocrystals in glaze of historical Pottery. *Appl. Surf. Sci.* 185(2002), 206-216.
19. I. Borgia, B. Brunetti, A. Giulivi, A. Sgamellotti, A. Shokouhi, P. Oliyai, J. Rahighi, M. Lamchi-Rachti, M. Mellini, C. Viti, Characterisation of decoration on Iranian (10<sup>th</sup> -13<sup>th</sup> century) lusterware. *Appl. Phys. A*. 79(2004), 257-261.
20. J. Perez-Arantegui, A. Larrea, J. Molera, T. Pradell, M. Vendrell-Saz, Some aspects of the characterization of decoration on ceramic glazes. *Appl. Phys. A*. 79(2004), 235-239.
21. C. Sonnichsen, Plasmons in metal nanostructures. University of Munich, Munich, 2001.
22. S. Karlsson, Modification of float glass surfaces by ion-exchange. Linnaeus University Press, Sweden, 2012.
23. www.cytodignostic.com/store/pc/silverNanoparticles-c15.html, accessed online in August 2014.
24. T. Pradell, R. S. Pavlov, P. C. Gutierrez, A. Climent-Font, J. Molera, Composition, nanostructure, and optical properties of silver and silver-copper lusters. *J. Appl. Physics*. 112(2012), 054307(1-10).
25. P. C. Gutierrez, T. Pradell, J. Molera, A. D. Smith, A. Climent-Font, M. S. Tite, Color and golden shine of silver Islamic luster. *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010), 2320-2328.