

available online @ www.jcst.icrc.ac.ir نشریه علمی_پژوهشی علوم و فناوری رنگ/ ۱۱ (۱۳۹۶)، ۷۷_۶۹



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

حسین احمدی^{۱®}، احمدصالحی کاخکی^۱، عباس عابد اصفهانی^{۲۹۲} 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: ۱۵۸–۱۵۹۸۸ تاریخ دریافت: ۱۳۹۴،۷/۱

چکیدہ

تزئین زرین فام لایه ناز کی باساختار نانو است که ازنانوبلورهای مس و نقره فلزی پراکنده در یک بافت شیشه ای تشکیل شده است. درمورد لعابهای با تزئین زرین فام آنچه مشاهده می شود اعم از رنگ و یا درخشش، نتیجه جذب و پخش (بازتاب پخشیده) نـور مـیباشـد. انـدازه نانوذرات فلزی بر رفتار متقابل این ذرات با نور و درنتیجه رنگ آنها تاثیری اساسی دارد. آنچه ناظر می بیند نتیجه جذب بعضی از طول موجها و پخش و/ یا بازتاب بعضی دیگر از طول موجهای نورمرئی از روی نانوذرات می باشد و نسبت بین این دو مقدار بر کیفیت آنچه دیده می شود تاثیر بسزایی خواهد داشت. در این پژوهش با به کارگیری پوشرنگها با فرمول بندی متفاوت بر روی یک نمونه لعاب ماتشده با اکسید قلع و پخت نمونهها در شرایط مناسب از نظر اکسایش و کاهش، انداز نانوذرات تشکیل شده در زرینهای با رنگ و درخششهای مختلف مـورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. اندازه گیریهای کمی و تعیین اندازه نانوذرات با استفاده از روشهای ^ا رنگ و درخششهای مختلف مـورد تجزیه و حاصل از این بررسیها نشان داد که رنگ و متوسط اندازه نانوذرات به ترکیب پوشرنگ مـورد استفاده با روشهای ^ا حضور مس در پوشرنگ اندازه ذرات کاهش می بابد کار دیک و متوسط اندازه نانوذرات به ترکیب پوشرنگ مورد این در ورش می از رنگ و درخششهای مختلف مـورد تجزیه و ور برینهای در شرایط مناسب از نظر اکسایش و کاهش، اندازه نانوذرات تشکیل شده در زرینهای با رنگ و درخششهای مختلف مـورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. اندازه گیریهای کمی و تعیین اندازه نانوذرات به ترکیب پوشرنگ مـورد استفاده بستگی داشـته و با حضور مـس در پوشرنگ اندازه ذرات کاهش می یابد.

واژههای کلیدی: درخشش، زرینفام، نانوذرات، یوشرنگ، SEM-EDS، FE-SEM.

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

H. Ahmadi^{*1}, A. Salehi kakhki¹, A. Abed Esfahani^{1,2}

¹ Faculty of Restoration, Art University of Isfahan, P. O. Box:, Isfahan, Iran.

³ Faculty of Restoration, Art University of Isfahan, Lecturer of Islamic Azad University of Isfahan (Khorasgan), Art University of Isfahan,

Received: 23-09-2015

P. O. Box: , Isfahan, Iran. 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.

*Corresponding author: h.ahmadi@aui.ac.ir

۱_ مقدمه

از نظر صنعت لعاب، ساخت لایه زرین 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 لايه ساخته شود، اما با همه استادى و دقتى كه بكار رفته ميان آنچه درآن زمان ساخته شده و آنچه امروزه ازکورهها 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 می شده است [۲] مراحل تشکیل لایه زرین فام به طور ساده عبارتند از: مخلوطی از ترکیبات که اساسیترین بخش آن نمکهای مس و یا نقره بوده بر یک سطح لعابدار زده می شود. سیس نمونه در کوره در طی دو مرحله حرارت داده می شود. در مرحله اول کوره در شرایط اکسنده و در مرحله نهایی در شرایط کاهنده (احیا) می باشد [۵-۳]. در طی این فرآیند وقتی کوره در شرایط اکسنده است لعاب زیرین نرم شده، یونهای مس و یا نقره بداخل لعاب نفوذ می کنند. در نهایت در شرایط کاهنده یونهای مس و نقره به نانوذرات فلزی احیا شده و در لعاب زیرین رسوب می کنند [۶،۷]. در این پژوهش تاثیر اندازه نانوذرات فلزی مس و نقره در زرینهای با رنگ و درخشش متفاوت مورد بررسی قرار مي گيرد.

۲_ مبنای نظری پژوهش

تزئین زرین فام فیلم ناز کی از نانوذرات فلزی مس و/یا نقره است که در فار شیشهای لعاب زیرین پراکنده شده است. در مجموعه مطالعاتی که در رابطه با تعیین ماهیت و همچنین تعیین ویژگیهای ساختاری تزئین زرین فام صورت گرفته است یک تعریف مشترک از ترئین زرین فام دیده می شود: "تزئین زرین فام، لایه ناز کی 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 زرینفام از آن یاد میکنند، درواقع متشکل از سه ناحیه متفاوت [۹] به شرح زیر میباشد (شکل۱):

۱ ـ یک سطح عاری یا تقریبا 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 ـ یک لایه ناهمگن سرامیک - فلز ^۲ متشکل از تودههای فلزی کوچک، عموما مس و/یا نقره که در یک بستر شیشهای عایق غوطهورند. بیشتر این تودهها شعاعی کمتر از ۵۰nm 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

نانومتر می سد، یک جذب خیلی قوی مشاهده می شود 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 می شود. نوسان هماهنگ و تجمعی الکترونهای فلز، وقتی توسط پرتو تابشی تحریک شوند، تشدید پلاسمونهای سطحی نامیده می شود. شرط نوسان آن است که فرکانس فوتون های 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 زرینفام بصورت یک لایه مستقل برروی لعاب زیرین قرار ندارد [۸،۹]. اندازه گیریهای انجام شده، ضخامت این لایه را در نمونههای مختلف (عموما تاریخی) در حد چند صدنانومتر نشان میدهد. اندازه ذرات فلزی مس و نقره در محدوده نانومتر و چند ده نانومتر گزارش شده است (جدول ۱).



شکل ۱: ساختار لایه ای تزئین زرین فام.

٥	نق	Լ	٩	مس	, ات	نانەذ	٥;	اندا	٩	ز دن	ىە	۷.	مت	سخا	: d	1.1	عدوا
۰.	_	- .	2	0			-)		2	رريس	- - -	~ `			-	-υ	2

•	اندازه نانوذرات	ضخامت لايه زرين
شبع	(nm)	(nm)
[1•,11]	۵-۵۰	1 • • - 1 • • •
[\.]	λ-۱۰	$\Delta \cdot \cdot - 1 \cdot \cdot \cdot$
[17]	-	۲۰۰-۵۰۰
[1٣]	-	1 • • - 1 7 • •
[14]	۵-۱۰۰	۲۰۰-۵۰۰
[10]	-	1 • • - 7 • •
[18]	۵-۲۰	-
[11]	۵-۵۰) • • -) • • •
[1Y]	۱ • –۵ •	~~~
[\\]	$\Delta \cdot - 1 \cdot \cdot$	-
[11]	۲-۵•) • • -) • • •

SID.ir ، نشریه علمی_ پژوهشی علوم و فناوری رنگ (۱۳۹۶)

¹⁻ Ceramic-Metal

دادههای اندکی در رابطه با ضخامت لایهرویی یا لایه عاری از ذرات فلزی در دست می باشد. 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 می باشد [۱۵].

در شروع قرن ۱۹ میلادی ولفانگ گوته در کتاب خود تحت عنوان تئوری رنگها، نظریه فیزیولوژیکی احساس رنگ را مطرح کرد. او عامل فیزیولوژیک را اساسی ترین عامل برای ادراک رنگ دانست. گوته به دو روش انتشار رنگ توسط مواد یعنی روش شیمیایی و روش فیزیکی اشاره می کند. روش شیمیایی اصطلاحا ماده - رنگ و روش فیزیکی، نور -رنگ نامیدہ می شود. مادہ – رنگ، رنگی است که توسط یک رنگدانیہ یا مولکولهای پراکنده در یک فاز دیگر ایجاد می شود. برای مثال رنگ قرمز-قهوهای اکسید آهن یا رنگ خرمایی گاز NO₂ رنگ – نور، "رنگ بدون رنگ" است که از تاثیر متقابل نور با ساختاری که از اول بیرنگ است حاصل می شود. رنگ - نور رنگی است که از شکست و پخش (منشور، قطرات آب، رنگین کمان) یا ازطریق تداخل و تفرق درفیلمههای نازک حاصل می شود. این ساختارها تکرارهایی از ذرات هستند کـه انـدازه آنها در حد طول موج نورمرئی است. بازی این ذرات با نور ایجاد رنگهای مختلف همراه با تاثیرات ویژه مثل رنگین کمان می نماید. این تاثیرات به ویژه در طبیعت و از آن مهم تر در دنیای موجودات زنده برای مثال پروانه ها بسیار چشمگیر است. رنگ های درخشانی که در یک چنین مواردی حاصل می شود (برای مثال در یروانه های خانواده Morpho) نتیجه یک فرآیند افزایشی پرتوهای نور و ساختاری است که از ابتدا بی رنگ بوده است. از طرف دیگر رنگهای نمایان شده توسط رنگدانها نیز نتیجه یک فرآیند کاهشی براساس جذب رنگدانه است. نوع دیگری از تاثیر که میتواند بین تاثیرات شیمیایی و فیزیکی یا به عبارت دیگر بـین رنگی بودن از اول (رنگدانه) و رنگ ناشی از ساختار قرار گیرد، رنگ مربوط به تحریک پلاسمون سطحی در کلوئیدهای فلزی برای مثال در تزیین زرین فام است [۱۷]. درمورد لعاب های با تزئین زرین فام آنچه مشاهده می شود اعم از رنگ و یا درخشش، نتیجه جذب و پخش (بازتاب پخشیده) نور میباشد. آنچه ناظرمی بیند نتیجه جذب بعضی از طول موجها و پخش و/ یا بازتاب بعضی دیگر از طول موجهای نورمرئی ازروی زرینفام میباشد. نسبت بین این دو مقدار بر کیفیت آنچه دیده می شود تاثیر بسزایی خواهد داشت (شکل۲). پخش نور از روی نانوذرات مانند جذب نور، به اندازه نانوذرات بستگی دارد [۲۱]. برتیر [۹] ولافیت[۱۷] ب توجه به تئوری Mie و حل معادلات ماکسول-گارنت، یارامترهایی 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.



شکل ۲: فرآیند جذب و بازتاب نور از روی نانوذرات. آنچه دیده می شود به نسبت به این دو مقداربستگی دارد.

دراین پژوهش با بکارگیری پوشرنگهای خام با فرمولاسیون متفاوت برروی یک نمونه لعاب مات شده با اکسید قلع و پخت نمونهها درشرایط 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 به عنوان لعاب بستر (زیرین)، از ترکیب CuSO4،5H2O برای تولید یونهای مس و Ag₂SO4 برای تولید یونهای نقره، FeSO4,7H2O و اسید استیک با درجه خلوص آزمایشگاهی ساخت شرکت شارلواسپانیا برای ترکیب پوشرنگ 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 ۲۰۰۰۱ و TA302 با دقت ۰۰۱۱ گرم برای توزین نمونهها و از کوره الکتریکی ساخت شرکت فن آزما گستر مدل FM-2 و با عدم قطعیت C° ۴،۵ ± 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 تهیهه ای ازرین توسط دستگاه TESCANMIRA3 نمونههای زرین توسط دستگاه Datacolor ساخت کشور سوئیس صورت گرفت.

Ag	Cu	Fe	Sn	Pb	K	Na	Zn	Mg	Ca	Zr	Al	Si	عنصر. <i>''</i> نمونه
-	-	۵۳. ۰	۱.۷۸	۳،۲۸	۷،۳۷	۱٬۹۸	-	۳،۸۴	۲.۲	-	۱۰٬۸۹	۵۹.۳۷	S

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

جدول ۳: فرمولبندیهای مختلف تهیه پوشرنگ خام برای تشکیل ذرات فلزی درخشنده (مقادیرداده شده درصد هرترکیب و برای ترکیبات مس و نقره برحسب درصد اکسیدهای این ترکیبات یعنی CuO و Ag₂O میباشد).

FeSO ₄ 7H ₂ O	Ag ₂ SO ₄	ترکیب CuSO4.5H2O مونه
-	۱۰۰	- A
٧٣	۲۳	- B
٨٩	۵	۶ C
٧٣	11	15 D

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

یوشرنگهایی 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 پوشرنگها به خوبی در هاون چینی سائیده شدند. سپس نمونهها سائیده شده و در نهایت پوشرنگها بر روی کاشیهای نمونهها سائیده شده و در نهایت پوشرنگها بر روی کاشیهای انوایشگاه خشک شد و در کوره الکتریکی با قابلیت برنامهریزی 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. درنهایت برنامه حرارتی با: سرعت افزایش دما اکسایش ۳۰ دقیقه، سپس افزایش عامل بیشینه دمای مرحله اکسایش ۳۰ دقیقه، سپس افزایش عامل احیاکننده و بستن منافذ کوره و در پایان خاموشکردن کوره پس ۱ ساعت، برای پخت نمونهها به کار گرفته شد.

۳_بحث و نتایج

جدول ۳ فرمولبندی پوشرنگهای مختلف مورد استفاده در این

پژوهش و شکل ۳ تصاویر لایه زرین تشکیل شده با استفاده از ایـن پوشرنگها را نشان میدهد.

نتایج حاصل از پخت نمونه ها نشان میدهد که تشکیل درخشش طلایی می تواند با حضورفقط نقره هم صورت گیرد (نمونه B) و همان طور که بعدا خواهیم دید تفاوت رنگ و درخشش دیده شده (نقرهای طلایی و طلایی) مربوط به اندازه نانو ذرات نقره میباشد. همچنین رنگ و درخشش در نمونههایی که با پوشرنگ مس و نقره تهیه مس شوند به مقدار مس در پوشرنگ بستگی دارد به طوری که با افزایش مقدار مس (نسبت Cu/Ag بر حسب 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 (CIEL*a*b) برای نمونههای B ، A و D درجدول ۴ داده شده است. مشاهده می شود که درخشندگی (L) زرین نقره ای برای نمونه A در مقایسه با دو نمونه دیگر بیشتر است. مولفه زردی برای زریـن A (b^{*}=۶،۵۱) کوچکتر از مولفه زردی برای زرین D (b^{*}=۱۴،۱۲) بوده ولی نمونه A مولفه سبزی بزرگتری دارد. (a*= -۱،۴۳) حال آنکه نمونه زرین طلایی (نمونه D) مولفه قرمز بزرگتری را نشان مےدهـد. (۳،۱۲) (a^{*} درنهایت تفاوت در این مولفهها باعث تفاوت دررنگ مشاهده شده می باشد.

SID.ir ، نشریه علمی_ پژوهشی علوم و فناوری رنگ (۱۳۹۶)



نمونه D

شکل ۳ : نمونه A لایه درخشنده نقرهای حاصل از پوشرنگ فقط حاوی نقره، نمونه B زرین با درخشش طلایی حاصل از پوشرنگ حاوی نقره همراه با آهن (II) سولفات، نمونه C زرین با درخشش نقرهای طلایی حاصل از پوشرنگ 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 طلایی حاصل از پوشرنگ حاوی مس و نقره همراه با آهن(II) سولفات بروی لعاب مات شده با قلع، وقتى نسبت Cu/Ag (برحسب اكسيد) ١،٢ باشد.

جدول ۴ : مولفههای رنگی "CIEL a b برای نمونههای زرین.											
b*	\mathbf{a}^*	L^*	نمونه								
۶,۵۱	-1,47	٨٢,٢٩	А								
48.14	-•,7۶	۷۳,۰۲	В								
14.17	۳،۱۲	۶۴.۳۸	D								

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 می کنند) 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 می باشد ولی در مقایسه با آن دو نمونه با شيب بيشتري تغيير مي كند.

جدول ۵ نتایج آنالیز عنصری نمونه لعاب قبل از تشکیل لایه درخشنده و همان نمونه یس از بکارگیری پوشرنگهای مختلف برروی لعاب و تشکیل لایه درخشنده را نشان میدهد. نتایج جدول به وضوح نشان ميدهد كه نقاط درخشنده، غنى از نقره ميباشند، بویژه در رابط با نمونه A، وجود فقط نقره توجیه کننده درخشش

شکل ۴ طیف انعکاسی برای نمونههای A، B و D را نشان می دهد. هر سه نمونه در محدوده ۴۱۰ تـ ۴۳۰ نـ انومتر طـول مـوج جذب پلاسمون یا SPR نقرہ ٰ را نشان میدھند کے دلیےل ہے وجـود نانوذرات نقره در نمونهها می باشد. طول موج جذب پلاسمون سطحی به اندازه نانوذرات نقره بستگی داشته و می تواند 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 زرینفام همان طور 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

نقرهای آن (شکل۳۸) و کمتر بودن مولفه زردی آن میباشد. آنالیز نمونه با درخشش نقرهای طلایی یعنی نمونه D، نشان میدهد که حضور مس و تشکیل نانوذرات مس و یا تشکیل Cu₂O بر رنگ مشاهده شده تاثیر دارد به طوری که مولفه زردی نمونه D بیشتر از نمونه A میباشد (جدول۳). حضور مس در پوشرنگ بر اندازه

نانوذرات نقره نیز تاثیر دارد که در ادامه توضیح داده خواهد شد. نتایج حاصل از بررسی اندازه نانوذرات در چهار نمونـه زریـن، بـا به کارگیری میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)

در شکل ۵ داده شده است. تصاویر بـا بـزرگنمـایی یکسـان مقایسـه شدهاند.



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

Ag	Cu	Fe	Sn	Pb	К	Na	Zn	Mg	Ca	Zr	Al	Si	رنگ و درخشش	پوشرنگ	نمونه
-	-	۰،۵۳	١.٧٨	۳.۲۸	٧.٣٧	1.98	-	۳۸۴	۲.۲	-	١٠٨٩	69.27	سفيد	-	لعاب سفيد
17.87	• .• ٨	۰،۲۸	•.۴۴	• . ٩ •	۲،۳۷	٠٨١	-	۲	• .47	•.47	0.47	79.49	درخشش نقرهای	Ag	А
٩.٣۵	۰۸۱	۱،۳۳	• .79	١،٠٣	۲.۷۰	1.17	-	۱۸۵	۰،۷۵	۶۳، ۰	۴٬۵۵	71.88	درخشش نقرهای طلایی	Ag,Cu,Fe (II)	D

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







نمونه زرين C

شكل۵: تصاویر میكروسكوپ الكترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) نمونههای زرین مختلف.

مقدارسایر یونها (در اینجا یونهای آهن) بر سینتیک نفوذ یونهای نقره تاثیر گذاشته و از طرفی تراکم لایه باقیمانده برروی سطح لعاب که اصطلاحا Cosela نامیده می شود [۱۰] درمرحله احیا سبب می شود که احیا یون های بیشتر و تشکیل نانوذرات کوچکتر بر رشد آن ذرات غلبه کند. احیا بایستی ازطریق نفوذ گاز منوکسیدکربن به داخل لعاب لايه زيرين (بستر) و از طريق واكنش زير صورت گيرد. بدیهی نفوذ گاز منوکسید کربن از لایـه Cosela بـه صـورت همگـن نبوده، یونها بصورت موضعی احیا شده و ذرات نیز به همین نسبت رشد می کنند.

$$CO_2 + 3Cu^0 + Ag^0 \longrightarrow (Ag^+, Cu^+, Cu^{2+})O^- + CO$$

اما نتيجه تغيير اندازه نانو ذرات نقره چه خواهد بود؟ افزايش اندازه نانوذرات نقره، با پهن شدن نوار پخش و همچنین یک انتقال در نمونه زرین A با رنگ و درخشش نقرهای انـدازه نـانوذرات در محدوده ۱۱۵ تا ۳۷۸ نانومتر می باشد. به عبارت دیگر رشد ذرات تا تشکیل خوشهها یا یولکها پیش رفته است به طوری که این ذرات درشت دقيقا مانند يک آينه نقره عمل مي کنند. فرآيند تبادل يوني در لعابها یک فرآیند نفوذ- کنترل ٔ است که در طبی آن یـونهـای و $^+$ Cu^+ و Ag^+ و Cu^+ از پوشرنگ خام به لعاب زیرین نفوذ می کنند [۲۲]. وقتی Ag^+ پوشرنگ فقط حاوی نقره باشد فرآیند نفوذ بدون حضور سایر یون های رقیب (نه فقط از نظر نفوذ بلکه بواسط تاثیرات الکترواستاتیک یونها برروی یکدیگر) براحتی صورت گرفته و در مرحله احیا هم یونهای نقره به آسانی احیا شده، هستههای اولیه رشد کرده و ذرات بزرگ با رنگ ودرخشش نقرهای حاصل می شود. با حضور آهن(II) سولفات در کنار یوشرنگ نقره (نمونه زریـن B)،

¹⁻ Diffusion Control

قرمز در طول موجهای یخش و درنتیجه تغییر رنگ ذرات همراه می باشد، به طوری که وقتی اندازه ذرات نقره به ۱۰۰۰ می رسد 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 [٢٣]. با افزایش اندازه ذرات، طول موج جذب پلاسمون افزایش (انتقال قرمز) مى يابد. افزايش طول موج جـذب پلاسـمون همـراه بـا 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 می رسد که با یک تغییر رنگ از سبز مایل به زرد تا زرد همراه می اشد [۲۳]. نتیجه اینکه با کاهش اندازه نانوذرات نقره از رنگ فلز نقره به رنگ زرد می رسیم، آنچه در نمونه های A و B دیده می شود. در نمونه های C و D که پوشرنگ حاوی مس و نقره میباشد بایستی مسئله را با توجه به تشکیل نانوذرات نقره، نانوذرات مس و همچنین تشکیل ترکیب کوپریت (Cu₂O) مورد بررسی قرارداد. بررسیهای آزمایشگاهی در رابطه با فرآیند تبادل یونی در شیشهها نشان دادهاند که عمق نفوذ +Ag بیشترازعمق نفوذ +Cu بوده و همچنین متوسط انرژی فعالسازی نفوذ یون های ⁺Cu بیشتر از متوسط انرژی فعال سازی نفوذ یون های⁺Ag است [۲۲]. نتیجه اینکه یونهای نقره تا عمق بیشتری نفوذ کرده و نفوذ یونهای مس به سطح این لعابها محدود می شود و در مرحله احیا با تشکیل Cu₂O و Cu⁰ رنگهایی با طیف قرمز مسی را نیز شاهد خواهیم بود [۲۵ .۱۳، ۲۴ این حالت آنچه دیده می شود 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 میاشد. اندازه ذرات در نمونه زرینهای C و D به طور متوسط در محدوده ۵۰-۱۰۰ نانومتر بوده و در این محدوده نانوذرات نقره همان طور 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 می شود که نسبت مقدار مس به نقره و به عبارت صحیحتر حجم اشغال شده توسط ذرات فلز در بافت لعاب مشخص كننده 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.

۴_نتیجهگیری

تزئین زرین فام فیلم نازکی از نانوذرات فلزی مس و/یا نقرہ است که درفار شیشهای لعاب زیرین پراکنده شده است. آنچه ناظر می بیند نتیجه جذب بعضی از طول موجها و پخش و/ یا بازتاب بعضی دیگر از طول موجهای نورمرئی از روی نانوذرات می باشد. 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 برآن تاثیرداشته و درنهایت تعیین کننده رنگ و درخشش نمونه زرین خواهند بود. دراین پژوهش با ساخت نمونههایم، از زرین فام با رنگ ودرخشش متفاوت، رابط رنگ و درخشش فلزی با اندازه نانو ذرات بررسی شد. نتایج نشان دادند که در نمونه با پوشرنگ نقره، اندازه نانوذرات نقره درمحدوده ۱۱۵تا ۳۷۸ نانومتر بوده، این ذرات کروی نبوده، تمام طول موجهای ناحیه مرئے را بازیخش کرده و نمونه درخشش نقرهای دارد. با حضور آهن (II) سولفات در کنار پوشرنگ نقره، اندازه نانوذرات نقره کاهش یافته و ذراتی شبه کروی و کروی شکل تشکیل میشوند. این ذرات کوچک سبب می شوند 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 می باشد و نمونه در خشش نقره ای طلایی خواهد داشت. حضور مس در پوشرنگ زرینفام، باعث کاهش بیشتر اندازه نانو ذرات نقره و همزمان تشکیل نانوذرات مس وکوپریت می شود. در این حالت رنگ و درخشش مشاهده شده تابع نسبت مقدارمس/نقره خواهد بود. با افزایش مقدار مس در پوشرنگ، توزیع نانوذرات نقره فلزی را کنار ذرات Cu₂O داریم. به علت حضور کویریت، بازتاب طول موجهای بلندتر نور مرئى بيشتر شده و از درخشش زردرنگ به درخشش قرمز مىرسيم.

تشكر وقدرداني

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

۵_ مراجع

- 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، (۱۳۹۰)۵، ۴۲–۳۵.
- 1. J. Niestani, Z. Rouhfar, Production of luster glaze in Iran. First Ed., Armanshahr Publication, Iran, 1389.
- 2. H. Nikkhah, Luster wares of Iran in 7th hijri, M.A thesis, Art University of Tehran, Iran, 1379.

SID.ir ، نشریه علمی_ پژوهشی علوم و فناوری رنگ (۱۳۹۶)

Journal of Color Science and Technology(2017)

¹⁻ Red shift

- ۴. ف. رضوی، م. قهاری، م. رشیدی هویه، بررسی و ساخت مینای زرینفام روی بدنه آرکوپال، مجله علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، (۱۳۹۳)/۰. ۸۵–۸۷.
- 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، (۱۳۹۵) ۱۰، ۷۸–۷۱.

۶. م. مصباحینیا، م. م. رشیدی هویه، م. شیردل هاور، م. شفیعی آفارانی، تشکیل نانوذرات نقره و ذرات زیر میکرونی اکسید سرب در لعاب زریـنفام دوره ایلخانی و اثر غلظت نانوذرات نقره بر رنگ لعاب، مجله علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، (۱۳۹۳)۸، ۳۳۳-۳۳۳.

۷. ح. احمدی مقدم، لعاب تزئینی لوستر، مجله علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، (۱۳۹۱)۲، ۲۵–۲۵.

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- P. Colomban, C. Troung, Non-destructive raman study of the glazing technique in lustre potteries and faience (9–14th centuries): Silver ions, nanoclusters, microstructure and processing. J. Raman Spectro. 35(2004), 195-207.
- J. Molera, C. Bayes, P. Roura, Key parameters in the production ofmedieval 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.
- A. Galli, M. Martini, E. Sibilia, G. Padelett, Luminescence properties of luster decorated majolica. *Appl. Phys. A*. 79(2004), 293–297.
- T. Pradell, J. Molera, C. Bayes, P. Roura, Luster decoration of ceramics: mechanism of metallic luster formation. *Appl. Phys. A.* 83(2006), 203–208.
- 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.
- 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.
- I. Borgia, B. Brunetti, A. Giulivi, A. Sgamellotti, A. Shokouhi, P. Oliaiy, J. Rahighi, M. Lamehi-Rachti, M. Mellini, C. Viti, Characterisation of decoration on Iranian(10th -13th 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 ionexchange. Linnaeus University Press, Sweden, 2012.
- 23. www.cytodignostic.com/store/pc/silverNanoparticlesc15.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.

Journal of Color Science and Technology(2017)