

## مروری بر لعاب‌های بلورین

مهری مشهدی<sup>۱</sup>، مریم صالحی<sup>۲\*</sup>

- ۱- دانشیار، مجتمع مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۷۷۴-۱۵۸۷۵.
  - ۲- کارشناس مسئول پژوهشی، گروه پژوهشی رنگ‌های سرامیکی و لعاب، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵.
  - ۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، مجتمع مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۷۷۴-۱۵۸۷۵.
- تاریخ دریافت: ۹۹/۰۱/۱۶ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۹/۰۳/۰۲ تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۳/۰۴ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۹/۱/۱۸

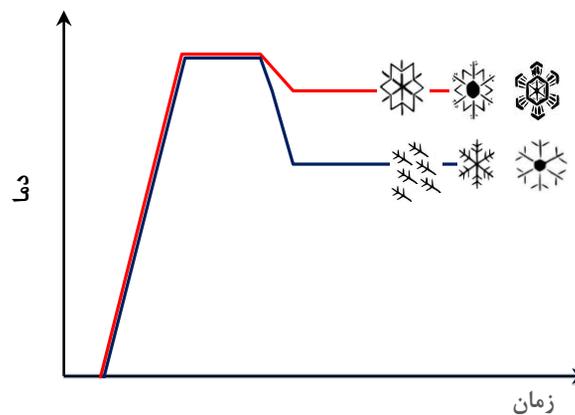
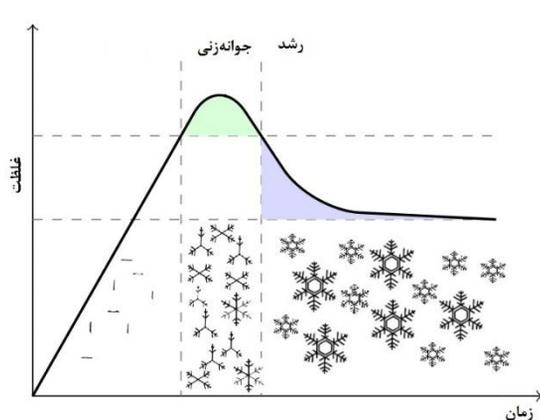
### چکیده

لعاب‌های بلورین به عنوان پوشش‌هایی با کاربردهای متنوع، از جمله تزئین بدنه‌های سرامیکی و یا بهبود خواص مکانیکی، نوری و غیره استفاده می‌شوند. بسته به شرایط لعاب، ترکیب بدنه و برنامه حرارتی، بلورهای متنوعی در فاز مایع لعاب به وجود می‌آید که گاهی باعث ایجاد یا بهبود خواص و گاهی باعث خلق جلوه‌های ویژه و انحصاری در لعاب می‌شود. این لعاب‌ها را می‌توان بر اساس اندازه (ماکرو، میکرو و نانو) و یا بر اساس نوع بلور و ترکیب (هماتیت، آنورتیت، پیروکسین و غیره / زیرکونیم، نقره، طلا و غیره) دسته‌بندی نمود. سیلیس، گدازآورها و بلورسازها سه جز اصلی ترکیب پایه لعاب بلوری هستند و سازوکار تشکیل بلورها در لعاب همان سازوکار جوانه‌زنی و رشد است. عوامل تاثیرگذار بر تشکیل و رشد بلورها شامل ترکیب، ضخامت، نوع و مقدار جوانه‌زا و رنگ‌سازها در لعاب، طراحی و مدت زمان منحنی پخت (گرمايش و سرمايش)، دما و زمان جذب در فرآیند رشد، اتمسفر کوره و همچنین ترکیب و شکل هندسی بدنه سرامیکی است. در این مطالعه برخی از این عوامل به اختصار شرح داده خواهد شد.

### واژه‌های کلیدی

لعاب بلورین، جوانه‌زنی و رشد، نانو، میکرو، ماکرو، لعاب هنری، لوستر.

### چکیده تصویری





## A Review of Crystalline Glazes

Mehri Mashhadi<sup>1</sup>, Maryam Salehi<sup>\*1,2</sup>

1- University Complex of Materials and Manufacturing Technology, Malek-Ashtar University of Technology, P. O. Box: 15875-1774, Tehran, Iran.

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

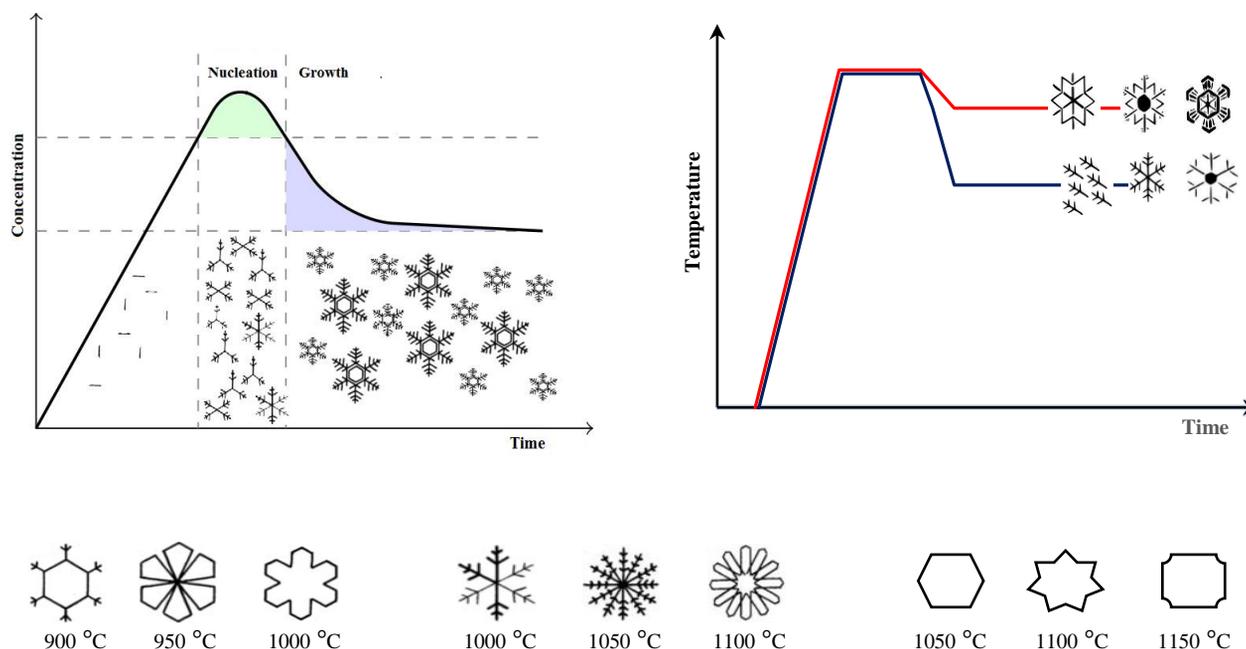
### Abstract

Crystal glazes are used as functional coatings with applications such as decorating ceramic bodies or improving mechanical, opacity and other properties. Depending on the glaze conditions, ceramic body and heat program, various crystals are created in the liquid phase of the glaze that sometimes create or improve the properties and sometimes create special luster and unique effects in the glaze. These glazes can be classified based on size (macro, micro, nano), type of crystal and composition (hematite, anorthite, pyroxin, etc. /zircon, silver, gold, etc.). Silica, fluxes and crystallizers are the main components of the crystalline glaze base composition and the crystalline formation mechanism in the glaze is the same as the nucleation and growth mechanism. Factors affecting the formation and growth of crystals: the composition, thickness, type and amount of nucleates and coloring agents in the glaze, design and duration of heat firing curve (heating and cooling), temperature and time of absorption in the growth process, furnace atmosphere and also the composition and geometric form of the ceramic body. In this study, some of these factors will be briefly explained.

### Keywords

Crystalline Glaze, Nucleation and Growth, Nano, Micro, Macro, Artistic glaze, Luster.

### Graphical abstract



## ۱- مقدمه

اکثر لعاب‌ها به صورت شیشه‌ای یا بی‌شکل منجمد می‌شوند. هنگامیکه مذاب‌های سرامیکی سرد می‌شوند، تمایل به ایجاد شبکه بلوری دارند، اما هنگامی که مذاب لعاب به سرعت سرد می‌شود فرصتی برای تشکیل بلورها نیست و مذاب سردشده ساختاری شیشه‌ای دارد. می‌توان با بهینه‌سازی برنامه حرارتی و با استفاده از افزودنی‌های متفاوت، بلورهایی در لعاب ایجاد نمود که خواص جدید یا جلوه‌های هنری زیبا و ویژه‌ای را به همراه خود پدید می‌آورند [۱، ۲]. در این مطالعه، ابتدا لعاب‌های بلورین معرفی و دسته‌بندی می‌شوند. سپس به سازوکار رشد بلورها و تحقیقات انجام شده پژوهشگران می‌پردازیم. نتایج نشان می‌دهد که بررسی یافته‌های باستانی و کشف رمز تولید نانوذرات در لعاب لوستر، به مدد هنرمندان عصر جدید آمده است.

## ۲- لعاب بلورین

لعاب‌های بلوری، لعاب‌هایی هستند که برای پوشش و تزئین بدنه‌های سرامیکی بکارگیری می‌شوند، بسته به ترکیب، طراحی و مدت زمان منحنی حرارتی پخت، بلورهای متفاوتی در فاز مایع لعاب به وجود می‌آیند [۳]. بلورهای موجود در لعاب بلورین علاوه بر پوشش و تزئین بدنه سرامیکی، می‌توانند بر سایر خصوصیات لعاب از جمله خواص مکانیکی تأثیرگذار باشد [۴]. لعاب‌های ماکرو و نانو بلورین، جنبه تزئینی و هنری دارند اما لعاب‌های میکروبلورین که بیشتر بر خواص پوشانندگی و نوری لعاب تأثیرگذارند، با چشم غیرمسلح دیده نمی‌شوند و در لعاب‌های مات و کدر یافت می‌شوند.

### ۲-۱- دسته‌بندی لعاب‌های بلورین از نظر اندازه

لعاب‌های بلورین را می‌توان بر اساس اندازه بلورهای تشکیل شده در آن به سه گروه زیر دسته‌بندی نمود:

ماکروبلورین، مانند: لعاب حاوی بلور ویلمیت [۷-۵]

میکروبلورین، مانند: لعاب آونچورین، آنورتیت و لعاب‌های مات حاوی زیرکونیم [۹، ۸].

نانوبلورین، مانند: لعاب لوستر [۱۶-۱۰]

در شکل ۱، تصاویر واقعی و هنری از بلورهای نانو، میکرو و ماکرو آورده شده است که در ادامه شرح داده خواهد شد.

### ۲-۱-۱- لعاب‌های ماکروبلورین

لعاب‌های ماکروبلورین، لعاب‌های بسیار جالبی هستند که اندازه بلور آن‌ها تا چند سانتی‌متر هم می‌تواند برسد. از آنجا که تنوع ترکیب و فام در آن بسیار زیاد است، هر هنرمند لعاب‌کاری با استفاده از ترفندها و ترکیب‌های متفاوت، اثر منحصر به فرد خود را خلق می‌نماید. هنوز کارخانه‌های تولید چینی، توجه چندانی به این نوع لعاب‌ها نشان نداده‌اند. شاید یکی از دلایل آن، تفاوت تولید این لعاب‌ها است [۱۷، ۱۸]. تصویر نمونه هنری از این لعاب در شکل ۱ (الف و ب) آورده شده است.

### ۲-۱-۲- لعاب‌های میکروبلورین

لعاب‌های میکروبلورین، حاوی بلورهای ریزی هستند که با چشم غیرمسلح دیده نمی‌شوند. اندازه بلورهای آن‌ها در حد میکرو است. از انواع لعاب‌های هنری میکروبلور می‌توان به لعاب آونچورین و آنورتیت اشاره کرد. در صنعت کاشی و چینی از این نوع لعاب‌ها که معمولاً حاوی زیرکونیم و تیتانیم هستند، برای مات‌کنندگی سطح استفاده می‌شود. اگر لعاب در حالی که میل شدیدی برای تبلور دارد دارای سرعت بلوری‌شدن (سرعت رشد بلور) کم باشد، مقدار بسیار زیادی از بلورهای کوچک (میکرو) در سطح لعاب ایجاد می‌کند که باعث ماتی سطح لعاب می‌شود [۲۵]. تصویر نمونه هنری از این لعاب در شکل ۱ (پ و ت) آورده شده است.

### ۲-۱-۳- لعاب‌های نانوبلورین

لعاب‌های نانوبلورین، معمولاً حاوی نانوبلورهایی با اثر لوستری در لعاب هستند. لعاب‌های لوستری دارای تالووی فلزی طلائی یا مسی هستند. طرح‌های لوستری که روی لعاب بدنه‌های سرامیکی جلوه‌گر می‌شوند در بعضی از موارد دارای درخشش آبی رنگ نیز هستند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع این لعاب، نشان‌دهنده مخلوطی از فلز و شیشه است. این تصاویر، نانو ذرات فلزی نقره یا مس را در زمینه شیشه‌ای نشان می‌دهند. معمولاً اندازه نانو ذرات فلزی بین ۵ تا ۵۰ نانومتر و ضخامت لایه بین ۱ تا ۱۰۰ میکرون گزارش شده است [۱۵]. هرچند که فناوری نانو در قرن اخیر شناسایی شد، اما هنرمندان و صنعت‌گران اسلامی از دوران فاطمیون (قرن ۱۲ میلادی) و عباسیان (قرن نهم قمری) در بین‌النهرین (شوش) با کنترل تجربی اندازه، توزیع و احیا نانوذرات فلزی و با استفاده از خواص نوری نانوذرات چند لایه نقره و مس، جلوه‌های دیداری شگرفی خلق نمودند [۲۸-۲۶]. از آنجاییکه ساخت این نوع لعاب در شرایط اتمسفر به شدت احیایی کوره انجام می‌شود، این لعاب در دسته لعاب‌های احیایی نیز قرار دارد [۲۹]. تصویر نمونه هنری از این لعاب در شکل ۱ (ث و ج) آورده شده است.

### ۲-۲- انواع لعاب‌های بلورین بر اساس ترکیبات آن‌ها

می‌توان انواع لعاب‌های بلورین را بر اساس نوع بلورهای تشکیل شده در آن دسته‌بندی نمود:

لعاب بلورین حاوی بلورهای پیروکسین<sup>۱</sup> [۳۲-۳۰]

لعاب بلورین حاوی بلورهای آنورتیت<sup>۲</sup> [۳۷-۳۴]

لعاب بلورین حاوی بلورهای ویلمیت<sup>۳</sup> [۷-۵]

لعاب بلورین حاوی بلورهای زیرکونیم [۴۰-۳۸، ۱۹، ۹].

لعاب بلورین حاوی بلورهای روی [۴۳-۴۱، ۳].

لعاب بلورین حاوی بلورهای توامان روی و تیتانیم [۴۴]، کلسیم [۴۵] و اکسیدهای فلزی رنگی [۴۶]

<sup>۱</sup> Pyroxene

<sup>۲</sup> Anorthite

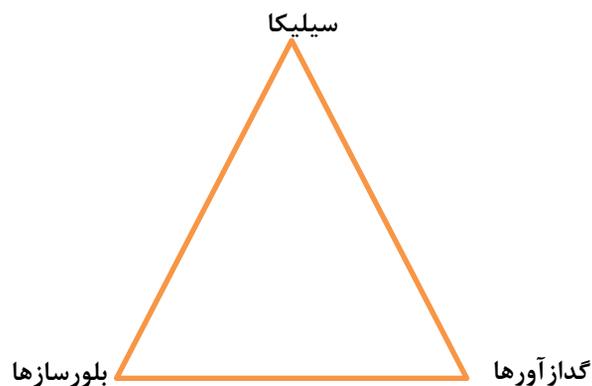
<sup>۳</sup> Willemite

## مقاله

اکسید منیزیم در لعاب، باعث افزایش گرانبوی و مانع از شره کردن آن در حین پخت خواهد شد؛ با این حال چون مانع رشد بلورهای مطلوب هستند، مقدار این دو اکسید در لعاب‌های بلوری تا حد امکان کاهش داده می‌شود، زیرا این لعاب بایستی به میزان کافی سیالیت جهت تشکیل بلورها را داشته باشد. کاهش سیالیت، موجب نفوذ کمتر جوانه‌ها می‌شود که سبب تشکیل کمتر و یا عدم تشکیل بلور می‌شود [۵۴].

## ۳-۱- فام لعاب‌های بلوری

برای دستیابی به جلوه‌های ویژه رنگی یا تغییر خواص لعاب می‌توان عناصر مختلف را در لعاب به کار برد.



شکل ۲- سه جزء اصلی لعاب بلورین [۵۳].

لعاب بلورین حاوی بلورهای هماتیت [۴۷]

لعاب بلورین حاوی بلورهای آونچورین<sup>۱</sup> [۵۰-۴۸، ۸].

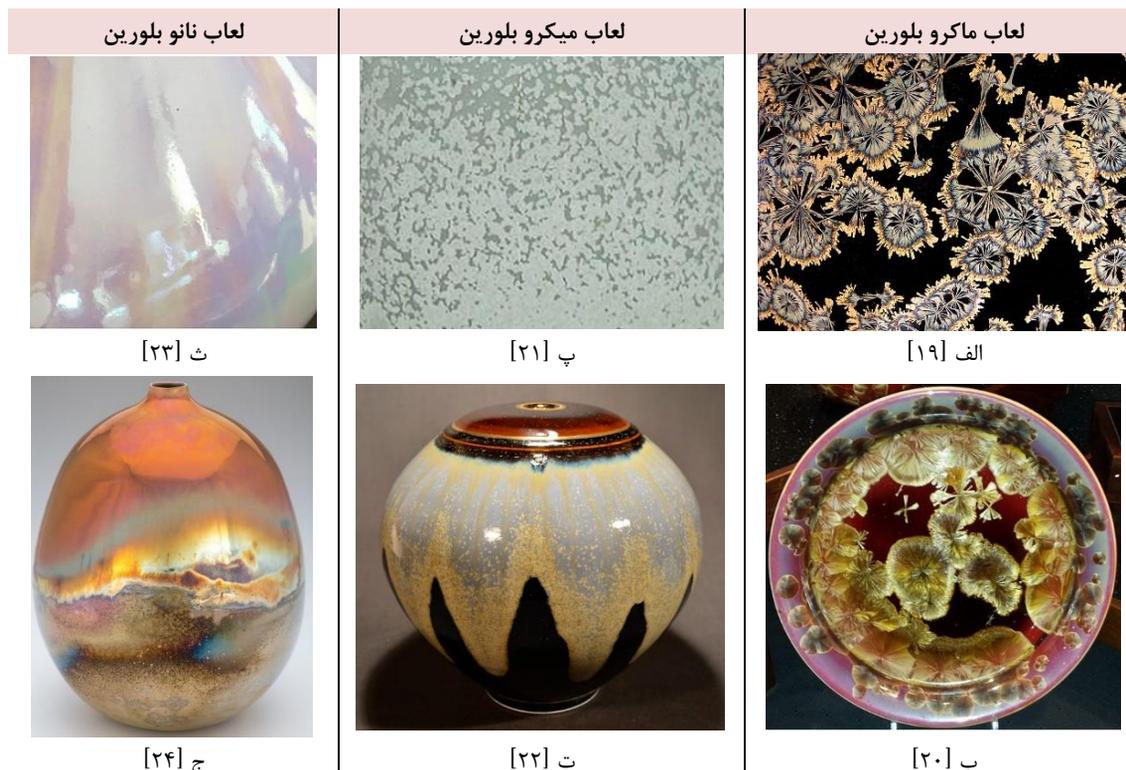
لعاب بلورین حاوی نانوبلورهای فلزی (لوستر) [۱۴-۱۰] اکثر لعاب‌های بلورین (مخصوصاً ماکروبلورین‌ها) بر پایه ترکیب فریتی هستند اما لعاب‌های خام بلورین هم می‌توان ساخت:

لعاب‌های خام بلورین [۵۲، ۵۱، ۴۶، ۲۴]

## ۳- ترکیب پایه لعاب‌های بلوری و افزودنی‌ها

ترکیب پایه لعاب بلوری از سه جز اصلی ساخته شده است: سیلیکا، گداز آورها و بلورسازها (همانند اکسید روی) (شکل ۲). سیلیکا ماده اصلی برای لعاب‌های سرامیکی و ماده پایه برای لعاب بلورین است و می‌تواند تمام لعاب را خود به تنهایی ایجاد کند. با این وجود چون دمای ذوب آن نسبت به دمای پخت سرامیک‌ها بالا است باید با مواد دیگری ترکیب شود تا نقطه ذوب، کاهش یابد. تقریباً، نیمی از لعاب بلورین از سیلیکا و بلورساز (جوانه‌زا) تشکیل شده است. بیش از نوع و شکل جوانه‌زا، مقدار آن دارای اهمیت است. برای تشکیل بلورها مقدار جوانه‌زا بایستی بالاتر از نقطه فوق اشباع برسد. باقیمانده ترکیب پایه لعاب بلوری، گداز آورها هستند که نقطه ذوب لعاب را کاهش می‌دهند. بلورها فقط وقتی که مواد اولیه در نسبت‌های درست ترکیب شده باشند تشکیل می‌شوند [۵۳].

لعاب‌های بلوری به دلیل فقدان و یا کاهش مقدار آلومینا ( $Al_2O_3$ ) و اکسید منیزیم (MgO)، از سایر لعاب‌های سرامیکی متمایز است. استفاده از آلومینا و



شکل ۱- مقایسه تصاویر چشمی (غیر مسلح) و هنری از بلورهای نانو، میکرو و ماکرو.

<sup>1</sup> Aventurine

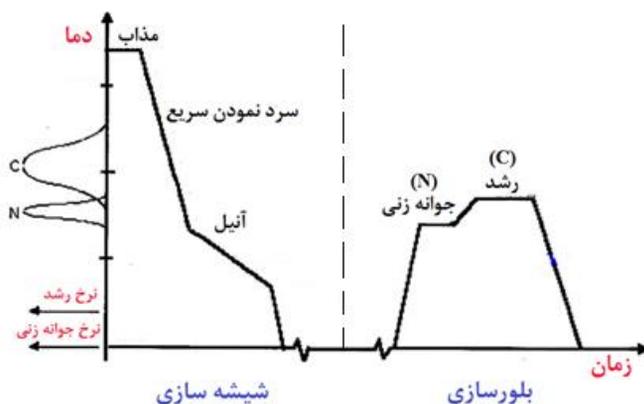
لعاب‌های شیشه‌ای افزوده شده و ساده‌تر از سایر ترکیبات لعاب تنظیم می‌شوند [۲۳].

#### ۵- سازوکار تشکیل بلورها

با توجه به آنکه تأثیرات برنامه حرارت دهی و سرد کردن لعاب ارتباط مستقیم با منحنی جوانه‌زنی و رشد بلور با دما و زمان دارد، به طور اختصار به آن می‌پردازیم. برای شیشه‌سازی ابتدا مذابی از مواد اولیه تهیه شده و سریع سرد می‌گردد. پس از اینکه قطعه شیشه‌ای ساخته شد می‌توان با استفاده از فرآیند عملیات حرارتی در دماهای جوانه‌زنی و رشد، آن را به شیشه‌سرامیک تبدیل نمود. شکل ۳ ارتباط شیشه‌سازی، بلورسازی، جوانه‌زنی و رشد با دما و زمان را نشان می‌دهد. در فرآیند شیشه‌سازی مسیر ایده‌آل ترمودینامیکی، از مذابی که تمایل به بلوری شدن و انجماد دارد گرفته شده و به اجبار، به مسیر شیشه‌شدن هدایت می‌کنیم. یک شیشه برای حصول به آرمان خویش همیشه در انتظار فرصت است. این فرصت یک فرصت سینتیکی است و اگر فراهم گردد هر شیشه‌ای متبلور می‌شود [۵۷].

در لعاب بلوری یا "لعاب شیشه‌سرامیکی" فرآیند لعاب‌سازی و بلورسازی یکجا انجام می‌شود. شمایی از برنامه حرارتی پخت لعاب بلوری در شکل ۴ آورده شده است. تعداد بلورها، سرعت رشد و اندازه نهایی آن‌ها توسط عملیات حرارتی مناسب کنترل می‌شود [۵۶].

در تحقیقی وانگ<sup>۱</sup> و همکارانش تأثیر افزایش دما را بر روی جوانه‌زنی و رشد بلورهای  $ZrSiO_4$ ،  $t-ZrO_2$ ،  $Ca_2ZrSi_4O_{12}$  در لعاب زیرکونیایی بررسی نمودند. جدول ۱ ترکیب درصد وزنی لعاب زیرکونیایی را نشان می‌دهد. وانگ و همکارانش لعاب زیرکونیایی را در دماهای متفاوت پخت نمودند و نشان دادند که در دماهای پایین دو فاز  $t-ZrO_2$ ،  $Ca_2ZrSi_4O_{12}$  تشکیل می‌شود و با افزایش دما فاز غالب  $ZrSiO_4$  خواهد بود. این موضوع ارتباط مستقیم با انرژی فعال‌سازی بلورسازی بلورها دارد که به شکل زیر است.



شکل ۳- الگوی برنامه حرارتی شیشه‌سازی و بلورسازی با زمان به همراه شمایی از منحنی رشد و جوانه‌زنی [۵۷].

از آنجایی که سیلیکا به هنگام ذوب شدن شفاف است، برای تهیه لعاب رنگی، می‌توان از اکسیدهای فلزی استفاده نمود. برخی اکسیدهای متداول کرم، کبالت، مس، آهن، منگنز، نیکل، اورانیم، وانادیم، طلا و روتایل (تیتانیم) هستند. به طور معمول میزان اکسیدها در لعاب بین ۵٪ تا ۱۰٪ هستند. این اکسیدها نقطه ذوب لعاب را تحت تأثیر قرار می‌دهند و می‌توانند به عنوان عامل سیال‌ساز نقش ایفا کنند. آن‌ها همچنین بر جوانه‌زنی یا رشد بلورهای لعاب موثر هستند. بلورها هر یون رنگی در لعاب را جذب می‌کنند. به طور کلی مواد رنگزا به دو منظور تولید ترکیبات بلوری و رنگ خاص، می‌توانند در ترکیب حضور داشته باشند [۵۵، ۵۳].

#### ۴- عوامل موثر بر رشد بلور

عوامل متفاوت و متعددی بر رشد بلورها در لعاب تأثیر می‌گذارند، که برخی از آنها عبارتند از: ترکیب و شکل هندسی بدنه، ترکیب لعاب، ضخامت لعاب، نوع جوانه‌زایی، مواد رنگزای مورد استفاده در لعاب، زمان پخت، دمای فرآیند رشد، زمان جذب در دمای فرآیند رشد، نوع اتمسفر کوره پخت، ناخالصی‌ها در اتمسفر کوره پخت و برنامه سرد شدن. با این وجود، دو مورد از مهم‌ترین عوامل در رشد بلور، ترکیب لعاب و برنامه زمانی پخت است [۲۳].

#### ۴-۱- برنامه زمانی پخت

قسمت کلیدی شکل‌گیری لعاب بلورین، وجود یک برنامه خنک‌شدن خاص در منحنی حرارتی پخت لعاب است. برنامه زمان‌بندی پخت شامل سه قسمت اصلی است که عبارتند از: بالا رفتن دما (گرم کردن)، پایین آمدن دما (سرد شدن)، و مرحله جذب شدن (زمان نگهداری در دما جهت جوانه‌زنی و رشد).

در طی مرحله افزایش دما چون لعاب تا یک دمای بیشینه که ذوب لعاب است گرم می‌شود، بلورها از بین می‌روند. این بلورها در طی دوره سرد کردن تشکیل می‌شوند و باید زمان کافی برای بلورها فراهم گردد تا شکل‌گیری (جوانه‌زنی) و رشد، صورت گیرد. در طی دوره سرد کردن، بلورها شروع به رسوب‌گذاری از محلول لعاب می‌کنند و مقدار جوانه‌ها تحت تأثیر اختلاف بین دمای بیشینه و دمای نگهداری هستند. در طی این دوره، بایستی لعاب کاملاً سیال باشد تا نفوذ مولکول‌ها برای تولید بلورها به راحتی انجام شود. یک محدوده دمایی برای جوانه‌زنی و رشد بلورها وجود دارد. اگر لعاب در دماهای بالای این محدوده، پخت گردد، بلورها در داخل لعاب حل می‌شوند. به هر حال، اگر لعاب در دماهای زیر این محدوده پخت گردد، تحرک کافی در لعاب به جهت رشد بلورها وجود ندارد. مابین این محدوده، بلورها با مشخصه‌های متفاوت رشد می‌کنند که تابع دمای نگهداری است [۵۶].

#### ۴-۲- ترکیب لعاب

ترکیب لعاب بیشترین تأثیر را در جوانه‌زنی و رشد بلورها در لعاب دارد. در صورت عدم ترکیب صحیح مواد در لعاب، بلورها تشکیل نخواهند شد. ترکیب لعاب، تعداد، اندازه، فام، الگو و شکل بلورها در لعاب پخته‌شده را تحت تأثیر قرار می‌دهد. رنگدانه‌ها که بطور معمول اکسیدهای فلزی هستند، به راحتی به

<sup>1</sup> Wang

## مقاله

شکل ۵ تجزیه و تحلیل فازی و شکل ۶ فراوانی فازی با دما را نشان می‌دهد. تبدیل دو فاز  $t\text{-ZrO}_2$ ،  $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$  به فاز  $\text{ZrSiO}_4$  با افزایش دما با دو سازوکار: ابتدا مهاجرت یون  $\text{Si}^{4+}$  از مذاب به اتصال  $\text{ZrSiO}_4\text{-ZrO}_2$  و در بعد جوانه‌زنی و رشد انجام خواهد شد. با افزایش دما فاز  $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$  مستقیماً تبدیل به فاز  $\text{ZrSiO}_4$  می‌شود و خود به عنوان عامل هسته (جوانه‌های)  $\text{ZrSiO}_4$  عمل می‌کند [۵۸].



شکل ۴- الگوی برنامه حرارتی پخت لعاب بلوری (ماکروبلور) [۵۶].

### ۶- مثال‌هایی از بلوری‌شدن بلورهای ماکرو، میکرو و نانو

برای توضیح بهتر تاثیر ترکیب لعاب و برنامه حرارتی در جوانه‌زنی و رشد بلورها، در ادامه این مطالعه، نگاهی به تحقیقات انجام شده پژوهشگران خواهد شد.

### ۱-۶- بررسی اثر افزودنی و دما بر نوع و شکل بلورها در لعاب چینی (ماکروبلور)

در پژوهشی کاراسو<sup>۱</sup> و تران<sup>۲</sup> [۴۶] ترکیب لعاب پایه حاوی اکسید روی (جدول ۲) را انتخاب نمودند و اثر افزودنی‌های اکسید کبالت، مس،

<sup>1</sup> Karasu  
<sup>2</sup> Turan

جدول ۱- ترکیب لعاب زیرکونیایی [۵۷].

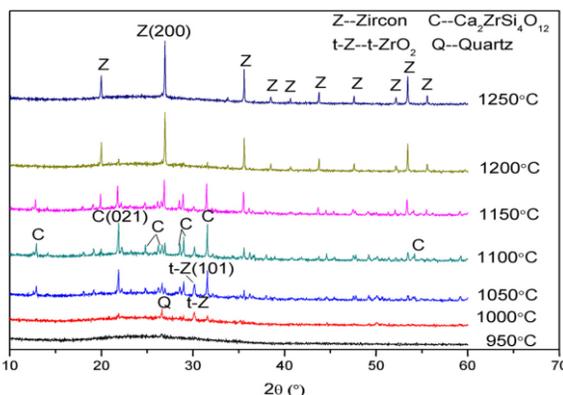
عنصر	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{ZrO}$	$\text{ZnO}$	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}+\text{BaO}+\text{PbO}$
درصد وزنی	۶۲/۶۷	۹/۸۷	۱۰/۶۰	۷/۶۵	۲/۴۶	۵/۳۸	۱/۲۸

جدول ۲- ترکیب زگر لعاب پایه PG [۴۶].

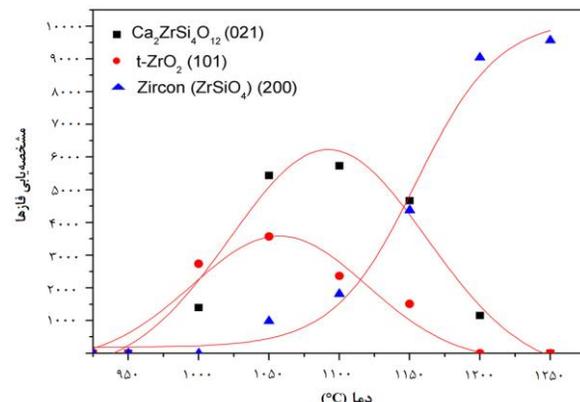
کد	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{ZnO}$	$\text{SrO}$
PG	۱/۶۵۴	۰/۲۴۰	۱/۰۰۲	۰/۰۰۶	۰/۰۹۷	۰/۰۲۷	۰/۱۸۵	۰/۰۱۰	۰/۶۳۳	۰/۰۴۸

جدول ۳- ترکیب و درصد افزودنی‌ها بر لعاب پایه PG [۴۶].

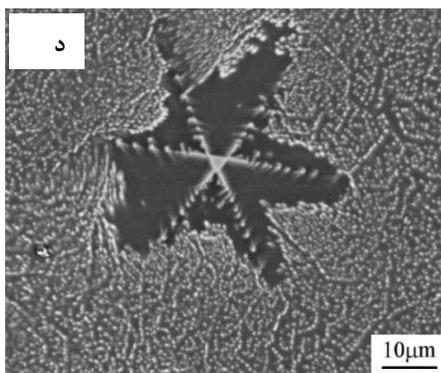
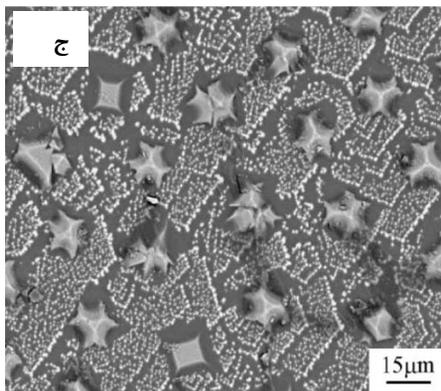
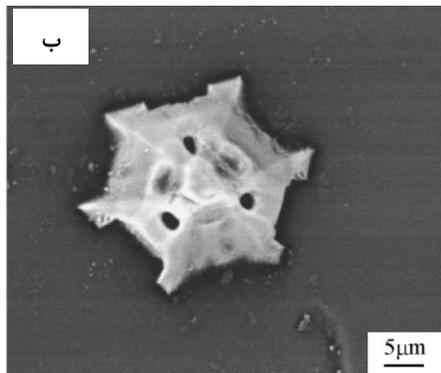
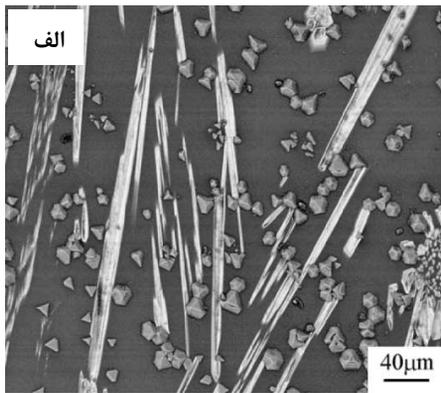
نام ترکیب	افزودنی	درصد مولی
PG1, <sup>a</sup>	CoO	۰/۳
PG1, <sup>b</sup>	CoO	۰/۶
PG3, <sup>c</sup>	MnO	۰/۳
PG4, <sup>d</sup>	TiO <sub>2</sub>	۰/۳



شکل ۶- آنالیز فازی از بلورهای ساخته شده (ده دقیقه نگهداری در دما) [۵۸].



شکل ۵- ارتباط فراوانی فازها با دما [۵۸].



شکل ۷- تصاویر الف و ب مربوط به بلورهای نمونه کد PGI,a حرارت‌دهی شده در دمای ۱۱۸۰ °C و تصاویر ج و د مربوط به بلورهای نمونه کد PGI,a حرارت‌دهی شده در دمای ۱۰۸۰ °C [۴۶].

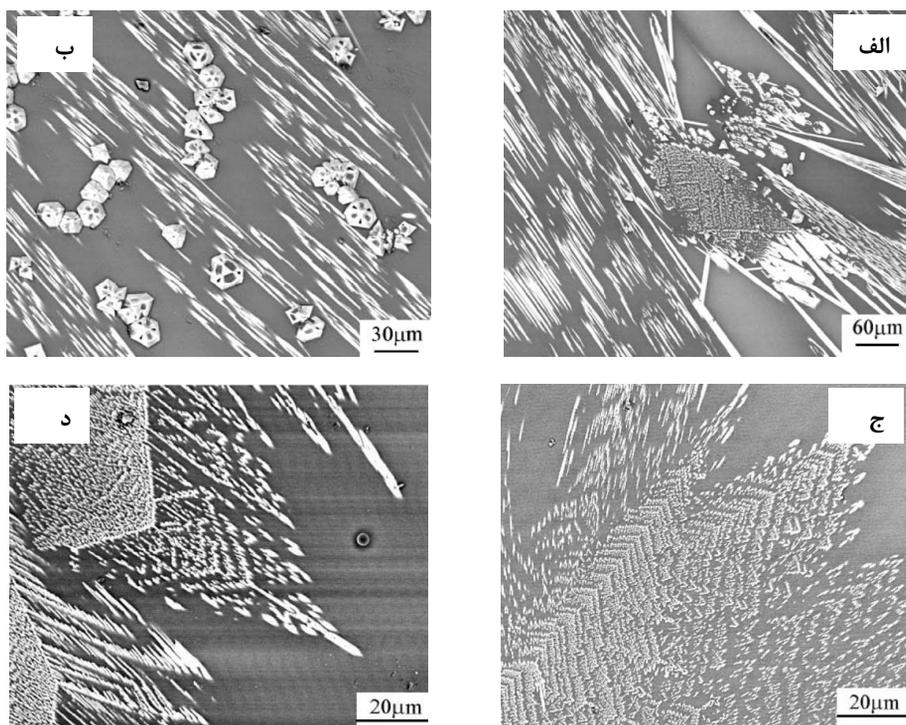
شکل ۷ مربوط به ریزساختار نمونه کد PGI,a در دو دمای ۱۱۸۰ و ۱۰۸۰ °C درجه سانتی‌گراد با ۰/۳ درصد افزودنی اکسید کبالت هستند. نتایج تجزیه و تحلیل فازی (XRD) نشان داد که در هر دو دما، بلورهای میله‌ای (ویلیمیت<sup>۱</sup>،  $\alpha$ -Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) و بلورهای شبه‌ستاره (گانیت<sup>۲</sup>، ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) تشکیل شده است. این نتایج در تصاویر ریزساختارهای این لعاب‌ها نیز تایید شده است. همانطور که در تصاویر الف و ب شکل ۷ نشان داده شده است حرارت‌دهی در دمای ۱۱۸۰ °C باعث رشد بلورهای میله‌ای (ویلیمیت) و بلورهای شبه‌ستاره (گانیت) شده است. تصاویر ج و د شکل ۷ نشان می‌دهند که حرارت‌دهی در دمای ۱۰۸۰ °C باعث شده است که بلورهای شبه‌ستاره (گانیت) در زمینه بلورهای میله‌ای (ویلیمیت) رشد نمایند [۴۶].

شکل‌های ۸ مربوط به ریزساختار نمونه کد PGI,b در دو دمای ۱۱۸۰ و ۱۰۸۰ °C با ۰/۶ درصد افزودنی اکسید کبالت هستند. نتایج تجزیه و تحلیل فازی (XRD) نشان داد که در دمای ۱۱۸۰ °C بلورهای میله‌ای (ویلیمیت) و بلورهای شبه‌ستاره (گانیت) و در دمای ۱۰۸۰ °C فقط بلورهای میله‌ای (ویلیمیت) تشکیل شده است. این نتایج در تصاویر ریزساختارهای این لعاب‌ها نیز تایید شده است. همان‌طور که در تصاویر الف و ب شکل ۸ نشان داده شده است حرارت‌دهی در دمای ۱۱۸۰ °C باعث رشد بلورهای میله‌ای (ویلیمیت) و بلورهای شبه‌ستاره (گانیت) شده است. تصاویر ج و د شکل ۸ نشان می‌دهند که حرارت‌دهی در دمای ۱۰۸۰ °C باعث شده است که فقط بلورهای میله‌ای (ویلیمیت) تشکیل شوند [۴۶].

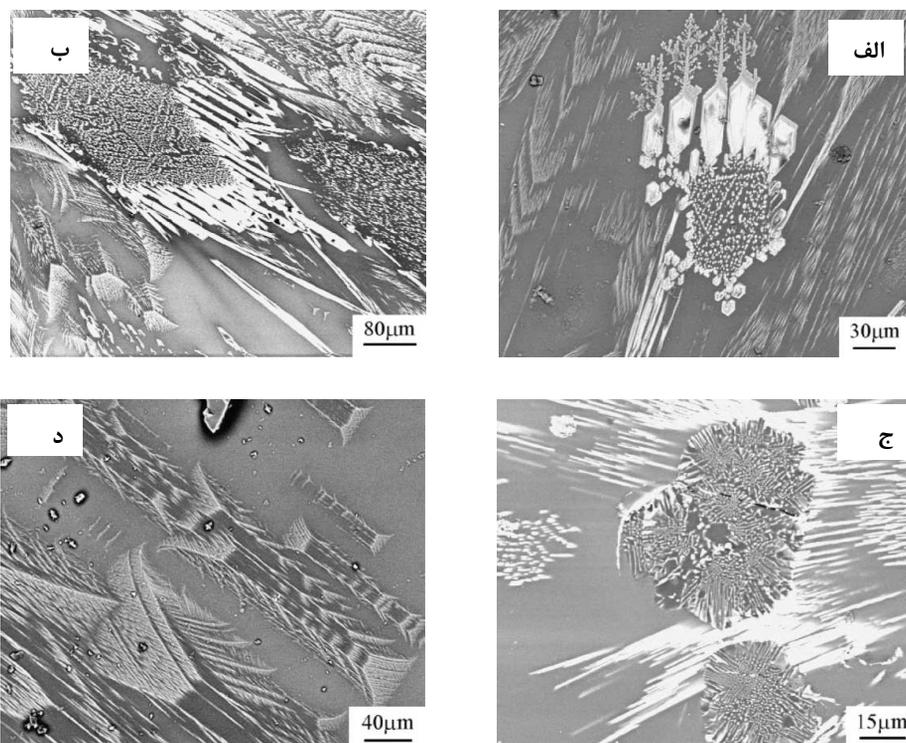
شکل ۹ مربوط به ریزساختار نمونه کد PG3,e در دو دمای ۱۱۸۰ و ۱۰۸۰ °C با ۰/۳ درصد افزودنی اکسید منگنز هستند. نتایج تجزیه و تحلیل فازی (XRD) نشان داد که در هر دو دما، فقط بلورهای میله‌ای (ویلیمیت) تشکیل شده است. این نتایج در تصاویر ریزساختارهای این لعاب‌ها نیز تایید شده است. همان‌طور که در تصاویر الف، ب، ج و د شکل ۹ نشان داده شده است. در هر دو دما، بلورهای میله‌ای (ویلیمیت) در شکل‌ها و اندازه‌های متفاوت در غیاب بلورهای شبه‌ستاره (گانیت) رشد نموده‌اند.

شکل ۱۰ مربوط به ریزساختار نمونه کد PG4,g در دو دمای ۱۱۸۰ و ۱۰۸۰ °C با ۰/۳ درصد افزودنی دی‌اکسید تیتانیوم هستند. نتایج تجزیه و تحلیل فازی (XRD) نشان داد که در هر دو دما، بلورهای میله‌ای (ویلیمیت) و بلورهای شبه‌ستاره (گانیت) تشکیل شده است. این نتایج در تصاویر ریزساختارهای این لعاب‌ها نیز تایید شده است. همان‌طور که در تصاویر الف، ب، ج و د شکل ۱۰ نشان داده شده است، دی‌اکسید تیتانیوم در هر دو دما، تأثیر شدیدی بر تشکیل بلورهای میله‌ای (ویلیمیت) و بلورهای شبه‌ستاره (گانیت) داشته است.

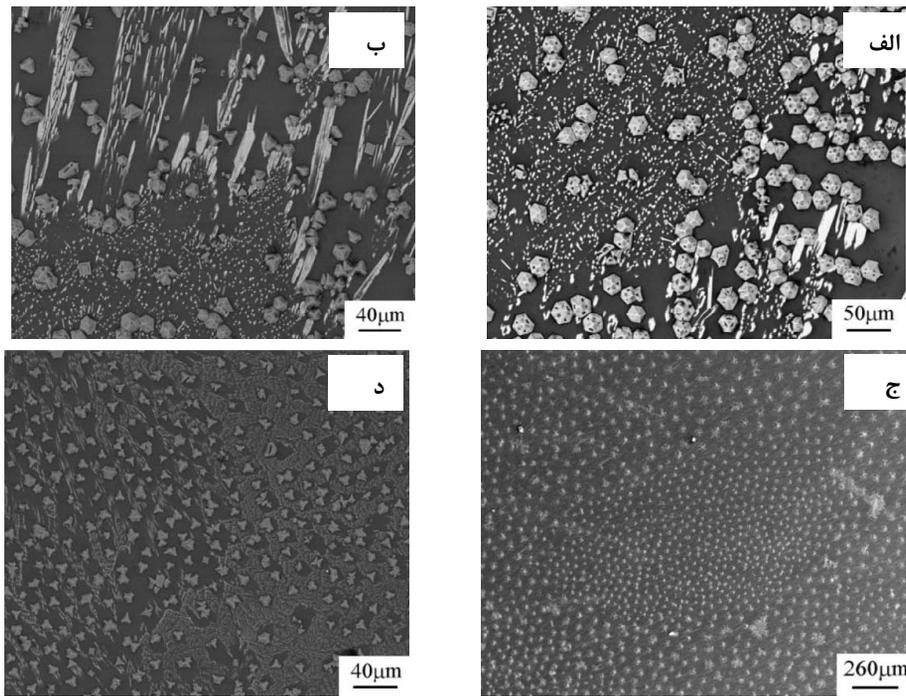
<sup>1</sup> Willemite  
<sup>2</sup> Gahnite



شکل ۸- تصاویر الف و ب مربوط به بلورهای نمونه کد PG1,b حرارت‌دهی شده در دمای  $1180^{\circ}\text{C}$  و تصاویر ج و د مربوط به بلورهای نمونه کد PG1,b حرارت‌دهی شده در دمای  $1080^{\circ}\text{C}$  [۴۶].



شکل ۹- تصاویر الف و ب مربوط به بلورهای نمونه کد PG3,e حرارت‌دهی شده در دمای  $1180^{\circ}\text{C}$  و تصاویر ج و د مربوط به بلورهای نمونه کد PG3,e حرارت‌دهی شده در دمای  $1080^{\circ}\text{C}$  [۴۶].



شکل ۱۰- تصاویر الف و ب مربوط به بلورهای نمونه کد PG4,g حرارت‌دهی شده در دمای  $1180^{\circ}\text{C}$  و تصاویر ج و د مربوط به بلورهای نمونه کد PG4,g حرارت‌دهی شده در دمای  $1080^{\circ}\text{C}$  [۴۶].

این‌گونه ارائه دادند که: لعاب لوستر، لایه‌های بسیار نازک کامپوزیتی از نانوذرات فلزی سکه مانند در شیشه هستند که خصوصیات عجیب و ویژه نوری دارند و با یک فرآیند پیچیده از تبادل یونی، نفوذ و تبلور یون‌های مس و نقره وجود می‌آیند. آن‌ها ارتباط بین شرایط سنتز، ساختار نانو و خواص نوری برای این مواد را بررسی نمودند. فام لعاب لوستر دارای تنوع است. آن‌ها نشان دادند که غلظت مس و نقره و همچنین حضور یا عدم حضور سرب در ترکیب لعاب نقش تعیین‌کننده در فام و جلای لعاب لوستر دارد و بقیه عوامل تولید (اتم‌سفر، دما و ترکیب) به مراتب بی‌اثر یا کم‌اثرتر هستند. در این تحقیق نشان داده شد که نفوذ مس در لایه‌های لوستری، بیشتر از نفوذ نقره است و باعث تشکیل لایه‌های درخشان‌تر با مناطق غنی‌تر از نقره و مس می‌شود.

همچنین پرادل و همکارانش [۶۰] در پژوهش دیگری نشان دادند که سرب بر سینتیک تشکیل رسوب لایه نانو ذرات فلزی در سطح لعاب تاثیر بیشتری دارد. بررسی سطح مقطع لعاب حاوی سرب و بدون سرب نشان داد که لایه لوستری در لعاب سربی ۶-۵ برابر نازک‌تر و غلظت مس در این لایه ۴-۳ برابر غنی‌تر است. در نتیجه نانوذرات فلزی تراکم بیشتری در لایه لوستری دارند و در حقیقت بازتاب بیشتری پیدا می‌کنند. جدول ۵ نشان می‌دهد که وجود سرب و تناسب مقدار آن با غلظت مس و نقره در دستیابی به فام و جلای لعاب لوستر بسیار موثر است. تا جایی که صنعت‌گران در قرن دهم میلادی در عراق با افزودن ۱۵ درصد سرب به ترکیب لعاب (P32) موفق به ساخت لعاب لوستر نقره‌ای با جلای طلایی شدند.

۲-۶- اثر ترکیب و دما بر تشکیل بلورهای زیرکونیم (میکروبلور)  
رسوب بلورهای زیرکونیم در لعاب باعث اپک‌شدن لعاب خواهد شد. در تحقیقی وانگ و همکارانش [۵۱] نشان دادند که اندک تفاوتی در فرمول‌بندی (جدول ۴) چه تغییری در بلوری‌شدن بلورها (شکل‌های ۱۱ و ۱۲) خواهد داشت. همچنین آن‌ها تاثیر دما را نیز بر تشکیل بلورها بررسی کردند. آن‌ها دو لعاب خام اپک زیرکونیایی با نام‌های RG و FG (جدول ۴) ساختند و مقدار اکسید روی را از ۲/۳۷ در لعاب RG به ۳/۵۵ در لعاب FG تغییر دادند سپس دو لعاب را در چهار دمای متفاوت (۱۲۰۰، ۱۱۵۰، ۱۱۰۰ و  $1050^{\circ}\text{C}$ ) پخت کردند و تاثیر تغییر ترکیب و زمان (شکل‌های ۱۱ و ۱۲) را بررسی نمودند. همچنین آنها با آزمون XRD نشان دادند که بلورهای تشکیل شده در لعاب بلورهای زیرکونیایی هستند.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی در شکل‌های ۶ و ۷ نشان می‌دهند که با افزایش دما، رشد بلورهای زیرکونیا افزایش دارد. از طرفی رشد بلورهای زیرکونیا در دماهای ۱۱۵۰ و  $1200^{\circ}\text{C}$  در ترکیب RG، ناهمگن و کم و در ترکیب FG، همگن و بیشتر است. این در حالی است که طبق جدول ۴، دو ترکیب تنها اندکی تفاوت (کمتر از یک درصد) در مقدار اکسیدهای تشکیل‌دهنده، دارند. به عبارتی حضور یک درصد جوانه‌زای (اکسید روی) بیشتر در ترکیب FG باعث تراکم بیشتر میکروبلورها شده است [۵۱].

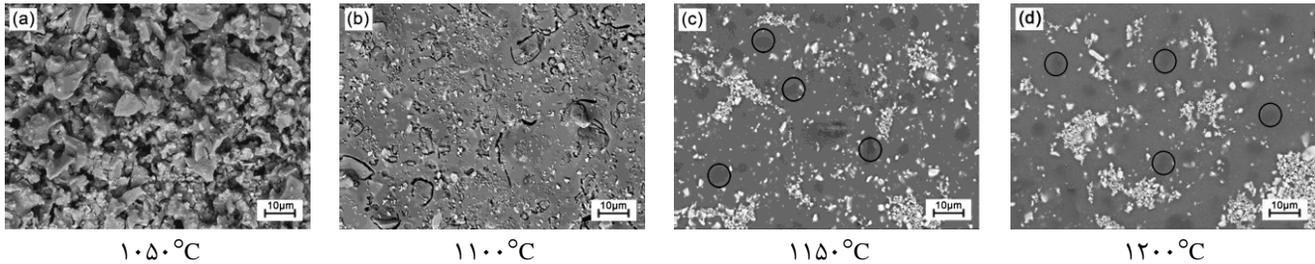
۳-۶- بررسی اثر غلظت یون‌های مس، نقره و سرب در لعاب لوستر (نانوبلور)

پرادل<sup>۱</sup> و همکارانش [۵۹]، در پژوهشی تعریف لعاب لوستر (زرین فام) را

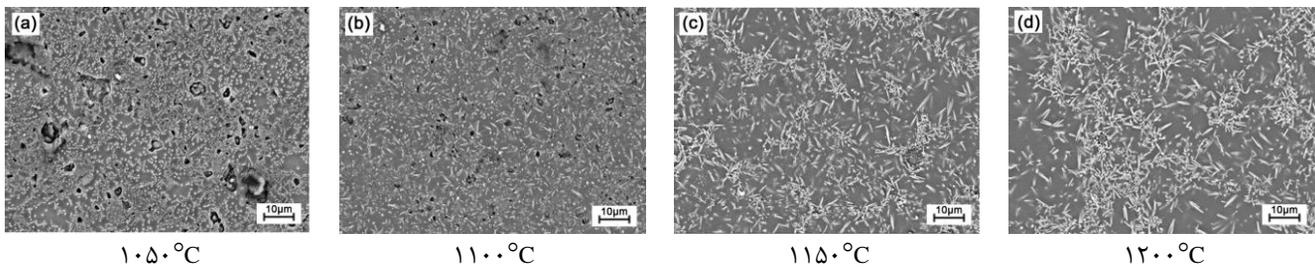
<sup>۱</sup> Pradell

جدول ۴- ترکیبات شیشه‌سرامیک (wt%)/[۵۱].

ZrO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	PbO	BaO	ZnO	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	کد
۷/۵۲	۲/۰۲	۳/۱۴	۰/۱۴	۰/۰۷	۲/۳۷	۰/۹۰	۱۰/۲۷	۱۱/۱۷	۶۲/۴۰	RG
۷/۴۹	۲/۰۳	۳/۲۵	۰/۲۳	۰/۱۳	۳/۵۵	۰/۹۰	۱۰/۳۷	۱۰/۰۹	۶۱/۶۹	FG

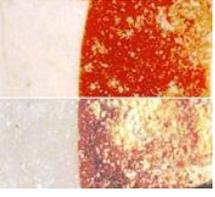


شکل ۱۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی شیشه‌سرامیک RG/[۵۱].



شکل ۱۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی شیشه‌سرامیک FG/[۵۱].

جدول ۵- ارتباط رنگ و درخشش فلزی با غلظت سرب، مس و نقره [۶۰].

Salt-11	Raqqa	P32	P37	کد
قرن هفدهم میلادی بارسلونا	قرن سیزدهم میلادی سوریه	قرن دهم میلادی عراق	قرن دهم میلادی عراق	شناسه
				قطعه باستانی
	-		-	جلای فلزی
۱/۹ ± ۰/۵ ag ۰/۹ ± ۰/۳ cu ۴۰/۹ ± ۱/۳	۶/۴ ± ۰/۹ ag ۰/۰۷ ± ۰/۰۳ cu .	۴/۰ ± ۱/۰ ag ۰/۴ ± ۰/۱ cu ۱۴/۹ ± ۰/۶	۳/۴ ± ۱/۳ ag ۰/۰۸ ± ۰/۰۴ cu ۵/۶ ± ۰/۷	ترکیب عناصر لایه لوستر (%wt) PbO (%wt)

وجود داشته است. البته یک استثنا هم وجود دارد، نمونه‌ای (Raqqa) که در سوریه (قرن ۱۳ م) پیدا شده است. ترکیب این لعاب، عاری از سرب و حاوی عناصر قلیایی می‌باشد و دارای لایه‌های لوستری مسی است، اما جلای فلزی از خود نشان نمی‌دهد. در مقابل نمونه‌ای (Salt-11) که در بارسلونا (قرن ۱۷ م) به دست آمد به خاطر وجود سرب در ترکیب، لعاب

درحالی‌که حضور ۵/۶ درصد سرب در ترکیب لعاب (P37) باعث ایجاد لعاب لوستر نقره‌ای سبز رنگ شده است. در تمامی لوسترهای ساخته شده بعد از قرن دهم میلادی، مصر (فوستات قرن ۱۱-۱۰ م)، ایران (کاشان قرن ۱۳-۱۲ م)، سوریه (قرن ۱۲ م)، مالاگای اسلامی (قرن ۱۳ م) و اسپانیای مسیحی (قرن ۱۴ م)، سرب (۴۰-۲۰ wt%) در ترکیب لعاب

لوستر با جلای مسی فلزی است [۶۰].

#### ۷- نتیجه‌گیری

از تعریف واژه لعاب اینطور استنباط می‌شود که جدایش فازی (یا بلوری شدن) در این صنعت، نامطلوب است. اما آنچه به عنوان لعاب بلورین شناخته شده است، بلوری شدن در لعاب به طور گسترده‌ای برای بهبود خواص تزئینی، چشمی و حتی خواص مکانیکی محصولات سرامیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این لعاب‌ها می‌توانند برای پوشش محصولات سرامیکی هنری، خانگی، بهداشتی و ساختمانی به کارگیری شوند. بررسی یافته‌های باستانی و کشف رمز تولید نانوذرات در لعاب لوستر، به مدد هنرمندان عصر جدید آمده است. هنرمندان با استفاده از

#### ۸- مراجع

1. F. Hamer, J. Hamer, "The potter's dictionary of materials and techniques", University of Pennsylvania Press; 5th edition, Amazon edition, **2004**.
2. K. Knowles, F. Freeman, "Microscopy and microanalysis of crystalline glazes", J. Microsc. 215, 257-270, **2004**.
3. N. Rudkovskayam, N. Y. Mikhailenko, "Decorative zinc-containing crystalline glazes for ornamental ceramics (a review)", Glass Ceram. 58, 387-390, **2001**.
4. K. Pekkan and Y. Gün, "Effect of different metal oxides on vickers hardness of the frit based crystalline glazes," Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi, 7, 32-40, , **2018**.
5. P. Tabrizian, B. Eftekhari Yekta, M. Kord, "Crystallization behaviour of Willemite crystalline glazes in presence of NiO, TiO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", T. Indian Ceram. Soc. 73, 43-47, **2014**.
6. T. Sirijan, K. Thummanukitcharoen, J. Kerdsiri, P. Gaeonaun, N. Yongvanich, "Crystallization of willemite phase in ceramic glaze", Integr Ferroelectr. 156, 67-71, **2014**.
7. N. D. Coşkun, V. Uz, A. Issi, S. Genç, M. Çaku, "Effects of cooling interval and MnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CdO, NiO additions on spheluritic willemite crystals," J. Cryst. Growth, 458, 115-119, **2017**.
8. C. Păcurariu, R. Lazău, I. Lazău, D. Tița , A. Dumitrel, "Non-isothermal crystallization kinetics of some aventurine decorative glaze", J. Therm. Anal. Calorim.105, 435-441, **2011**.
9. S. Wang, C. Peng, M. Lü, J. Wu, "Effect of ZnO on crystallization of zircon from zirconium-based glaze," J. Am. Ceram. Soc. 96, 2054-2057, **2013**.
10. A. Viat, M. I. D. B. Bouchet, B. Vacher, T. Le Mogne, S. Fouvry, J.-F. Henne, "Nanocrystalline glaze layer in ceramic-metallic interface under fretting wear", Surf. Coat Tech. 308, 307-315, **2016**.
11. I. Borgia, B. Brunetti, I. Mariani, A. Sgamellotti, F. Cariati, P. Fermo, et al., "Heterogeneous distribution of metal nanocrystals in glazes of historical pottery", Appl. Surf. Sci. 185, 206-216, **2002**.
12. C. Salzemann, I. Lisiecki, J. Urban, M. P. Pileni, "Anisotropic copper nanocrystals synthesized in a supersaturated medium: Nanocrystal growth", Langmuir. 20, 11772-11777, **2004**.
13. P. Fredrickx, D. Helary, D. Schryvers, E. Darque-Ceretti, "A TEM study of nanoparticles in lustre glazes", Appl. Phys. A. 79, 283-288, **2004**.
14. J. Roqué, J. Molera, G. Cepriá, M. Vendrell-Saz, J. Pérez-Arategui, "Analytical study of the behaviour of some ingredients used in lustre ceramic decorations following different recipes", Phase Transit. 81, 267-282, **2008**.
15. T. Pradell, J. Molera, C. Bayés, P. Roura, "Luster decoration of ceramics: mechanisms of metallic luster formation", Appl. Phys. A. 83, 203-208, **2006**.
16. T. Pradell, J. Molera, J. Roque, M. Vendrell-Saz, A. Smith, E. Pantos, "Ionic-exchange mechanism in the formation of medieval luster decorations", J. Am. Ceram. Soc. 88, 1281-1289, **2005**.
17. C. R. Draney, "A study of macrocrystalline glazes", Master Thesis, Washburn University, 1969.
18. K. Pekkan, "The thermal and microstructural behavior of a R<sub>2</sub>O-RO-(ZnO)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(TiO<sub>2</sub>)-SiO<sub>2</sub> based macro-crystalline raw glaze system", Ceram. Int. 41, 7881-7889, **2015**.
19. "Tom turner porcelain", <https://www.pinterest.com/pin/317785317433229038>, **2013**.
20. "Matt home pottery", <https://www.pinterest.com/pin/568720259170680513>.
21. [https://www.1stdibs.com/furniture/decorative-objects/vases-vessels/vases/midcentury-porcelain-vase-micro-crystalline-flambe-glaze-signed/id-f\\_6681223](https://www.1stdibs.com/furniture/decorative-objects/vases-vessels/vases/midcentury-porcelain-vase-micro-crystalline-flambe-glaze-signed/id-f_6681223).
22. "Tom turner porcelain", <http://www.tomturnerporcelain.com/page062.html>, **2012**.
23. S. Diego, "Violet /amethyst luster ceramic vase", <https://www.chairish.com/product/1032625/violet-amethyst-luster-ceramic-vase>, Violet / Amethyst Luster Ceramic Vase. **2020**.
24. G. Daly, "Pivotal, new ceramics", <https://sabbiagallery.com/exhibition/pivotal>, **2016**.
25. M. Romero, J. M. Rincón, A. Acosta, "Crystallisation of a zirconium-based glaze for ceramic tile coatings", J. Eur. Ceram. Soc. 23, 1629-1635, **2003**.
26. P. Sciau, "Nanoparticles in ancient materials: the metallic lustre decorations of medieval ceramics", The Delivery of Nanoparticles, Chapter: 25, InTech Publisher, **2012**.

27. C. Mirguet, P. Fredrickx §, P. Sciau, and P. Colombari, "Origin of the self-organisation of Cu/Ag nanoparticles in ancient lustre pottery. A TEM study", *Phase Transit.* 81, 253-266, **2008**.
28. C. Mirguet, C. Roucau, P. Sciau, "Transmission electron microscopy a powerful means to investigate the glazed coating of ancient ceramics", *J. Nano Res.* 8, 141-146, **2009**.
29. J. P. Malins, K. H. Tonge, "Reduction processes in the formation of lustre glazed ceramics", *Thermochim. Acta.* 340, 395-405, **1999**.
30. P. d. Liu, P. Yu, J. h. Wu, "A Study of Ca-Mg Silicate Crystalline Glazes-An Analysis on Forms of Crystals", *Chem. Res. Chinese U.* 20, 200-204, **2004**.
31. C. Gori, L. Mantovani, M. Tribaudino, C. Zanelli, M. Dondi, "Colour of Ca (Cox Mg1-x) Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> pyroxenes and their technological behaviour as ceramic colorants," *Ceram. Int.* 44, 12745-12753, **2018**.
32. L. Mantovani, M. Tribaudino, M. Dondi, C. Zanelli, "Synthesis and color performance of CaCoSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> pyroxene, a new ceramic colorant", *Dyes Pigm.* 120, 118-125, **2015**.
33. F. J. Torres, J. Alarcón, "Mechanism of crystallization of pyroxene-based glass-ceramic glazes", *J. Non-Cryst. Solids*, 347, 45-51, **2004**.
34. S. Silakate, A. Wannagon, and A. Nuntiya, "Influence of ferric oxide on the crystallization of Li-Zn ferrite anorthite and hematite phases at low temperature ceramic glaze", *J. Eur. Ceram.* 35, 2183-2188, **2015**.
35. S. Silakate, S. Prasanphan, A. Wannagon, A. Nuntiya, "Effect of particle size on crystallization behavior in leadless iron oxide crystalline glaze", *Tiche international conference, Songhkla, Thailand*, **2011**.
36. H. No, S. Kim, U. Kim, W. Cho, H. No, S. Kim, "Glaze development with application of unity molecular formula", *J. Korean Ceram. Soc.* 53, 535-540, **2016**.
37. G. A. Rosales Sosa, J. Lira Olivares, T. Poirier, J. B. Carda Castelló, "Effect of fluxing additives in iron-rich frits and glazes in the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system", *Inter. Ceram. Rev.* 2, 126-130, **2013**.
38. R. J. Castilone, D. Sriram, W. M. Carty, R. L. Snyder, "Crystallization of zircon in stoneware glazes", *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 2819-2824, **1999**.
39. O. Grum-Grzhimailo, K. Kvyatkovskaya, L. Savvateeva, "Crystallization of zircon in high-boron zircon glazes", *Glass Ceram.* 34, 376-379, **1977**.
40. K. Kvyatkovskaya, O. Grym-Grzhimailo, V. Mitrokhin, "The crystallization of zircon in glazes," *Glass Ceram.* 31, 876-878, **1974**.
41. A. R. Jamaludin, S. R. Kasim, Z. A. Ahmad, "Effects of different gloss firing temperature on the crystallization of zinc-based crystal glaze", *Adv. Mater. Res.* 173, 44-48, **2011**.
42. S.-M. Lee, S. K. Kim, J. Yoo, and H. T. Kim, "Crystallization behavior and mechanical properties of porcelain bodies containing zinc oxide additions," *J. Eur. Ceram. Soc.* 25, 1829-1834, **2005**.
43. B. Karasu, M. Çakı, and S. Turan, "The development and characterisation of zinc crystal glazes used for Amakusa-like soft porcelains", *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, 2225-2231, **2000**.
44. C. Păcurariu, R. Lazău, I. Lazău, Ş. Stoleriu, "Kinetic study of the crystallization processes of some decorative ceramic glazes", *J. Therm. Anal. Calorim.* 88, 641-645, **2007**.
45. A. R. Jamaludin, S. R. Kasim, and Z. A. Ahmad, "The effect of CaCO<sub>3</sub> addition on the crystallization behavior of ZnO crystal glaze fired at different gloss firing and crystallization temperatures", *Sci. Sinter.* 42, 345-355, **2010**.
46. B. Karasu and S. Turan, "Effects of cobalt, copper, manganese and titanium oxide additions on the microstructures of zinc containing soft porcelain glazes", *J. Eur. Ceram. Soc.* 22, 1447-1455, **2002**.
47. R. Di Febo, J. Molera, T. Pradell, O. Vallcorba, C. Capelli, "Technological implications of neo formed hematite crystals in ceramic lead glazes," *Sci. Technol. Archaeol. Res.* 3, 366-375, **2017**.
48. A. Gozalbo, M. Orts, S. Mestre, P. Gómez, P. Agut, F. Lucas, "Ceramic glazes with aventurine effect", *Proceedings of IX World Congress on Ceramic Tile Quality, Castellon, Spain*, 189-202, **2006**.
49. I. Levitskii, "Mechanism of phase formation in aventurine glaze," *Glass ceram.* 58, 223-226, **2001**.
50. I. Dvornichenko, S. Matsenko, "Production of iron-containing crystalline glazes", *Glass ceram.* 57, 67-68, **2000**.
51. S. Wang, C. Peng, Z. Huang, J. Zhou, M. Lü, J. Wu, "Clustering of zircon in raw glaze and its influence on optical properties of opaque glaze", *J. Eur. Ceram. Soc.* 34, 541-547, **2014**.
52. C. Y. Chiang, H. F. Greer, R. S. Liu, W. Zhou, "Formation, crystal growth and colour appearance of Mimetic Tianmu glaze", *Ceram. Int.* 42, 7506-7513, **2016**.
53. N. Coffey, "The effects of colorant oxides and firing rate on the nucleation and growth of zinc silicate crystals in crystalline glazes", *Materials Engineering Department California Polytechnic State University*, **2011**.
54. D. Creber, "The new world of crystalline glazes," *Ceram. Mon.* 58, 48-53, **2010**.
55. B. Karasu, M. Yavaş, "Crystalline Glazes (A Review)", *J. Turk. Ceram. Fed.* 4, 104-111, **2016**.
56. B. F. Norton, "The control of crystalline glazes", *J. Am. Ceram. Soc.* 20, 217-224, **1937**.
57. G. E. Fair, R. J. Kerans, T. A. Parthasarathy, "Thermal history sensor based on glass-ceramics ", *Sens. Actuator A Phys*, 141, 245-255, **2008**.
58. S. Wang, C. Peng, H. Xiao, J. Wu, "Microstructural evolution and crystallization mechanism of zircon from frit glaze", *J. Eur. Ceram. Soc.* 35, 2671-2678, **2015**.
59. T. Pradell, R. S. Pavlov, P. Carolina Gutierrez, A. Climent Font, J. Molera, "Composition, nanostructure, and optical properties of silver and silver-copper lusters", *J. Appl. Phys.* 112, Doi: 10.1063/1.4749790, **2012**.
60. T. Pradell, A. Climent Font, J. Molera, A. Zucchiatti, M. Ynsa, P. Roura, "Metallic and nonmetallic shine in luster: An elastic ion backscattering study", *J. Appl. Phys.* 101, Doi:10.1063/1.2734944, **2007**.