

نشریه دانشکده علوم، جلد نهم شماره ۳-۴ دیماه ۲۰۳۶

## بررسی شیمیائی لعابهای رنگی سرامیکی

مهدی علوی و محمد محمودیان

دانشکده علوم دانشگاه اصفهان

### چکیده:

لعابهای سرامیکی که جهت پوشش و محافظت، بر روی سطح خارجی اجسام سفالین قرار میگیرند، توسط ترکیبات معدنی و بکار بردن روشهای ویژه و ثبت شدهای تهیه میشوند. ملح اصلی لعابها اکثراً محتوی نمکهای اسید سیلیسیک میباشد. برای تهیه لعابهای رنگین از افزودن فلز و اکسید فلز بملح اصلی استفاده میشود. در بعضی اوقات رنگ کردن بوسیله پیگمان انجام میگردد. در حال حاضر لعابسازی در کارگاههای اصفهان بروش قرون گذشته با محفوظاتی که سینه بسینه از پدر به پسر رسیده است انجام میگردد. هدف از انجام این پژوهش در بدو امر شناسائی روشهای لعاب سازی در یکی از کارگاههای اصفهان که هنوز بروش قدیم عمل مینمایند و در ثانی پی بردن به تاریخچه لعاب در ایران، و همچنین مرغوبیت بعضی از لعابهای رنگین ساخت ایران در مقایسه با لعابهای خارجی، و ثالثاً امکان تهیه بعضی از لعابهای رنگین در ایران که در زمان حاضر از کشورهای خارجی وارد میشود میباشد. بدین منظور ابتدا عناصر متشکله لعابهای رنگین داخلی توسط تجزیه شیمیائی مشخص، و سپس ترکیبات معدنی متشکله این لعابهای رنگین توسط آنالیز با اشعه x مورد قرار گرفته است. ضمناً این لعابهای قدیمی با لعابهای رنگین خارجی مقایسه و نتیجه گیری شده است.

### تاریخچه

قدمت فن لعاب دادن بر روی ظروف سفالین و آجر بدرستی مشخص نمیشود ولی تا آنجائیکه شواهد تاریخی مینماید تقریباً از دوهزاروپانصدسال پیش در ایران شناخته شده بود. /۳/ چنانچه قسمتی از دیوارهای کاخهای شاهنشاهان هخامنشی در تخت جمشید و شوش با آجرهای لعاب دار پوشیده شده بود. و یا اینکه شاهنشاهان هخامنشی و ساسانی علاقه خاصی بظروف زرین و سیمین داشتند معد لک /۲/ ظروف گلی لعابدار در دورههای پیش از اسلام در میان مردم بسیار معمول بود. و لعابهاییکه بکار برده اند غالباً تیره ای رنگ و در بعضی موارد سبز بوده ست. البته جنس لعابها چندان خوب نبوده و استحکام زیاد نداشته اند و نقش و نگاری بر روی آنها دیده نشده است. در اواخر دوره ساسانی جنس لعاب رویتکامل رفت، و کمی بعد در

قرن سوم هجری در شهر نیشابور / ۱ / ظروف لعابدار بسیار زیبایی ساخته شد که امروز قسمتی از آنها در سوزه ایران باستان و سایر موزه‌های جهان موجود است. با توجه باینکه دین مبین اسلام استعمال ظروف / ۶ / نقره و طلا را جایزه نمیداند لذا هنرمندان در تکمیل ظروف لعابدار کوشیدند تا آنجائیکه در قرن هفتم هجری - ظروف سفالین بارنگ و درخشش طلا ساخته شد، و بهمین جهت آنها را سفالهای زرین فام نامیده‌اند و تعدادی از آنها که حکایت از درجه کمال هنر سفالسازی در ایران را دارد و از جمله چنگیزخان مغول در امان مانده در شهر گرگان / ۵ / بدست آمده است.

در قرون نهم و دهم هجری بعلمت اغتشاشات و نبودن تأمین داخلی، این هنرچندان پیشرفتی نکرد، ولی / ۴ / در عصر صفویه بویژه در زمان شاه عباس بزرگ این صنعت رونق یافت تا آنجائیکه متخصصین از چین بایران جهت نوآوریها در این فن دعوت شدند. بایستی متذکر شد جنس ظروف ساخته شده در چین از کائولین (گل چینی) و ظروف گلی لعابدار ایران از گل معمولی (خاک رس بدون ماسه و شن) میباشد. بکاربردن کاشی در نماها / ۲ / ابتدا با قطعات کاشی آبی در قسمتی از بناها در در دوره سلجوقی شروع شد، و در دوره صفویه تمام سطوح بنا با کاشی پوشیده شدند. و این نوع کاشیکاری با ظرافت و مهارت بیشتر در قرن پانزدهم در هرات و مشهد بکار رفته است. رنگهای آبی و نیلی و سفید و سیاه در اوایل قرن چهاردهم ساخته میشد و بعداً سه رنگ سبز و قهوه‌ای بادمجانی و زرد طلائی بآنها اضافه شد، و در اواخر قرن چهاردهم رنگ آبی روشن و سبز برآنها افزوده شد.

### طریقه سنجش

برای شناسایی عناصر متشکله لعاب از روش ساده آنالیز شیمیائی استفاده شده و طبق دستور - کارهای مشخصی عناصر متشکله در ملح اصلی و لعابهای رنگی بطور جداگانه تعیین شده‌اند، ضمناً جهت شناسائی نوع جسم در لعاب از روش عکسبرداری دبای شرر استفاده شده است، بدین ترتیب که ابتدا پودر را در لوله‌های باریک بقطر  $\frac{1}{8}$  میلی متر ریخته و پس از تنظیم در اتاقک دبای شرر وارد نموده و پس از تابش اشعه  $\times$  بمدت زمان معین فیلم موجود در اتاقک ظاهر شده است. پس از ظهور فیلم محاسبه خطوط طیفی اشعه  $\times$  انجام گرفته و سپس توسط تشخیص و محاسبه خطوط طیفی و مقایسه آنها با کارتهای استاندارد \* A.S.T.M نوع جسم معدنی مشخص گردیده است.

### لعابهای رنگین

لعاب رنگین تشکیل شده است از ملح اصلی و رنگ سرامیکی که بآن افزوده میشود. رنگهای - سرامیکی اصولاً تشکیل شده‌اند از مواد معدنی رنگین که در مقابل حرارت مقاوم بوده و فقط بر روی سطح جسم قرار میگیرند. رنگهای سرامیکی اکثراً متشکل از اکسید فلز و سولفید و یا ترکیب اکسید فلزات بایکدیگر و یا اینکه با اسیدهای معدنی نظیر اسید سیلیسیک، اسید بوریک، اسید فسفریک یا نافلزات نظیر گوگرد و سلنیم - میباشند.

\* American Society of Testing Materials

آنالیز اشعه  $\times$  توسط دستگاه کریستالوفلکس زیمنس انجام گرفته است.

۱- لعاب زیرین: تشکیل شده از یک جسم جامد سائیده و نرم شده که بعنوان پوشش اولیه روی جسمی که لعاب داده میشود قرار میگیرد و سپس بایک پوشش شیشه‌ای حرارت داده میشود.

۲- لعاب روئین: تشکیل شده از مخلوط ویاذوب مواد رنگین باسلح شیشه‌ای که دارای نقطه ذوب کم بوده و این لعاب بر روی سطح جسم با درجه حرارت حدود ۵۰ تا ۸۰ حرارت داده میشود.

بطور کلی در مورد اکسیدهای رنگین که بسادگی حل میشوند سه نوع رنگ کردن متداول است:

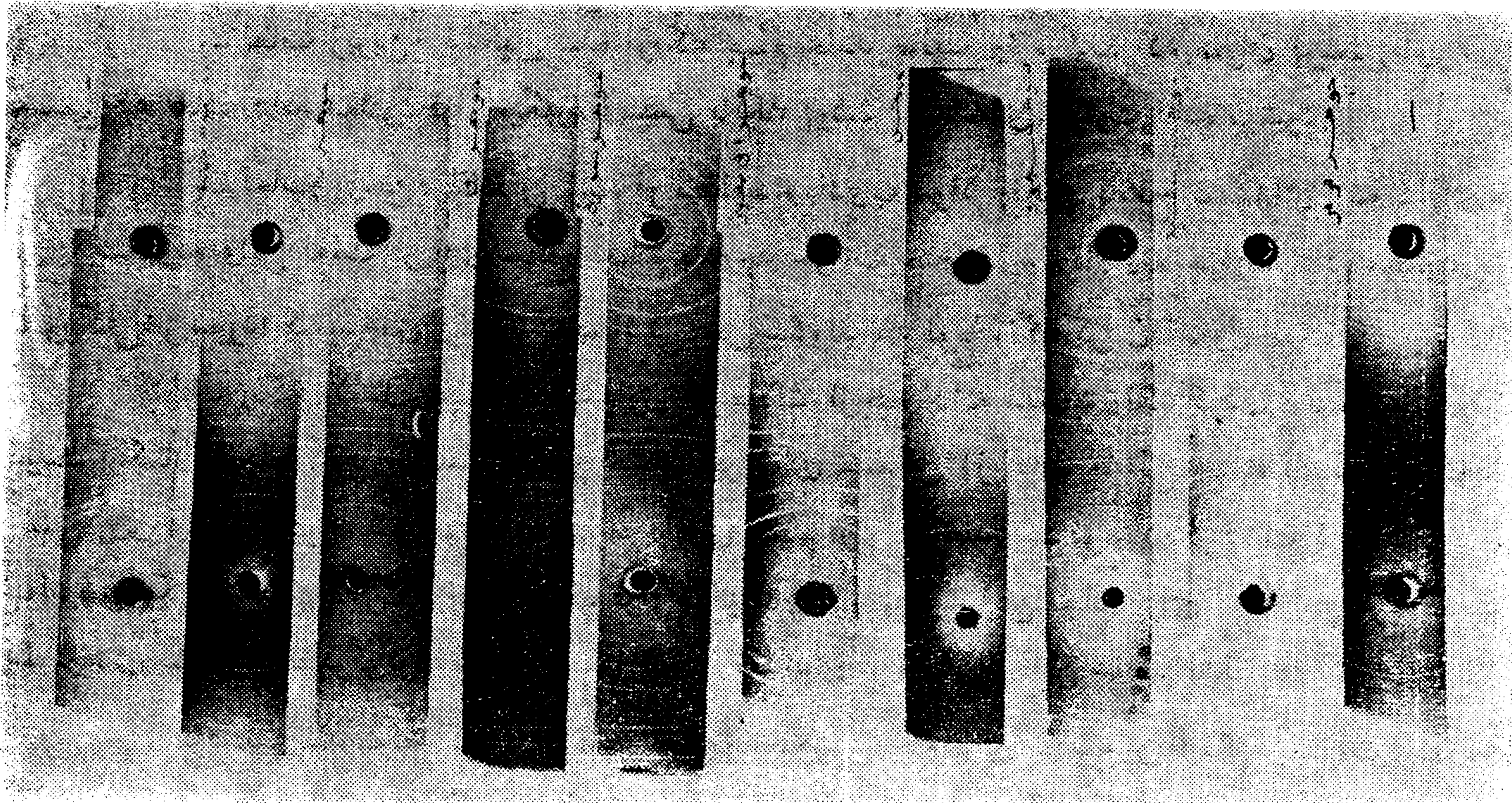
۱- رنگ کردن یونی و در بسیاری از حالات ترجیح داده میشود رنگ کردن اکسیدهای رنگین توسط پیگمان انجام گیرد. مانند رنگ در خشان فیروزه‌ای متشکل از لعاب قلیائی همراه با مس و یا کوبالت آتشی روی و چینی و غیره، که آنها را مستقیماً بر روی جسم قرار میدهند. ۲- نوع دیگر لعاب که اکثراً بر روی مواد سرامیکی و خیلی بندرت بر روی فلزات قرار میگیرد (مثل سولفید آهن سیاه) برای تهیه این نوع لعاب از عنصرهای غیر فلزی نظیر گوگرد، سلنیم، تلور فسفر و تعدادی از ترکیبات این عناصر استفاده میشود.

بایستی متذکر شد که این نوع لعابها بصورت محلولهای حقیقی و یا اینکه بصورت کلئیدال رنگین میباشد. ۳- نوع سوم رنگ کردن توسط اتمهای فلزی صورت میگیرد که ابتدا این اتمها در محلول وارد شده و بعداً در اثر حرارت دادن بصورت کلئیدال ظاهر میشود.

در قدیم مواد رنگین بجز اکسید کرم توسط فرآیندهای (Process) حرارتی و شیمیائی از اکسیدهای رنگین تهیه میشدند. امروزه با گسترش تحقیقات در زمینه ایجاد مواد رنگین سرامیکی روشهای جدید توسعه پیدا کرده مثلاً محقق بنام Segers /۸/ از نقطه نظر علمی روشهای ایجاد رنگ را بررسی نمود، و سپس روشهای جدیدی را بثبت رسانید او مشخص نمود که اگر منواکسید (نسبت اکسیژن بفلز ۱:۱) با سسکی اکسید (نسبت اکسیژن بفلز ۲:۳) مخلوط و حرارت داده شود مقاومت جسم در مقابل عوامل خارجی زیاد خواهد شد، بدین ترتیب که مخلوط  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  در درجه حرارت بالا دارای مقاومت مکانیکی زیادتر از مخلوط  $\text{CaO} - \text{ZnO}$  در همان درجه حرارت میباشد /10/. در Ullman, Enc /۹/ رنگهای ایجاد شده توسط مخلوط کردن یک چنین سسکی اکسید در درجه حرارت ۱۰۰۰ نشان داده شده.

نوع دیگر تهیه رنگ سرامیکی حل کردن اکسیدهای معدنی و حرارت دادن آنها در گاز اکسیدو یا احیاء کننده است، که در Ullman, Enc /۹/ رنگهای ایجاد شده این نوع لعابها ذکر شده است.

در روش رنگ کردن در کارگاه اصفهان نمونه‌هایی از دو حالت ذکر شده ملاحظه میشود. مثلاً برای تهیه پودر جوهر قهوه‌ی از مخلوط سسکی اکسید  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{NiO}$  استفاده شده و در بعضی اوقات جهت تهیه رنگ در کارگاه از عمل اکسیداسیون در اثر حرارت دادن در هوا استفاده میشود. در جدول شماره (۲) رنگ و مواد اصلی و عناصر فرعی و همچنین نام محلی رنگ که در کارگاه بکار برده میشود آورده شده و در شکل (۱) خطوط طیفی اشعه x ترکیبات مواد متشکله رنگ سرامیکی کارگاه که بطریقه دبای شرر عکسبرداری گردیده نمایش داده شده است. این خطوط طیفی که مختص به جسم مورد سنجش است با کارت-های ASTM مقایسه و شناسائی گردیده است بعنوان مثال در جدول شماره ۱ خطوط طیفی مغن ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) محاسبه شده است بدین ترتیب که ابتدا فواصل خطوط طیفی موجود در فیلم اندازه‌گیری شده سپس بادر نظر گرفتن قطر اطاقک دبای شرر زوایای  $v$  محاسبه و توسط فرمول براگ  $2d \sin v = n\lambda$  و با توجه بانکه لاسپ اشعه X مورد استفاده از آند آهن با طول موج  $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,939 \text{ \AA}$  بوده مقادیر  $d$  جهت مقایسه کارتهای ASTM محاسبه میشوند /11/12/13/.



شکل ۱- عکسبرداری اشعه  $\times$  از مواد رنگی کارگاه طبق روش دبای شرر

شدت	hkl	d	sin	
ضعیف	111	4,65	0,208	12,0
متوسط-قوی	220	2,942	0,329	19,2
قوی	311	2,507	0,386	22,7
ضعیف	222	2,426	0,399	23,5
متوسط	400	2,077	0,466	27,8
ضعیف + متوسط	422	1,698	0,570	34,8
متوسط + قوی	511	1,610	0,601	37,0
قوی	440	1,475	0,656	41,0
ضعیف	533	1,273	0,760	49,5
متوسط	731	1,091	0,887	62,6

جدول شماره ۱- محاسبه خطوط طیفی اشعه  $\times$  برای  $\text{Fe}_2\text{O}_4$

توسط لامپ آهن با طول موج  $\lambda_{\text{Ka}} = 1,936 \text{ \AA}$

جدول (۲) فرمول شیمیائی ، عناصر فرعی ، نام محلی و رنگ لعاب يك کارگاه قدیمی در اصفهان

نام اصلی	همراه با :	جسم اصلی	رنگ
سنگ سیلیسی	Fe, Mn	SiO <sub>2</sub>	سفید شیری
پودر جوهر قهوه ای	Cu, Zn, Co, Mn	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO	قهوه ای
جوهر زرد	Sb, As, Sn, Si, مقدار جزئی گروه قلیائی	PbO	زرد مایل بقرمز
جوهر آبی سیر	گروه قلیائی و SiO <sub>2</sub>	Zr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	آبی مایل بسیاه
جوهر صورتی	Zn, Ni, Si, همراه با گروه قلیائی	MnO, CoO	صورتی بنفش
جوهر آبی	Mn, Ni, Si, گروه قلیائی	CoO	آبی
مغن	FeO, SiO <sub>2</sub> , بمقدار خیلی کم Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> و گروه قلیائی	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	سیاه
جوهر لیموئی	Cr, Fe, Co, Si	PbO	زرد لیموئی
جوهر سفید یا لعاب سفید	Al, Zn, Sn, Sb, Pb, گروه قلیائی و قلیائی خاکی	SiO <sub>2</sub>	سفید
جوهر قرمز	Sn, Mn, Sn	Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ارغوانی تا سیوس

### نتیجه‌گیری

- ۱- از مقایسه جدول شماره ۲ مرنوط به نمونه‌های اندازه‌گیری شده لعابهای کارگاه اصفهان بادستور کار لعاب سازی در کشورهای خارج /10/7/ و باتوجه بآنکه در خارج حرارت دادن اکثراً بصورت الکتریکی و درگاز اکسیدکننده و یا احیاء کننده انجام میگیرد و در کارگاه حرارت دادن بوسیله بوتته‌های خار- چوب- زغال سنگ عمل میگردد میتوان گفت که لعاب سازی در کارگاه شامل هردو روش حرارتی اکسیداسیون و احیاء مواد معدنی میباشد.
- ۲- رنگ جوهر قهوه‌ای مورد استفاده در کارگاه  $Fe_2O_3, NiO$  رنگی است مقاوم و مطابقت دارد باحالت سسکی اکسید که توسط آقای Segers/8/ در مورد اکسیدهای دوبله بیان شده است .
- ۳- جوهر زرد ولیموئی که هردو جسم معدنی بافرمول شیمیائی  $PbO$  در دوفاز مختلف کریستالین ساخته شده‌اند /14/ دارای مقاومت کم بوده و این دو اکسید در لعاب سازی کشورهای صنعتی بندرت مورد استفاده قرار میگیرد.
- ۴- بقیه رنگهای مورد استفاده در کارگاه مطابقت دارد بارنگهای مورد استفاده در خارج، البته با درصدهای معین وزنی .
- ۵- در کارگاه سرب و قلع برای جلادادن بکار برده میشود و بتجربه ثابت شده که این عمل باعث میگردد، اولاً بمرورزمان برجلائی لعاب افزوده شده و در ثانی پوسته مقاومی برروی سطح لعاب بوجود آید و سبب محافظت در مقابل عوامل خارجی شود .

### منابع تاریخی

- ۱/ - میراث اسلام بقلم سیزده نفر خاورشناسان و استادان دانشگاههای انگلستان اثر سرتوماس آرنوود و آلفرد گیوم، ترجمه مصطفی اعلم- انتشارات مهر ۲۰۲۸ تهران
- ۲/ - معماری اسلامی ایران در دوره ایلخانان اثر دونالد ویلبر ترجمه دکتر عبدالله فریار از انتشارات بنگاه ترجمه و نشر کتاب ۲۰۲۶ .
- ۳/ - ایران از آغاز تا اسلام - اثر گیرشمن ، ترجمه دکتر محمد معین- از انتشارات ترجمه و نشر کتاب ۲۰۲۰ .
- ۴/ - هنر ایران اثر پروفیسور آندره گدار ترجمه دکتر بهروز حقیقی از انتشارات دانشگاه ملی ایران ۲۰۲۰ .
- ۵/ - باستان شناسی ایران باستان اثر لوئی واندنبرگ ترجمه عیسی بهنام انتشارات دانشگاه تهران ۲۰۲۰ .
- ۶/ - صنایع اسلامی آقای دکتر س -م- دیماند ترجمه عبدالله فریار از انتشارات دانشگاه تهران .

## REFERENCES

PETZOLD, A. 1955. Emil. VEB Verlag Technik S.104 Berlin

SEGERS. 1908. Gesammelte Schriften. Vlg. Tonindustrie. 2 Auf.  
Berlin

ULLMAN. 1957. Enc. d. tech. Chem. S.428 Bd 9

SALMANG, H. 1954. Die Keramik, physikal.u.Chem. Grundlagen  
Springer

NAT.BUR.STANDARDS CIRC. 1959. 539 2

ARAVINDAKSHAN and ALI. Scientific and Industrial Research  
India

NATIONAL BUREAU OF STANDARDS. 1967. Monograph 25, Sec.5 31

SWANSON and FUYAT 1953. NBS Circular 439. Vol.II 30-32