

## Determination of Firing Temperature of Pottery , Brick and Tile by XRD and STA

Soodabeh Durali , Faranak Bahrololoumi

*Research Center for Conservation of Cultural Relics*

**Key Words:** *Pottery, X-ray diffraction, Thermal analysis, Archaeology, Conservation*

**Abstract :** Ceramic refers to all fired products including pottery, brick, and tile that is primarily composed of clay with different amounts of other materials that have a source from soil and when they fired, produced a hard material. Firing the clay body to the hardness of ceramic body is the next critical stage in manufacturing.

To determine the firing temperature, four fired (450, 600, 850, 1000°C) together with unfired clay samples were studied, using XRD and STA methods, and then an unidentified firing temperature sample was examined. Formation of new minerals in the temperatures mentioned above and the stage of carbonates elimination can be determined with XRD, but to get a better result, specially for those samples which fired temperature is nearly 600°C, it is necessary to use STA method.

پژوهشی

## تعیین دمای پخت سفال، آجر و کاشی به وسیله XRD و STA

سودابه دورعلی، فرانک بحرالعلوم

پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی - فرهنگی، سازمان میراث فرهنگی

چکیده: سرامیک به کلیه فرآورده های پخته شده اعم از آجر، کاشی و سفال اطلاق می شود که از رس و مقادیر متفاوتی مواد پرکننده با منشاء خاک ساخته شده و در اثر گرما به فرآورده سختی تبدیل شده اند. هر یک از تغییرات اساسی که در ساختار ترکیبات سازنده در حین پخت روی می دهد مرحله تعیین کننده ای در ساخت فرآورده است. برای تعیین دمای پخت نخست روی تعدادی نمونه شاهد که در دماهای بحرانی (۴۵۰، ۶۰۰، ۸۵۰ و ۱۰۰۰°C) پخته شده اند آزمایشهای STA و XRD انجام شد. تعیین کانیهای که در این دماها تشکیل می شوند و نیز مرحله خروج کربناتها و حذف کانیهای رسی به وسیله XRD امکان پذیر است، اما برای دستیابی به نتیجه ای قطعی و کوچکتر کردن گستره دمایی بخصوص برای نمونه هایی که در حدود ۶۰۰°C پخته شده اند باید از روش STA استفاده کرد.

واژه های کلیدی: پخت سفال، پراش سنجی پرتو ایکس، تجزیه گرمایی، باستان شناسی

### مقدمه

تعیین دمای پخت سفال، سرامیک، آجر و کاشی در پژوهشهای باستان شناسی و مرمت از اهمیت بسزایی برخوردار است. با تعیین محدوده دمایی کوره می توان به نکات کلیدی روشهای پخت سفال، نوع کوره، سیستم هوا دهی آن و بالاخره پیشرفتهای فنی هر دوره دست یافت. در مرمت بناهای تاریخی، ساخت کاشی و آجرهایی که با نوع اولیه همگونی و رفتار یکسانی نسبت به شرایط آب و هوایی منطقه داشته باشند، گذشته از

جنبه های زیبایی شناسی، می تواند در تسریع امر مرمت کارساز باشد. رنگ سفال، درجه سختی و تخلخل آن بستگی به دمای کوره، نوع هوا دهی و فرایند سرد شدن سفال پس از پخت دارند. سفالهای بارنگهای مختلف ممکن است در دماهای متفاوت پخته شوند اما باید توجه داشت که با کنترل شرایط و دمای کوره می توان در دماهای یکسان نیز سفالهایی با رنگهای متفاوت به دست آورد [۱]. به این دلیل، قضاوت درباره دما و نوع پخت سفال، تنها از روی رنگ آن ممکن است دقت لازم را نداشته باشد. اولین گام در تعیین دمای کوره تعیین نوع کانیهای موجود در سفال است و در مراحل بعدی می توان از تجزیه گرمایی استفاده کرد.

مواد اولیه سازنده فرآورده های سفالی عبارتند از

- ۱ - مواد پلاستیک که فرآورده را قادر می سازد تا در اثر نیرو های خارجی بدون شکست و گسستگی تغییر شکل دهد و پس از حذف نیرو همچنان شکل خود را حفظ کند. رسها مهمترین و پر مصرف ترین مواد پلاستیک اند.
  - ۲ - پرکننده ها برای جلوگیری از تغییر شکل بدنه در طول پخت و ایجاد انبساط گرمایی مناسب به خمیر رسی برای اتصال لعاب به بدنه اضافه می شوند که مهمترین آنها عبارتند از سیلیس و آلومین.
  - ۳ - برای کاهش دمای ذوب بدنه و لعاب از گداز آورها استفاده می شوند که از انواع آن فلدسپاتها، اکسیدهای فلزات قلیایی خاکی و خاکستر استخوان را می توان نام برد.
- تغییرات فیزیکی و شیمیایی خاک در حین پخت مرهون وجود هر یک از این ترکیبات است. این تغییرات به شرح زیرند:
- در دمای بین ۱۰۰ تا ۳۰۰°C، بدنه سفالی کاملاً خشک شده و مولکولهای آب موجود در فضای بین ذرات رس خارج می شوند.
  - از ۲۵۰ تا حدود ۴۵۰°C، کربن و سایر مواد آلی موجود در رس، شروع به اکسایش می کنند و به صورت CO یا CO<sub>2</sub> خارج می شوند.
  - با افزایش دمای کوره، مولکولهای آب که با شبکه رس پیوند شیمیایی دارند خارج می شوند و سرعت این واکنش به نوع رس بستگی دارد. هالوژیت و کائولینیت بیشتر آب شیمیایی را در ۴۰۰°C از دست می دهند. سایر رسها مانند اسمکتیت، این واکنش را در دمای پایینتر انجام می دهند. در نهایت تا دمای ۹۰۰°C همه آب شیمیایی خارج می شود.
  - در حدود ۷۰۰ تا ۸۰۰°C کلسیت تجزیه می شود و سایر ناخالصیهای رس شامل

کربناتها مانند دولومیت، سولفاتها مانند ژپس و آهن سولفید مانند پیریت و مارکاسیت دردمای بین  $50^{\circ}\text{C}$  -  $800^{\circ}\text{C}$  خارج می شوند.

- در دماهای بالاتر از  $950^{\circ}\text{C}$  به تدریج فازهای جدیدی مانند اسپینل و مولیت تشکیل می شوند.

- از حدود  $600^{\circ}\text{C}$  شیشه‌ای شدن باذوب ناخالصیها آغاز می شود. یکی از معمولترین ناخالصیهایی که به عنوان کمک ذوب به خمیررس افزوده می شود، فلدسپات است. فلدسپاتهای سدیمی خالص در  $1118^{\circ}\text{C}$  و فلدسپاتهای پتاسیمی خالص در  $1150^{\circ}\text{C}$  ذوب می شوند [۱-۳].

به دلیل نیاز باستان شناسان به بررسی دقیق فن آوری ساخت سفال در ادوار تاریخی مختلف و داشتن مبنایی برای مقایسه، نمونه‌های شاهد در دماهای بحرانی پخته و بررسی شدند.

### روش کار

خاک مورد استفاده برای پخت نمونه‌ها از منابع اطراف تهران تهیه شد. این نمونه‌ها به شکل کوزه‌های قدیمی و با ارتفاع تقریبی ۱۸ سانتیمتر و قطر دهانه ۱۰ سانتیمتر ساخته و در دماهای  $450^{\circ}\text{C}$ ،  $600^{\circ}\text{C}$ ،  $850^{\circ}\text{C}$  و  $1000^{\circ}\text{C}$  در کوره الکتریکی کارگاه سفال سازمان میراث فرهنگی پخته شدند. توضیح این که تغییرات یاد شده در همه خاکهای مخصوص تهیه بدنه‌های سفالی مشاهده می شود و به نوع آن بستگی ندارد.

این نمونه‌ها همراه با نمونه خاک پخته نشده به وسیله پراش سنج پرتو ایکس با لامپ مس و تجزیه گرمایی همزمان مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین به منظور شناسایی کانیهای رسی، نمونه خاک پخته نشده از الک ۲ میلیمتر عبور داده شد و سپس مرحله حذف آهک با استات سدیم  $\text{pH} = 5$  انجام گرفت [۳].

به ترتیب سه نمونه، یعنی نمونه اشباع شده با منیزیم کلرید، نمونه اشباع شده با بخار اتیلن گلیکول در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت و نمونه گرما داده شده در کوره  $550^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت، برای تعیین کانیهای رسی مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج به دست آمده در جدول ۱ ارائه شده‌اند.

برای بررسی تغییرات وزنی و گرمایی نمونه‌ها در دماهای مختلف پخت، آزمایش STA بر روی آنها انجام شد. در این آزمایشها با گرم کردن نمونه تا  $1000^{\circ}\text{C}$  به طور همزمان تغییرات وزنی (TGA) و تغییرات گرمایی (STA) هر یک اندازه گیری شد. از آلو مینا به عنوان نمونه شاهد استفاده شد.

جدول ۱

نتایج پراش پرتو ایکس نمونه‌های پخته شده در دماهای بحرانی، کانیهای رسی و آجر قدیمی

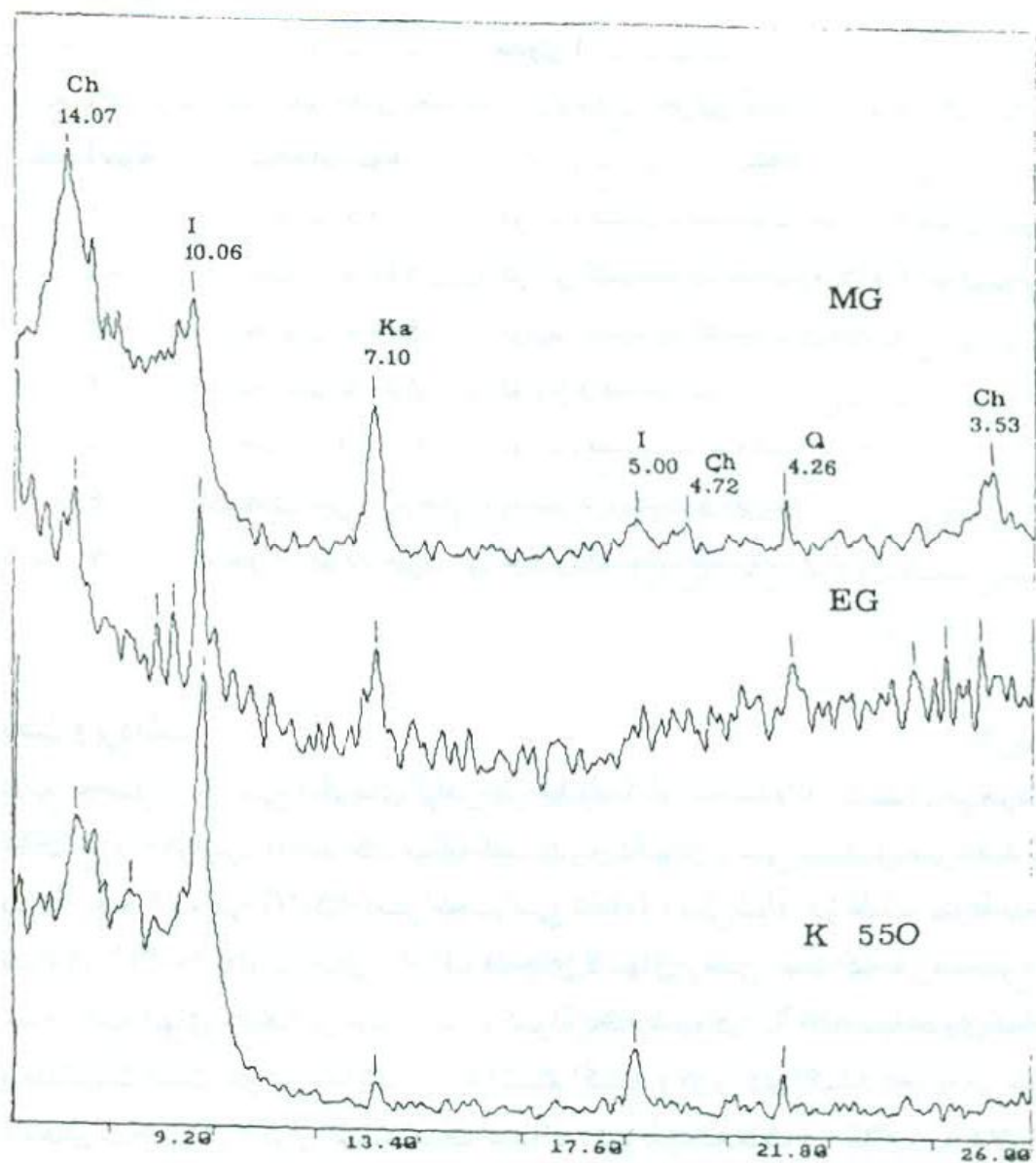
شماره نمونه	مشخصات نمونه	نتیجه
۱	خاک خام	کوارتز، کلسیت، فلدسپات، میکا و کانیهای رسی
۲	پخت در $450^{\circ}\text{C}$	کوارتز، کلسیت، فلدسپات، میکا و کانیهای رسی
۳	پخت در $600^{\circ}\text{C}$	کوارتز، کلسیت، فلدسپات و میکا
۴	پخت در $850^{\circ}\text{C}$	کوارتز و فلدسپات
۵	پخت در $1000^{\circ}\text{C}$	کوارتز، فلدسپات پیروکسن
۶	کانی‌های رسی خاک خام	ایلیت، کائولینیت و کلریت
۷	نمونه آجر قدیمی	کوارتز، کلسیت، فلدسپات و میکا

### بحث و برداشت

نتایج حاصل از بررسی الگوهای پراش در جدول ۱ آورده شده‌اند. کانیهای موجود در خاک خام را کوارتز، فلدسپات، میکا، کلسیت، و کانیهای رسی تشکیل می‌دهند. در نمونه پخته شده در  $450^{\circ}\text{C}$  تغییر محسوسی مشاهده نمی‌شود. در طیف نمونه پخته شده در  $600^{\circ}\text{C}$  تفاوت اصلی، حذف قله‌های کانیهای رسی است که در مجموع با حذف کلیه آبهای ساختاری همراه است. نمونه پخته شده در  $850^{\circ}\text{C}$  تنها حاوی کوارتز و فلدسپات است. در این دما کلسیت به کلسیم اکسید و کربن دی اکسید تجزیه می‌شود. قله‌های میکا نیز از الگوی طیف حذف شده‌اند. نمونه پخته شده در  $1000^{\circ}\text{C}$  علاوه بر کوارتز و فلدسپات حاوی کانی پیروکسن است که حاصل ترکیب کلسیم اکسید و محصولات تجزیه کانیهای رسی است [۴].

چنان که شکل ۱ نشان می‌دهد در مجموعه کانیهای رسی، قله  $10/06\text{\AA}$  در طیف نمونه اشباع شده با منیزیم کلرید، قله  $10/03\text{\AA}$  در تیمار با اتیلن گلیکول و قله  $10/04\text{\AA}$  در گرمای  $550^{\circ}\text{C}$  بیانگر حضور ایلیت است. پیدایش قله  $14/07\text{\AA}$  و ثابت ماندن آن در  $14/07\text{\AA}$  در تیمار با اتیلن گلیکول و  $14/04\text{\AA}$  در دمای  $550^{\circ}\text{C}$  معرف کلریت است. قله  $7/1\text{\AA}$  در تیمار با منیزیم کلرید و عدم پایداری آن در دمای  $550^{\circ}\text{C}$  به دلیل تخریب ساختار کانی، کائولینیت را نشان می‌دهد.

چنان که قبلاً نیز توضیح داده شد، خاک در حین پخته شدن در دماهای معین،



شکل ۱ پراش نگاشت پرتو ایکس ذرات رس.

MG منیزیم کلرید، EG تیمار با اتیلن گلیکول، K 550 نمونه حرارت داده شده در کوره.

I ایلیت، Ch کلریت، Ka کائولینیت، Q کوارتز

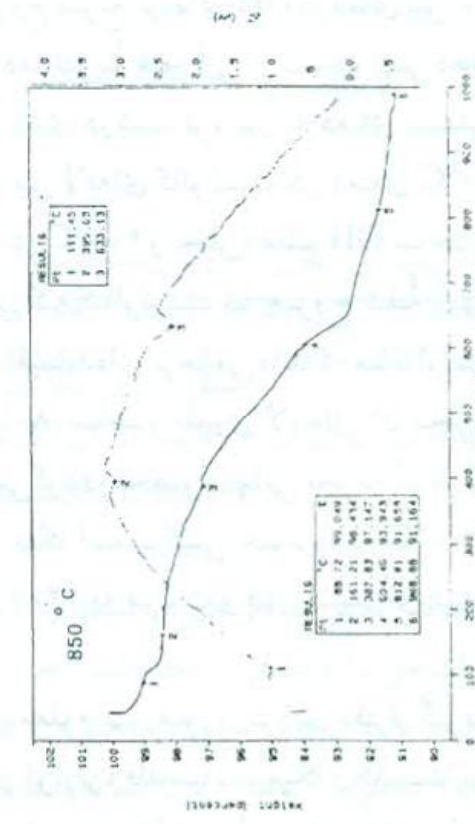
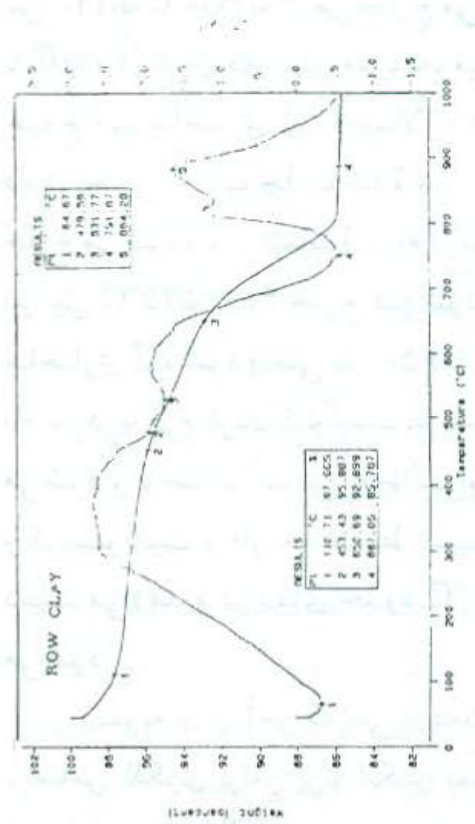
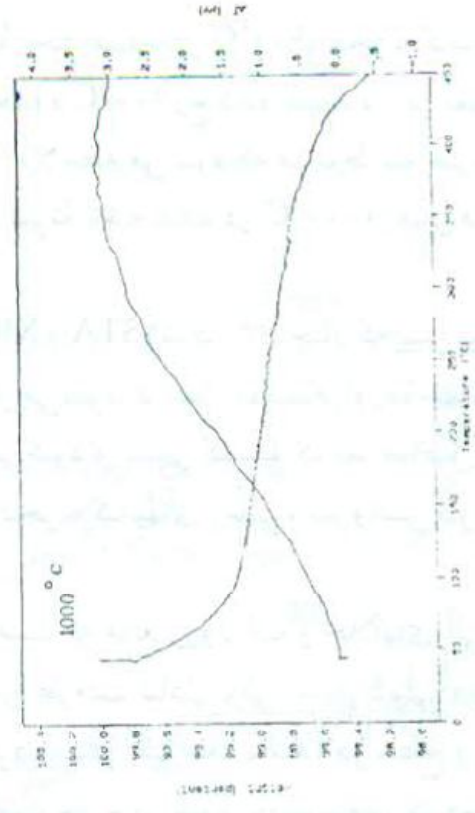
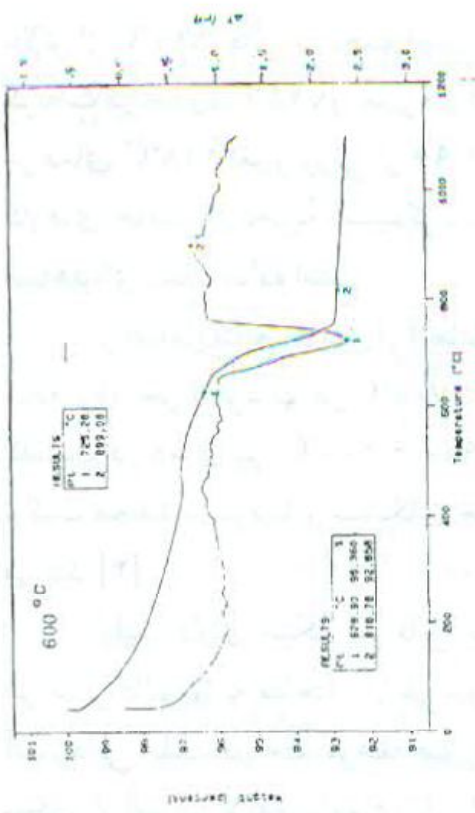
دستخوش تغییرات فیزیکی و شیمیایی مشخصی می شود که فقدان هر یک از این تغییرات می تواند دلیلی بر پخته شدن خاک تا دمایی بالاتر از آن دما باشد. مطابق شکل ۲ در طیف STA خاک کلیه تغییرات یعنی خارج شدن آب نمونه در دمای حدود  $100^{\circ}\text{C}$  (همراه با کاهش وزن نمونه)، سوختن مواد آلی در دمای حدود  $480^{\circ}\text{C}$ ، از دست دادن آب تبلور (در دمای  $650^{\circ}\text{C}$  همراه با کاهش وزن) و تغییر فاز کانیها در دمای

بالتر از  $880^{\circ}\text{C}$ ، قابل مشاهده است. در نمونه پخته شده در  $600^{\circ}\text{C}$ ، تجزیه کلسیم کربنات در حدود  $725^{\circ}\text{C}$  و تغییر فاز کانیها در حدود  $900^{\circ}\text{C}$  رخ داده است. در این نمونه در دمای  $818^{\circ}\text{C}$  تغییر وزنی از ۹۶٪ به ۹۲٪ ملاحظه می شود که مربوط به خروج گازهای حاصل از تجزیه کلسیم کربنات است. نمونه پخته شده در  $1000^{\circ}\text{C}$  تغییر قابل مشاهده ای نشان نداده است.

بر اساس نتایج حاصل از آزمایشات XRD و STA (شکل ۳)، چنان که پیش بینی شده بود، تجزیه کربناتها در  $700^{\circ}\text{C}$  -  $800^{\circ}\text{C}$  آغاز می شود. در طول پخت فرآورده سفالی، کلسیت در دمای بین  $800^{\circ}\text{C}$  -  $900^{\circ}\text{C}$  تجزیه می شود و سپس کلسیم اکسید حاصل در ترکیب مجدد با آلومینا و سیلیکای حاصل از تجزیه کانیهای رسی، پیروکسن تولید می کند [۴].

ایلیت دارای شبکه غیر قابل انبساطی است که مانع ورود آب و حلالهای آلی و نیز سایر کاتیونها به ساختار آن می شود، بنابراین ظرفیت تبادل یونی بسیار پایینی دارد. آب زدایی ایلیت در چند مرحله صورت می گیرد، بیشتر آب جذب شده در سطح و نیز بخشی از آب بین لایه ها تا دمای  $110^{\circ}\text{C}$  به سرعت خارج می شود. باقیمانده نیز در دمای بین  $110^{\circ}\text{C}$  تا  $350^{\circ}\text{C}$  به آرامی خارج می شود. خروج سریع یونهای OH در دمای بین  $350^{\circ}\text{C}$  تا  $600^{\circ}\text{C}$  رخ می دهد. در مقایسه، میکادرین دما تقریباً هیچ آبی از دست نمی دهد و خروج آب ساختاری آن، احتمالاً به دلیل دانه بندی درشت تر، نیاز به دمای بیشتری دارد. بخشی از آب جذب شده سطحی و آب بین لایه ای کائولینیت در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  خارج می شود، اما باقیمانده آن به آرامی و تا دمای  $400^{\circ}\text{C}$  و بخش اعظم OH ساختاری نیز بین  $400^{\circ}\text{C}$  -  $525^{\circ}\text{C}$  خارج می شود. هنگامی که کائولینیت تا خروج کلیه آبهای ساختاری گرم شود (یعنی بین  $650^{\circ}\text{C}$  تا  $800^{\circ}\text{C}$ ) باقیمانده ای برجا می ماند که متاکائولینیت نام دارد. با گرم کردن کائولینیت تا بیش از  $800^{\circ}\text{C}$ ، ساختار بلوری لایه ای آن تخریب می شود و با جذب آب نیز به حالت اولیه باز نمی گردد. محصول نهایی تجزیه آن مولیت و کریستوبالیت و فاز حد واسط اسپینل است. میکا آب ترکیبی خود را در  $800^{\circ}\text{C}$  از دست می دهد و در دمای حدود  $1100^{\circ}\text{C}$  -  $1200^{\circ}\text{C}$  به مولیت و فاز شیشه ای تبدیل می شود.

نمونه ای از آجر قدیمی با دمای پخت نامعلوم نیز مورد بررسی قرار گرفت. براساس الگوی پراش پرتو ایکس نمونه حاوی کوآرتز، فلدسپات، میکا و کلسیت بوده است. آزمایش STA نیز نشان داد که نمونه پخته شده مرحله تجزیه کربناتها را طی نکرده

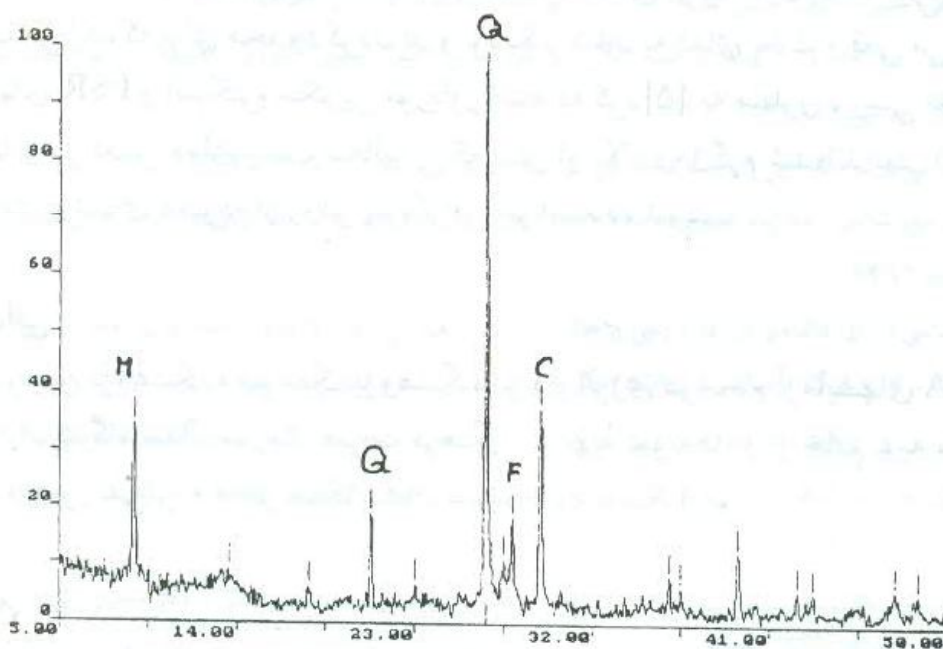
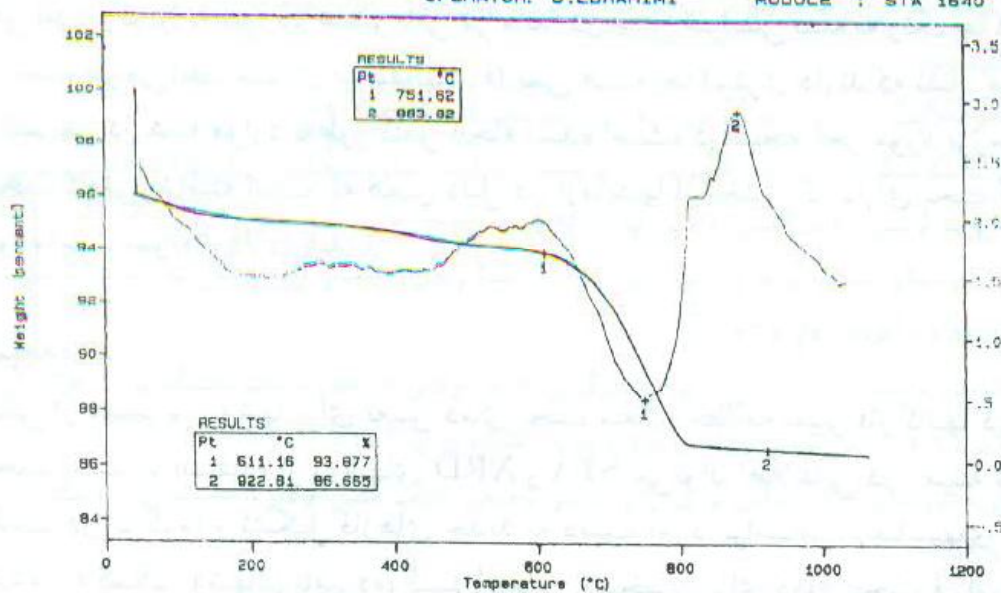


شکل ۲ نمودار های STA در درجه حرارت های مختلف.



STA 1640

SMPL ID : MIRAS-2  
 SIZE : 24.648 MG  
 RUN ID : 10 DEG C/MIN  
 OPERATOR: D.EBRAHIMI  
 DATE RUN: Feb/16/1997  
 TIME RUN: 11:02:00  
 GAS 1 : AIR  
 MODULE : STA 1640



شکل ۳ الف- نتایج STA و ب- نتایج XRD یک نمونه آجر قدیمی.

Q کوارتز، F فلدسپات، C کلسیت، M میکا

است (کمتر از  $85^{\circ}\text{C}$  گرما دیده). از سوی دیگر عدم تغییر گرماگیر در حدود  $600^{\circ}\text{C}$  نشان دهنده از دست دادن آب تبلور است. به طور کلی می توان به این نتیجه رسید که دمای پخت این آجر بین  $600^{\circ}\text{C}$  -  $800^{\circ}\text{C}$  بوده است. مواد آلی موجود در خمیر سفال در دماهای  $200^{\circ}\text{C}$  -  $500^{\circ}\text{C}$  اکسید شده و به صورت  $\text{CO}_2$  خارج می شوند. چنانچه فرآورده

در اتمسفر احیاء کننده گرم شود، در بخشهایی از کوره در غیاب اکسیژن، مواد آلی ذغال می شود و کربن به صورت عنصر باقی می ماند. در چنین شرایطی بدنه به رنگ خاکستری یا سیاه در می آید. بسیاری از سفالهای قدیمی هسته خاکستری دارند که نشان می دهد اکسایش در همه موارد به طور کامل انجام نشده است، در نتیجه آجر مورد بررسی نیز پخت کاملی نداشته است. به همین دلیل در آزمایشها از بخشی که دارای پخت کاملی بوده است نمونه برداری شد.

### نتیجه

یکی از مهمترین روشها برای تعیین دمای پخت سفال، مطالعه تغییر فاز کانیها در طول پخت است. با استفاده از روشهای XRD و STA می توان اطلاعاتی در زمینه تجزیه کانیها در اثر گرما و تشکیل فازهای جدید به دست آورد. براساس آزمایشهای انجام شده، به کمک روشهای نامبرده، گستره دمایی مشخصی برای دمای پخت فرآورده به دست می آید، که برای محدود کردن آن و نزدیکتر شدن به دمای پخت واقعی می توان از روشهای ESR و اسپکتروسکوپی موزباور استفاده کرد [۵]. به منظور بررسی تغییر فاز کانیها و نیز تعیین دمای پخت سفالهایی که بیش از  $1000^{\circ}\text{C}$  گرم شده اند بهتر است به موازات روشهای نامبرده از روش پتروگرافی نیز استفاده شود.

### قدردانی

از مسوولین پژوهشکده سرامیک پژوهشگاه مواد و انرژی در انجام آزمایشهای STA، از همکاران کارگاه سفال سازمان میراث فرهنگی در تهیه نمونه ها، و از خانم پویه سالار و آقای منصور نقی لو به خاطر همکاریشان صمیمانه، سپاسگزاریم.

### مراجع

1. Shepard, A. O. (1976) "Ceramic for the Archaeologist", Washington.
2. Mommsen, H. (1986) "Archaeometrie" Teubner Studien bucher.
- 3 - رمضانپور، چ؛ جلالیان، ا؛ مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران، ۱۳۷۵؛ ۱ و ۲؛ ۵۹.
4. Gould, R.F. (1974) "Archaeological Chemistry III", American Chemistry Society, Washington D.C.
5. Herz N., Garrison, E.G. (1998) "Geological Methods for Archacology" Oxford.