

شناسایی ماهیت شیمیایی لایه‌های خوردگی سطحی در برنزهای باستانی

امید عودباشی

دانشکده مرمت، دانشگاه هنر اصفهان

(دریافت مقاله: ۹۲/۰۷/۲۶ - پذیرش مقاله: ۹۲/۱۱/۰۶)

چکیده

اشیای فلزی باستانی در درازمدت در محیط خاک دستخوش خوردگی شده و سطح آن‌ها با محصولات خوردگی پوشیده می‌شود. ماهیت محصولات و لایه‌های خوردگی شکل گرفته در این اشیاء به شرایط محیط دفن، نوع و خواص فلز/آلیاژ بستگی دارد. در این مقاله به مطالعه لایه‌های خوردگی در تعدادی از اشیای برنزی باستانی متعلق به محوطه سنگتراشان لرستان (هزاره اول ق.م) پرداخته شده است. هدف از این پژوهش، شناسایی ماهیت شیمیایی لایه‌ها و محصولات خوردگی تشکیل شده و تحلیل ریخت‌شناسی خوردگی از نقطه‌نظر لایه‌نگاری محصولات خوردگی است. لایه‌ها و محصولات خوردگی با استفاده از روش‌های آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپی الکترونی روبشی همراه با طیف‌سنجی تفرق اشعه ایکس (SEM-EDS) و میکروسکوپ نوری (OM) مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج لایه‌نگاری بیانگر شکل‌گیری ریخت‌شناسی متشکل از ساختاری سه لایه است. تشکیل این ریخت‌شناسی مرتبط با وقوع پدیده مس‌زدایی و اکسیداسیون داخلی همراه با تشکیل لایه غنی از قلع و نیز تشکیل ترکیبات ثانویه حاوی ایزومرهای کربنات قلیایی مس در سطح نمونه‌ها است. در مجموع، محصولات و ریخت‌شناسی خوردگی موجود در اشیای برنزی نشان‌دهنده ایجاد خوردگی یکنواخت در آنهاست که شباهت‌هایی با خوردگی نوع اول در اشیای برنزی باستانی دارد.

واژه‌های کلیدی: لایه‌نگاری خوردگی، برنزهای باستانی، سنگتراشان، مس‌زدایی، اکسیداسیون داخلی، کربنات‌های قلیایی مس، اکسید قلع IV

Characterization of Chemical Nature of Surface Corrosion Layers in Archaeological Bronzes

Omid Oudbashi

Assistant Professor, Faculty of Conservation, Art University of Isfahan, Iran

(Received 18 October 2013, accepted 26 February 2014)

Abstract

The archaeological metallic artefacts have suffered corrosion in long-term period and their surface covers with various corrosion products. The nature of corrosion compounds and layers occurred in metallic artefacts is strongly related to burial environment conditions and type and characteristics of the metal/alloy. In this paper, the corrosion layers and morphology has studied in some bronze artefacts from Sangtarashan ancient site, Luristan (1st millennium BC). The aim of this research is identification of corrosion layers composition and corrosion morphology by stratigraphy and chemical analysis of corrosion products. For this purpose, bronze samples were selected and analyzed by SEM-EDS, XRD and OM (Optical Microscopy) methods. The results show decuprification and internal oxidation with formation of a tin-rich layer and basic copper carbonate isomers at the surface of samples. This morphology has a three layered structure. This morphology and mechanism of corrosion in ancient bronzes shows the uniform surface or noble patina that observes in buried bronzes and have some similarities to corrosion type I that has been explained in some literature.

Key words: Corrosion Stratigraphy, Archaeological Bronzes, Sangtarashan, Decuprification, Internal Oxidation, Basic Copper Carbonates, Tin (IV) Oxide,

E-mail of corresponding author: o.oudbashi@aui.ac.ir

مقدمه

در سال‌های اخیر مطالعه فرآیند تخریب در اشیای باستانی موضوع بسیاری از پژوهش‌ها در عرصه‌های مختلف علوم بوده است. اشیای فلزی بخش مهمی از بقایای باستان‌شناسی را تشکیل می‌دهند که بیانگر فناوری انسان در طول تاریخ در عرصه متالورژی هستند. حفاظت از اشیای فلزی نیازمند شناخت مکانیزم خوردگی در آنهاست و این مطالعات نقش مهمی در شناخت تغییرات رخ داده در این اشیای دارد [۱].

گروه بزرگی از آثار باستانی و تاریخی، اشیای ساخته شده از مس و آلیاژهای آن هستند. آثار ساخته شده از آلیاژهای مس - به خصوص برنز - را می‌توان یکی از بزرگترین گروه آثار فلزی به دست آمده از حفاری‌های باستان‌شناسی در جهان دانست. استفاده از آلیاژ برنز در فلات ایران به حدود ۵۰۰۰ سال قبل بازمی‌گردد [۲ و ۳].

یکی از محیط‌هایی که اشیای بیشماری را در طول قرن‌ها در خود جای داده و به واسطه حفاری‌های باستان‌شناسی آثار زیادی از آن به دست آمده، خاک است. شاید بتوان گفت که کمتر حفاری باستان‌شناسی‌ای وجود دارد که اشیای فلزی (به خصوص آلیاژهای مس) از آن به دست نیامده باشد. بسیاری از آثار برنزی یافته شده از محیط خاک از نظر خوردگی در شرایط نسبتاً مناسبی به سر می‌برند و تعدادی نیز به شدت خورده شده و یا کاملاً به محصولات خوردگی تبدیل شده‌اند. این امر موجب ایجاد شکل‌های متنوعی از خوردگی در برنزهای تاریخی شده و باعث شده تا مطالعه خوردگی و مکانیزم آن در اشیای برنزی مدفون در خاک موضوعی جالب توجه جهت دانشمندان علوم مختلف و به خصوص مرمتگران آثار تاریخی باشد. خوردگی اشیای برنزی در خاک پدیده‌ها و رویدادهای جالب توجهی را به نمایش می‌گذارد: ممکن است در طول زمان دفن کاملاً تغییر یافته و به محصولات خوردگی تبدیل شوند، با یک لایه خوردگی گسترده و قطور به همراه کانی‌های خاک پوشیده شده و حالتی حجیم‌تر از شکل اولیه به خود بگیرند در حالی که مقدار قابل توجهی از

فلز آن‌ها باقی مانده است یا اینکه با لایه نازک، براق و زیبایی از پاتین پوشیده شوند. این تفاوت‌ها تا حد زیادی به محیط قرارگیری و خوردگی آن بستگی دارد [۴-۷]. شدت و دامنه خوردگی در بسیاری از برنزهای مدفون در خاک محدوده‌ای بین لایه نازکی از محصولات و خوردگی کامل است. معمولاً ترکیبات مس I (مانند کوپریت (Cu_2O) ، ناتوکیت (CuCl)) در سطح فلز تشکیل شده و محصولات مس II (مانند مالاکیت $(\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2)$ یا آتاکامیت $(\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl})$) بر روی آن‌ها به وجود می‌آیند. ترکیب شیمیایی محصولات مس II بستگی به آنیون‌های محیط خاک و غلظت آن‌ها دارد [۴، ۵ و ۸].

در بسیاری از اشیای برنزی باستانی لایه‌ای نازک و براق از محصولات تغییر طولانی مدت دیده می‌شود که با لایه‌ای از محصولات پودری شکل به رنگ‌های سبز تا آبی پوشیده شده‌اند. این لایه‌نگاری که در ادبیات حفاظت و مرمت آثار باستانی به پاتین نوبل^۱ معروف است معمولاً در اشیایی قابل مشاهده است که از محیط خاک با خوردگی کم به دست آمده‌اند [۹-۱۱].

هدف از این مقاله مطالعه و لایه‌نگاری پاتین نوبل موجود در تعدادی از اشیای برنزی مدفون در درازمدت در محیط خاک است که به تازگی از حفاری‌های باستان‌شناسی یکی از محوطه‌های باستانی غرب ایران به دست آمده‌اند. سپس بر اساس نتایج مطالعات آزمایشگاهی بر روی نمونه‌های ذکر شده و مطابقت نتایج با دیگر پژوهش‌های انجام شده بر روی ساختار لایه‌های خوردگی در برنزهای باستانی، به شناخت مکانیزم شکل‌گیری لایه‌ها و ریخت‌شناسی خوردگی در برنزهای مورد مطالعه پرداخته شده است.

مواد و روش‌ها

به منظور مطالعه لایه‌های خوردگی سطحی در اشیای برنزی قرارگرفته در خاک، ۲۲ نمونه ظروف برنزی به دست آمده از حفاری‌های باستان‌شناسی محوطه

^۱ Noble Patina

برای مطالعات آزمایشگاهی و شناسایی ترکیب و توالی لایه‌ها و ریزساختار خوردگی از روش‌های آنالیز دستگامی و میکروسکوپی استفاده شد. به این منظور از هر ظرف یک قطعه به عنوان نمونه انتخاب شده و از بخشی از هر نمونه مقطع صیقلی تهیه شد.

سنگتراشان لرستان مورد مطالعه قرار گرفتند. محوطه سنگتراشان از نقطه نظر باستان‌شناسی متعلق به عصر آهن بوده و بر اساس شواهد موجود تاریخ آن به عصر آهن II (حدود ۱۰۰۰ تا ۸۰۰ ق.م) بازمی‌گردد [۱۲ و ۱۳]. نمونه‌ها شامل ظروف شکسته و خردشده در زمان دفن هستند (شکل ۱).



شکل ۱. ۲۲ نمونه ظرف فلزی انتخاب شده از محوطه سنگتراشان لرستان.

وضعیت سطحی و ظاهری نمونه‌ها با استریو میکروسکوپ مدل ZSM-1001-3E ساخت شرکت صنایع اپتیک ایران و ریزساختار و لایه‌های خوردگی با میکروسکوپ نوری پلاریزان مدل BK-POL/BK-POLR ساخت شرکت Alltion کشور چین مورد مطالعه قرار گرفت. آنالیز شیمیایی لایه‌ها با روش میکروسکوپی الکترونی روبشی همراه با طیف‌سنجی تفرق اشعه ایکس (SEM-EDS) و با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA II TESCAN ساخت کشور جمهوری چک مجهز به سیستم آنالیز عنصری مدل Rontec Quantax/QX2 ساخت کشور آلمان و در مرکز پژوهش متالورژی رازی انجام شد. برای شناسایی فازهای تشکیل‌دهنده محصولات خوردگی از آنالیز کیفی پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. آنالیز نمونه‌های پودر با استفاده از دستگاه XRD مدل D8 ADVANCE، دارای لامپ $CuK\alpha$ با طول موج 1.54 \AA ، ساخت شرکت Bruker axs آلمان در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان انجام شد.

نتایج و بحث

مطالعات میکروسکوپی و لایه‌نگاری

به منظور شناسایی ویژگی‌های سطحی نمونه‌ها، سطح ظروف برنزی با استفاده از استریو میکروسکوپ و در بزرگنمایی‌های نسبتاً بالا مورد مطالعه قرار گرفت. سطح نمونه‌ها را لایه‌ای از محصولات خوردگی نسبتاً صاف و یکنواخت پوشانیده است. این لایه متراکم و صاف به رنگ سبز روشن، سبز تیره و سبز-خاکستری دیده می‌شود. در تعدادی از نمونه‌ها در بعضی نواحی بر روی سطح لایه خوردگی یکنواخت و صاف با توده‌ای از محصولات خوردگی پودری به رنگ سبز-آبی و آبی روشن مخلوط با خاک پوشانیده شده است. در حقیقت، می‌توان بیان نمود که لایه خوردگی تشکیل شده در سطح نمونه‌ها شامل دو لایه مجزا شامل محصولات خوردگی سبز-آبی پودری همراه با مقداری خاک و لایه صاف و یکنواخت سبز و

خاکستری است. در سطح نمونه‌ها و در ساختار محصولات خوردگی و لایه صاف ترک یا شکاف منتج از فرآیندهای خوردگی دیده نمی‌شود. در مجموع، نمونه‌ها را از نقطه‌نظر ویژگی‌های سطحی می‌توان به دو دسته تقسیم نمود:

۱. نمونه‌هایی که دارای سطحی یکنواخت و صاف است (شکل ۲-الف).

۲. نمونه‌هایی که روی سطح یکنواخت آن‌ها لایه‌ای نازک یا نسبتاً ضخیم از محصولات خوردگی پودری شکل و غیرمنسجم سبز و آبی دیده می‌شود (شکل ۲-ب).

لایه‌نگاری محصولات خوردگی در نمونه‌ها نشان‌دهنده وجود ساختار خوردگی مشخص حاوی دو لایه درونی و یک لایه بیرونی است. در درون ساختار فلز لایه خوردگی به رنگ سبز و سبز-خاکستری (در زمینه تاریک) دیده می‌شود که کل سطح فلز را پوشانده است. این لایه در نمونه‌های مختلف ضخامت متفاوتی دارد و حتی در یک نمونه نیز ضخامت آن کاملاً در همه جا یکسان نیست. با این حال این لایه بخش بزرگی از ساختار خوردگی درونی را به خود اختصاص داده است. در فصل مشترک این لایه و آلیاژ نفوذهایی از لایه به درون آلیاژ به شکل رشته‌ها با خطوط باریک تیره در درون ساختار فلزی دیده می‌شود. این لایه ساختار ریخت‌واره‌ای آلیاژ را حفظ کرده که در بعضی نمونه‌ها به خوبی قابل مشاهده است. در بعضی نواحی نمونه‌ها ترک‌هایی مشاهده می‌شود که موجب شده تا این لایه تا درون ساختار آلیاژ ادامه پیدا کند.

در بخش‌هایی از نمونه‌های مختلف بین لایه اول و آلیاژ، ساختار خوردگی دیگری دیده می‌شود که در زمینه روشن میکروسکوپ نسبت به لایه اول روشن‌تر به نظر می‌آید. این ساختار که بیشتر به صورت جزایر پراکنده‌ای در درون ساختار آلیاژ و در زیر لایه اول قابل مشاهده است، در زمینه تاریک به رنگ قرمز روشن تا تیره و حتی قهوه‌ای دیده می‌شود. در بعضی نواحی این ساختار خوردگی تنها در مرز دانه‌ها یا در ترک‌های امتداد یافته در عمق نمونه

- لایه بیرونی حاوی محصولات خوردگی غیرمنسجم و پودری همراه با مقداری خاک (لایه C).
- لایه سطحی منسجم و یکنواخت به رنگ سبز-خاکستری که کل سطح نمونه‌ها را پوشانده است (لایه A).
- لایه موجود در فصل مشترک آلیاژ و لایه A که به شکل خوردگی‌های موضعی و بین‌دانه‌ای دیده می‌شود (لایه B).

آنالیز شیمیایی (SEM-EDS)

برای شناسایی ترکیب شیمیایی لایه‌های خوردگی مشاهده شده در مقطع عرضی نمونه‌ها، لایه‌های خوردگی موجود در هر نمونه با استفاده از روش SEM-EDS مورد آنالیز قرار گرفتند. نتایج آنالیز بر اساس درصد وزنی (wt%) در جدول ۱ ارائه شده است. بر این اساس بر روی لایه اول داخلی (لایه A) و لایه دوم داخلی (لایه B) هر ۲۲ نمونه و لایه خارجی (لایه C) ۱۵ نمونه آنالیز EDS انجام شد.

تشکیل شده است. این ساختار را می‌توان در بعضی نمونه‌ها به‌عنوان لایه مورد توجه قرار داد. از سوی دیگر، در بسیاری از نمونه‌ها، بر روی سطح اصلی شیء و بیرون از ساختار فلزی، لایه‌ای دیده می‌شود که مانند لایه‌های درونی فشرده نیست و در زمینه تاریک به رنگ سبز روشن و آبی قابل مشاهده است. در بعضی موارد این لایه با مقادیر قابل توجه خاک ادغام شده است. هیچ نشانی از ساختار ریخت‌واره‌ای فلزی در این لایه دیده نمی‌شود. این لایه در حقیقت همان محصولات خوردگی پودری تشکیل شده بر روی سطح هستند که با میکروسکوپ استریو نیز مشاهده شدند. نکته جالب توجه این است که سه لایه ذکر شده در همه نمونه‌ها و نیز در همه نواحی یک نمونه دیده نمی‌شوند بلکه تعداد کمی از نمونه‌ها تنها لایه اول درونی را با مقداری فاز بین دانه‌ای در فصل مشترک آلیاژ/خوردگی دارند، بعضی نمونه‌ها دو لایه درونی را داشته و در بسیاری از نمونه‌ها لایه بیرونی هم قابل مشاهده است. بر این اساس، سه لایه مشخص خوردگی در مقطع عرضی نمونه‌ها قابل مشاهده است (شکل ۳):



شکل ۲. الف- سطح نمونه شماره ST.10-10 که نشان‌دهنده سطح یکنواخت و منسجم تشکیل شده در خوردگی است. ب- سطح نمونه شماره ST.14-10 که نشان‌دهنده لایه‌های محصولات خوردگی پودری تشکیل شده روی سطح است

قلع در ترکیب آن است. نسبت Cu/Sn در ترکیب این لایه بین ۲/۵۴ تا ۱۳/۷۰ متغیر است که محدوده وسیعی را دربر می‌گیرد. با این حال در مجموع این نسبت در مقایسه با لایه A بسیار بیشتر است. عناصر آلیاژی مانند سرب، آرسنیک، آهن، گوگرد و فسفر به مقدار کم و تقریباً مشابه با ترکیب آلیاژ، در ترکیب این لایه دیده می‌شوند. کلر در بعضی نمونه‌ها تا بیش از یک درصد نیز اندازه‌گیری شده است. مقدار کم عناصری مانند Si ، Mg و Ca شاید از محیط خاک وارد ترکیب لایه شده‌اند. به نظر می‌رسد که این ترکیب این لایه اکسید مس و در بعضی نمونه‌ها همراه با مقدار کمی اکسید قلع باشد. دیگر عناصر شامل عناصر موجود در ترکیب آلیاژ همراه با عناصر خاک هستند.

ترکیب لایه C متعلق به ۱۵ نمونه نشان می‌دهد که این لایه متشکل از مقدار کمی مس همراه با اکسیژن، کربن و عناصر مختلف خاک است. میزان مس در آنالیزهای مختلف بسیار متفاوت است و از ۰/۰۴ تا ۲۶/۹ متغیر است. وجود اکسیژن در همه نمونه‌ها همراه با مقدار زیاد کربن در بعضی از آن‌ها در کنار مس می‌تواند به دلیل وجود ترکیبات اکسیدی و کربناتی مس در کنار ترکیبات مختلف خاک باشد. در بعضی نمونه‌ها مقدار کمی قلع نیز در ترکیب لایه شناسایی شده است. وجود قلع در لایه بیرونی خوردگی بیانگر انحلال جزئی و مهاجرت آن به لایه خارجی ساختار خوردگی در نمونه‌ها است. درصد عناصر خاک مانند Al ، Mg ، K ، Ca و Fe نیز در آنالیزها متفاوت است، با این حال این عناصر بخش مهمی از ترکیب لایه C را شامل می‌شوند. تنها در دو نمونه کمتر از یک درصد سیلیسیوم شناسایی شده است. عناصر دیگر مانند S ، P ، Na ، Ti در تعداد کمی از نمونه‌ها شناسایی شده‌اند. کلر نیز در حد ذره در سه نمونه شناسایی شده است. این عناصر بسیار مشابه با عناصر موجود در نمونه‌های خاک آزمایش شده در محوطه سنگتراشان هستند. در مجموع ترکیب این لایه شامل محصولات خوردگی مس همراه با ترکیبات خاک است.

نتایج آنالیز SEM-EDS بر روی زمینه فلزی نمونه‌ها پیش از این انجام شده و نشان‌دهنده این است که نمونه‌ها از آلیاژ دو جزئی مس و قلع (برنز قلعی) با میزان مس بین ۸۳/۸۱ تا ۹۱/۶۹ و قلع بین ۵/۰۵ تا ۱۳/۳۶ درصد ساخته شده‌اند. میزان عناصر دیگر موجود در ترکیب کمتر از ۱ درصد بوده و می‌تواند به عنوان ناخالصی مورد توجه قرار گیرد. تنها در تعداد کمی از نمونه‌ها مقدار عنصری مانند روی و سرب بیش از ۱ درصد شناسایی شده است که می‌تواند به دلیل انجام آنالیز در محدوده‌ای کوچک از سطح نمونه و تمرکز این عناصر به صورت موضعی باشد [۱۳].

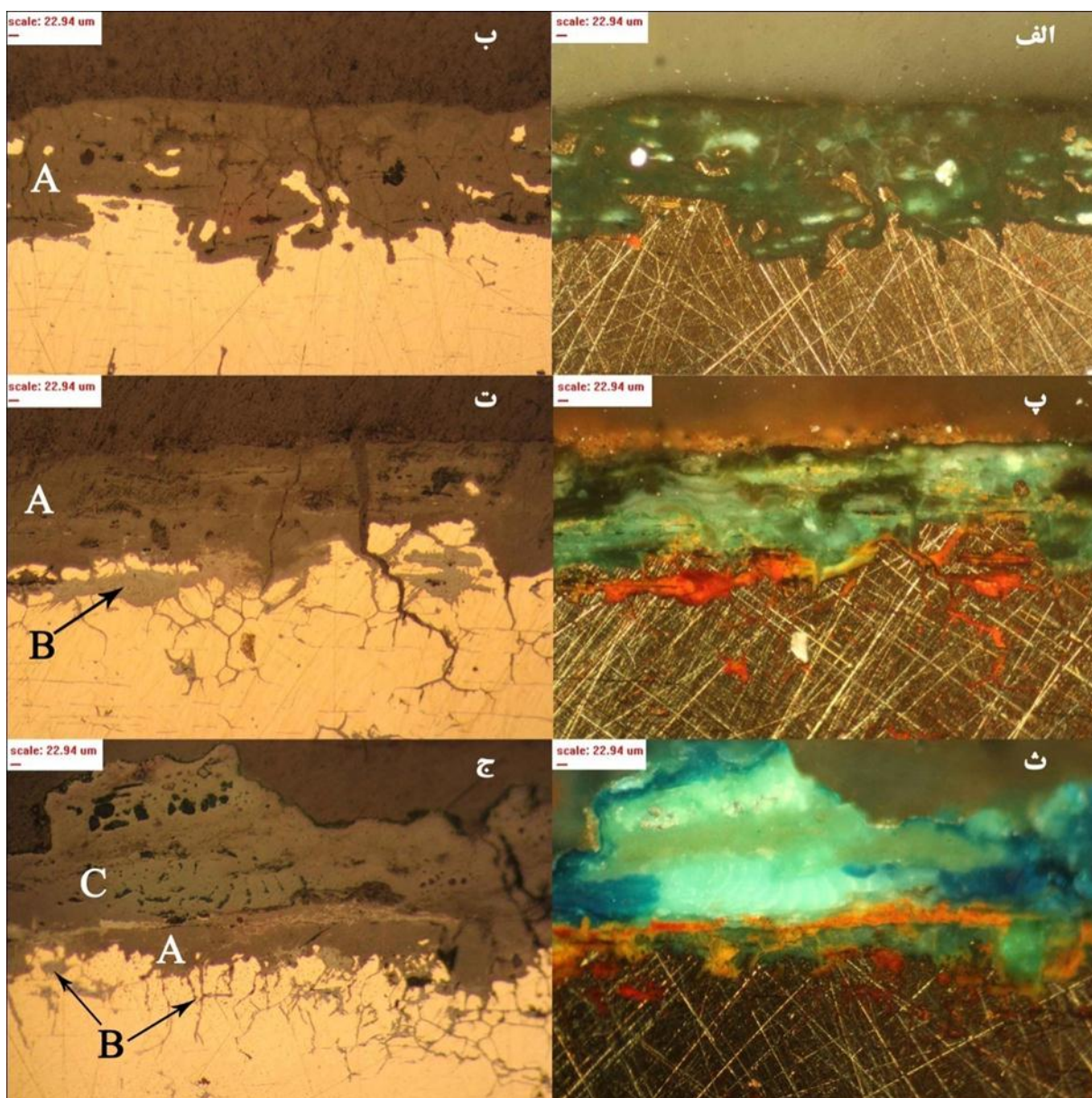
آنالیز لایه‌های خوردگی مشاهده شده در نمونه‌های محوطه سنگتراشان نشان داد که تفاوت اصلی در ترکیب لایه A نسبت به ترکیب آلیاژ در میزان قلع و مس است. نتایج بیانگر این مطلب است که مس و قلع نقش اصلی را در ترکیب این لایه ایفا می‌کنند. میزان قلع در لایه A نسبت به آلیاژ به طور چشمگیری افزایش یافته است و برخلاف آن میزان مس کاهش قابل توجهی دارد. از سوی دیگر، در آنالیز این لایه در نمونه‌های مختلف میزان نسبتاً بالای اکسیژن شناسایی شده است. دیگر عناصر شناسایی شده در این لایه شامل عناصر آلیاژ مانند سرب، روی، آرسنیک، نیکل، آنتی‌مون و نقره و همچنین عناصر خاک مانند سیلیسیوم، منیزیم، کلسیم و آهن هستند. کلر به مقدار کم در آنالیز بعضی نمونه‌ها شناسایی شده است. نسبت Cu/Sn در این لایه A بین ۰/۲۶ تا ۴/۹۵ متغیر است در حالی که در ترکیب آلیاژ این نسبت بین ۶/۳۵ تا ۱۸ است. این امر نشان می‌دهد که بخش بزرگی از مس از ساختار این لایه خارج شده است. نکته جالب توجه این است که در نمونه ST.15-10 که بالاترین نسبت مس به قلع را در آلیاژ دارد (یعنی ۱۸)، نسبت مس به قلع در لایه A نیز در بالاترین حد یعنی ۴/۹۵ است.

نتایج آنالیز EDS لایه B نشان می‌دهد که عناصر اصلی تشکیل دهنده این لایه مس، قلع و اکسیژن هستند. تفاوت اصلی در ترکیب این لایه نسبت به لایه A، نسبت مس به

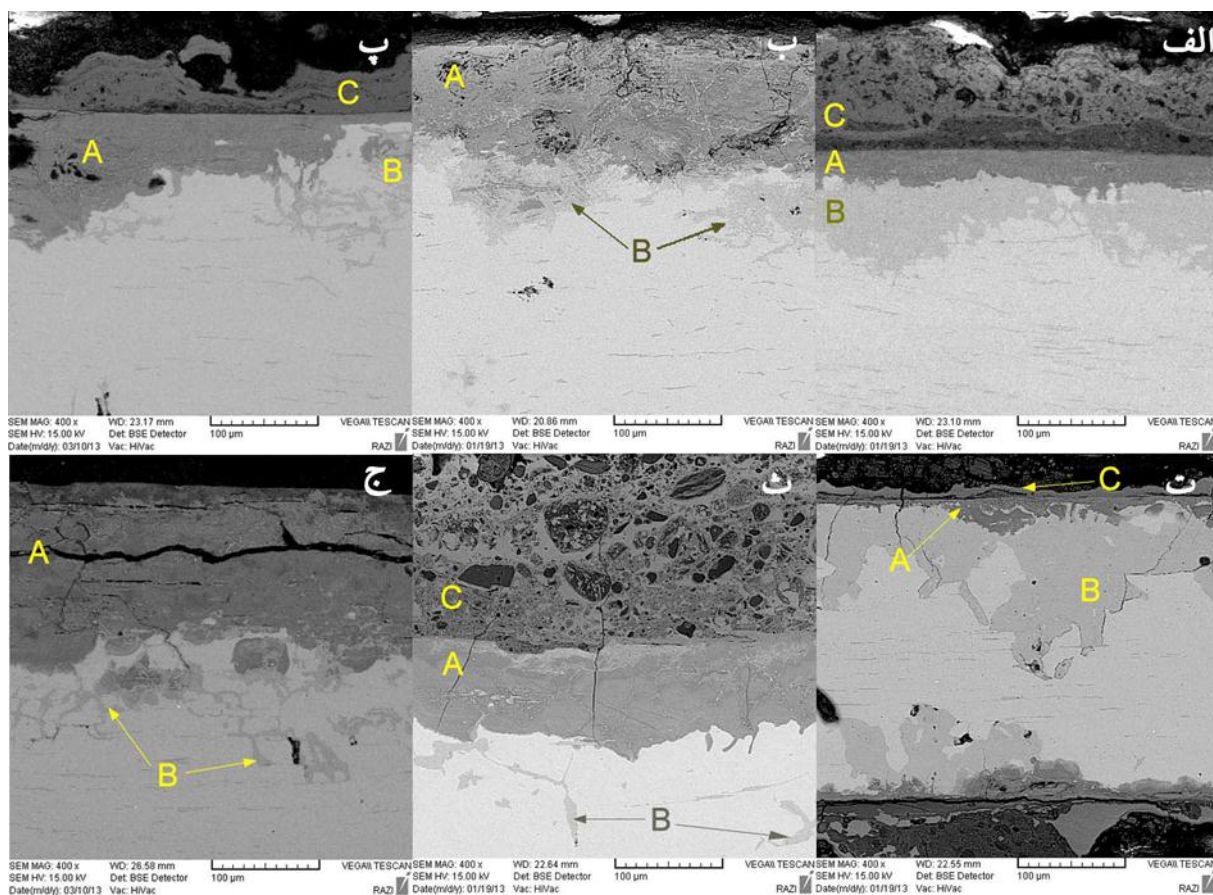
شناسایی محصولات خوردگی

برای شناسایی ترکیب محصولات خوردگی، از محصولات بیرونی و داخلی ۱۵ نمونه پودر تهیه شده و مورد آنالیز XRD قرار گرفتند. نتایج آنالیز در جدول ۲ ارائه شده است. ترکیبات این گروه به دو دسته ترکیبات مس و کانی‌های خاک قابل تقسیم هستند. کوپریت به‌عنوان یکی

از محصولات خوردگی در تمامی نمونه‌ها (به جز یک نمونه) شناسایی شده است. مالاکیت نیز مانند کوپریت در تمامی نمونه‌ها شناسایی شده است. آزوریت (فرمول شیمیایی: $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ یا $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) نیز در ده نمونه مشخص شده است.



شکل ۳. تصویر میکروسکوپی نوری مقطع صیقلی نمونه‌ها: الف) نمونه شماره ST.21-10 در زمینه تاریک که بیانگر ساختار یک لایه‌ای خوردگی درونی است، ب) همان تصویر در زمینه روشن، پ) نمونه ST.13-10 در زمینه تاریک بیانگر ساختار دو لایه‌ای درونی، ت) همان تصویر در زمینه روشن، ث) نمونه ST.07-10، بیانگر وجود لایه بیرونی حاوی محصولات خوردگی پودری و غیریکنواخت بر روی ساختار دو لایه‌ای داخلی.



شکل ۴. تصویر SEM-BSE از نمونه‌های سنگتراشان و لایه‌های آنالیز شده، الف) نمونه ST.02-10، ب) نمونه ST.05-10، پ) نمونه ST.14-10، ت) نمونه ST.15-10، ث) نمونه ST.17-10، ج) نمونه ST.19-10، لایه تیره A در زیر سطح اصلی مشخص است. لایه B به صورت رندهای بین‌دانه‌ای و درون‌دانه‌ای در زیر لایه A دیده می‌شود. لایه C بر روی سطح اصلی قرار گرفته، ساختاری متخلخل دارد و ذرات خاک به خوبی در آن مشخص هستند.

لایه‌نگاری خوردگی

مشاهدات سطحی بر روی نمونه‌های مورد مطالعه محوطه سنگتراشان بیانگر این مطلب بود که سطح نمونه‌ها حاوی پاتین صاف و یکدست با رنگ‌هایی مانند خاکستری تیره، سبز-خاکستری است که در بعضی نمونه‌ها با لایه‌ای از محصولات خوردگی سبز و آبی مخلوط با خاک پوشیده شده است. مطالعه مقطع عرضی نمونه‌ها نشان داد که این لایه یکدست و صاف در حقیقت ساختاری دو لایه‌ای دارد که لایه A یا رویی به شکلی نسبتاً یکنواخت و با ضخامتی تقریباً یکسان در داخل ساختار آلیاژ اصلی شکل گرفته و سطح کل قطعه فلزی را پوشانده است. این لایه دارای ضخامتی نسبتاً متفاوت در نمونه‌های مختلف است.

این ترکیب که ایزومر دیگر مالاکیت است نسبت به آن به ندرت به‌عنوان محصول خوردگی در برنزه‌های باستانی دیده می‌شود. فاز دیگر موجود در محصولات خوردگی ۳ نمونه ترکیب بین‌فلزی مس-قلع $Cu_{40.5}Sn_{11}$ است که شاید از بقایای فلزی موجود در خوردگی داخلی نمونه‌ها است. دیگر فازهای شناسایی شده یعنی کوارتز، آلبیت، مسکوویت و کلینوکلر، از کانی‌های شاخص موجود در خاک هستند. نتیجه آنالیز نمونه ST.21-10 نشان می‌دهد که تنها کوارتز و کلینوکلر شناسایی شده است در صورتی که نمونه پودر تهیه‌شده شامل لایه‌های خوردگی داخلی همراه با مقدار کمی خاک بوده است.

جدول ۲. نتایج آنالیز XRD بر روی محصولات خوردگی ۱۰ نمونه.

کلینوکلر	مسکوویت	کوارتز	آلبیت	مس-قلع	آزوریت	مالاکیت	کوپریت	کانی فرمول
(Mg,Al,Fe) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂	SiO ₂	NaAlSi ₃ O ₈	Cu _{40.5} Sn ₁₁	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂	Cu ₂ O	ST.01-10
■	■	■	-	-	■	■	■	ST.02-10
■	■	■	■	-	■	■	■	ST.03-10
-	-	■	-	■	-	■	■	ST.06-10
-	-	■	-	■	-	■	■	ST.07-10
■	■	■	-	-	■	■	■	ST.08-10
-	-	■	-	■	-	■	■	ST.11-10
■	-	■	■	-	■	■	■	ST.12-10
-	-	■	■	-	■	■	■	ST.14-10
■	-	■	■	-	■	■	■	ST.17-10
-	-	■	■	-	■	■	■	ST.18-10
■	-	■	■	-	■	■	■	ST.19-10
■	-	■	-	-	-	■	■	ST.20-10
-	-	■	■	-	■	■	■	ST.21-10
■	-	■	-	-	-	-	-	ST.22-11
-	-	■	-	-	■	■	■	

در بعضی از نمونه‌ها در زیر این لایه، لایه‌ای با ضخامت‌ها و شکل‌های مختلف و به رنگ نارنجی تا قرمز دیده می‌شود که بیشتر مرز بین دانه‌ها را دربر گرفته است (لایه B). البته در بعضی نمونه‌ها ضخامت این لایه نیز چشمگیر است. از سوی دیگر، همانطور که ذکر شد، سطح بیرونی بعضی نمونه‌ها نیز با لایه‌ای از محصولات خوردگی سبز و آبی رنگ پوشیده شده است (لایه C).

نتایج آنالیز SEM-EDS بر روی دو لایه داخلی خوردگی نمونه‌های برنزی (A و B) نشان دهنده وجود میزان بالای قلع نسبت به آلیاژ برنز تشکیل دهنده ترکیب نمونه‌ها و کاهش چشمگیر میزان مس نسبت به آلیاژ است. نسبت میزان قلع در لایه A به آلیاژ (Sn_A/Sn_M) در نمونه‌ها بین ۲/۱۷ تا ۴/۹۲ متغیر است. از سوی دیگر نسبت میزان مس در لایه A نسبت به آلیاژ (Cu_A/Cu_M) نیز بین ۰/۱۳ تا ۰/۶۱ در نوسان است. این امر بیان می‌کند که مقدار قلع نسبت به آلیاژ بطرز قابل توجهی افزایش یافته درحالی‌که میزان مس تا حد زیادی نسبت به آلیاژ کم شده است.

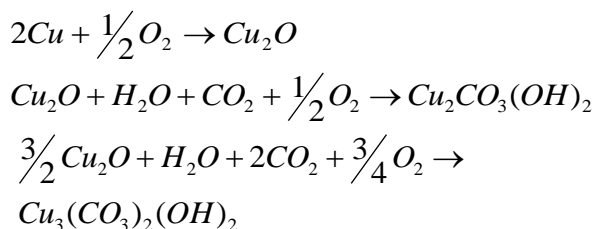
نتایج آنالیز XRD نشان داد که محصولات خوردگی شناسایی شده در نمونه‌های محوطه سنگتراشان شامل: کوپریت، مالاکیت و آزوریت هستند. کوپریت معمول‌ترین محصول خوردگی مس در محیط‌های مختلف به خصوص خاک است. مالاکیت و آزوریت از گروه کربنات‌های قلیایی مس هستند و به‌عنوان محصولات خوردگی در اشیای مختلف ساخته شده از آلیاژهای مس دیده شده‌اند. مالاکیت یکی از معمول‌ترین محصولات خوردگی در اشیای برنزی دفن شده در خاک است. مالاکیت معمولاً بر روی سطح کوپریت شکل گرفته بر روی آثار ساخته شده از آلیاژهای مس تشکیل می‌شود [۴ و ۸]. آزوریت نیز به‌عنوان محصول خوردگی در بعضی از اشیای برنزی و

در بعضی از نمونه‌ها در زیر این لایه، لایه‌ای با ضخامت‌ها و شکل‌های مختلف و به رنگ نارنجی تا قرمز دیده می‌شود که بیشتر مرز بین دانه‌ها را دربر گرفته است (لایه B). البته در بعضی نمونه‌ها ضخامت این لایه نیز چشمگیر است. از سوی دیگر، همانطور که ذکر شد، سطح بیرونی بعضی نمونه‌ها نیز با لایه‌ای از محصولات خوردگی سبز و آبی رنگ پوشیده شده است (لایه C).

نتایج آنالیز SEM-EDS بر روی دو لایه داخلی خوردگی نمونه‌های برنزی (A و B) نشان دهنده وجود میزان بالای قلع نسبت به آلیاژ برنز تشکیل دهنده ترکیب نمونه‌ها و کاهش چشمگیر میزان مس نسبت به آلیاژ است. نسبت میزان قلع در لایه A به آلیاژ (Sn_A/Sn_M) در نمونه‌ها بین ۲/۱۷ تا ۴/۹۲ متغیر است. از سوی دیگر نسبت میزان مس در لایه A نسبت به آلیاژ (Cu_A/Cu_M) نیز بین ۰/۱۳ تا ۰/۶۱ در نوسان است. این امر بیان می‌کند که مقدار قلع نسبت به آلیاژ بطرز قابل توجهی افزایش یافته درحالی‌که میزان مس تا حد زیادی نسبت به آلیاژ کم شده است.

تفاوت در ترکیب لایه‌های خوردگی موجود در سطح برنزهای باستانی را می‌توان بر اساس تفاوت در میزان مس و قلع شرح داد. بر این اساس، تغییرات میزان مس و قلع موجود در لایه‌ها بر پایه نسبت مس به قلع در لایه‌های خوردگی قابل تفسیر است. شکل ۵ تغییرات نسبت قلع به

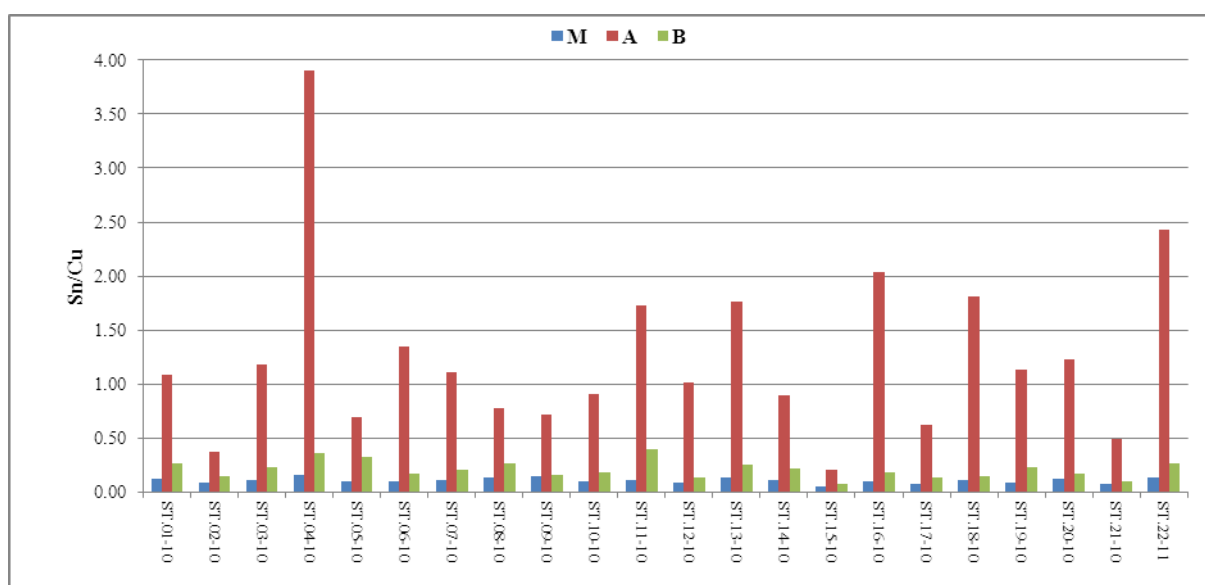
بستگی به شرایط محیط خاک دارد. معادله‌های زیر نشان‌دهنده نحوه تشکیل مالاکیت و آزوریت در محیط‌های مختلف است [۱۵]:



آزوریت در محلول‌های خنثی یا اسیدی ضعیف حاوی میزان بالای آنیون بی‌کربنات (HCO_3^-) تشکیل می‌شود. در حقیقت وجود آزوریت بیانگر این مطلب است که فعالیت‌های کربناتی در محیط دفن بالا بوده است که می‌تواند به دلیل فرآیند انحلال و یا تحت تاثیر تجزیه بیولوژیک افزایش یافته باشد. این کانی در آب و در جایی که میزان کربنات به وسیله تعادل با هوا کنترل می‌شود، نسبت به مالاکیت ناپایدارتر است [۱۷].

مسی قرار گرفته در محیط خاک مشاهده شده است. با این حال مشاهده آن در ترکیب خوردگی آثار برنزی نسبت به مالاکیت بسیار نادر است [۴]. این دو ترکیب به‌عنوان محصول خوردگی زمانی که مس در تماس با آب خاک یا آب ایجاد شده به وسیله تراکم سطحی حاوی دی‌اکسید کربن باشد، تشکیل می‌شوند. آزوریت ناپایدارتر از مالاکیت است و ممکن است در حضور رطوبت بیشتر و کاهش CO_2 به مالاکیت تبدیل شود. در حقیقت تشکیل مالاکیت بیشتر به حضور رطوبت زیاد و تشکیل آزوریت در شرایط خشک رخ می‌دهد [۸، ۱۴ و ۱۵]. تشکیل کربنات‌های قلیایی مس را می‌توان به این شکل توصیف نمود: ابتدا واکنش اکسیداسیون مس در محیط خاک موجب تشکیل لایه اکسید مس (کوپریت) می‌شود. در حضور آب و دی‌اکسید کربن، کوپریت در حین اکسیداسیون تبدیل به کربنات قلیایی مس (مالاکیت یا آزوریت) می‌گردد. اگر محیط (محلول خاک) از نظر یون کربنات با جو در تعادل باشد، مالاکیت تشکیل می‌شود.

امکان تبدیل مستقیم کوپریت به مالاکیت (یا آزوریت) وجود دارد [۱۶]. تشکیل یکی از دو کربنات قلیایی مس



شکل ۵. منحنی نسبت Sn/Cu در ترکیب آلیاژ (M)، لایه خوردگی داخلی سطحی (A) و لایه خوردگی داخلی درونی (B) در ۲۲ نمونه برنزی محوطه سنگتراشان.

آزوریت نیز بیشتر است. از سوی دیگر تشکیل آزوریت در pH پایین تر رخ می‌دهد. درعین حال، ترکیب اصلی در خوردگی اشیای آلیاژ مس در غلظت کم دی‌اکسید کربن مالاکیت است. با این حال احتمال تشکیل آزوریت در غلظت بالای دی‌اکسید کربن در pH اسیدی ضعیف تا قلیایی ضعیف (مانند محیط خاک محوطه سنگتراشان) وجود دارد.

نکته جالب توجه عدم شناسایی ترکیبات قلع در محصولات خوردگی با وجود میزان بالای قلع به خصوص در لایه A است. ترکیبات قلع در هر دو لایه شاید اکسیدهای قلع هیدراته آمورف هستند. اکسید قلع (IV) از لحاظ ترمودینامیکی در دامنه بزرگی از pH و درجات پتانسیل پایدار است [۹، ۱۱].

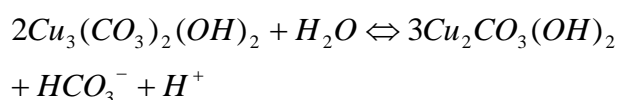
بر این اساس، ساختار و لایه‌های خوردگی تشکیل شده در نمونه‌های محوطه سنگتراشان را می‌توان به این صورت از بیرون به داخل با ساختاری با حداکثر سه لایه توصیف نمود:

در حقیقت وجود آزوریت بیانگر این مطلب است که شیء برنزی در حضور افزایش فعالیت آنیون بی‌کربنات و در محیطی با pH پایین تر قرار داشته است [۱۸].

محلول موجود در خاک می‌تواند تحت شرایطی غنی از آنیون بی‌کربنات شود که به دلیل غلظت قابل ملاحظه بی‌کربنات کلسیم ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) در آن است. در حقیقت وجود کلسیت در محیط خاک می‌تواند موجب تشکیل بی‌کربنات کلسیم گردد [۱۹، ۲۰]:

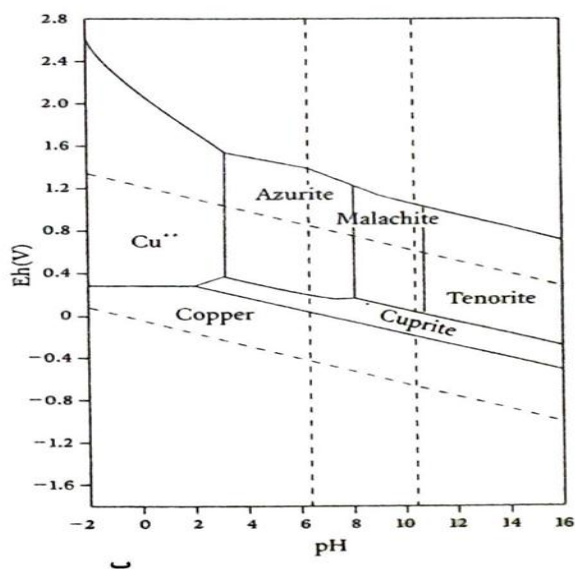
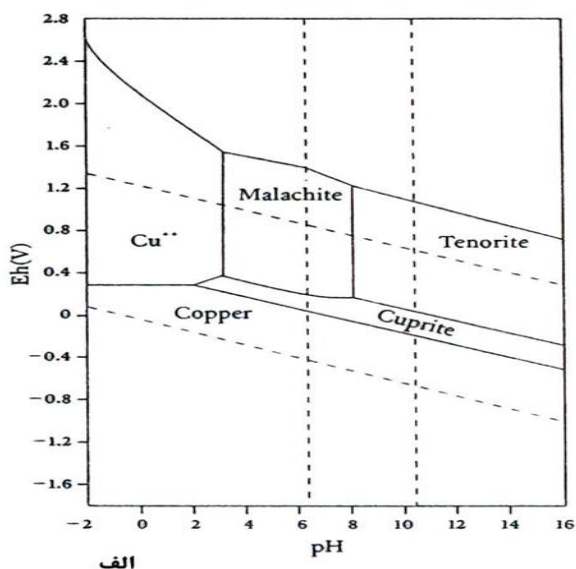


در مجموع به مرور زمان احتمال تبدیل آزوریت به مالاکیت در حضور آب وجود دارد [۱۹]:



را برای سیستم Eh-pH شکل ۶ منحنی ۴۴ و ppm به ترتیب در غلظت دی‌اکسید کربن ۴۴۰۰۰ ppm نشان می‌دهد.

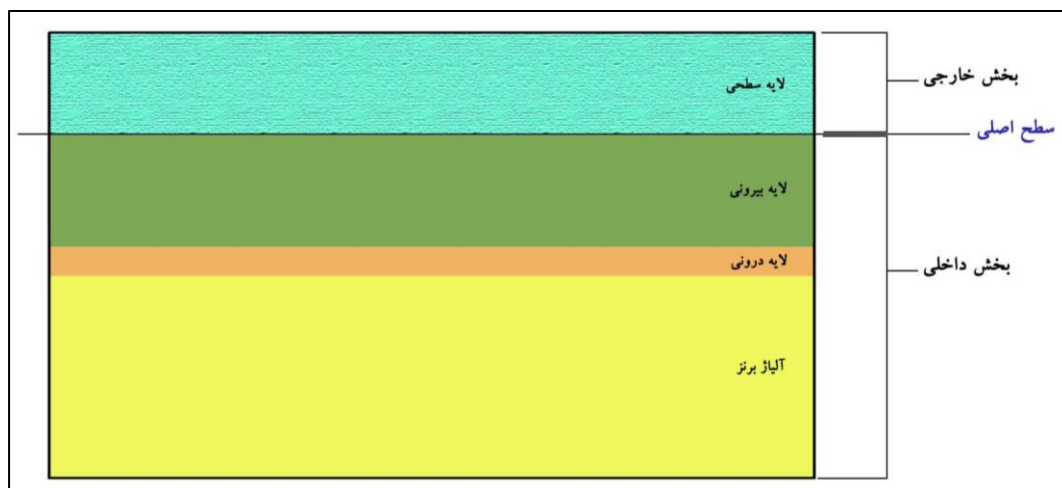
بر اساس منحنی‌های شکل ۶ می‌توان دریافت که هر چه غلظت دی‌اکسید کربن بیشتر باشد احتمال تشکیل



شکل ۶. منحنی Eh-pH برای سیستم $\text{Cu-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ در غلظت دی‌اکسید کربن (الف) ۴۴ ppm (ب) ۴۴۰۰۰ ppm [۴].

تشکیل ساختار خوردگی داخلی دو لایه در برنزه‌های باستانی همراه با حفظ سطح اصلی و جزئیات سطحی در آن‌ها را می‌توان به خوردگی نوع اول مرتبط با برنزه‌های قرار گرفته در محیط با خوردگی کم نسبت داد. در حقیقت کاهش میزان مس در لایه‌های خوردگی داخلی همراه با جایگزینی ریخت‌واره‌ای آلیاژ توسط محصولات خوردگی با این پدیده در ارتباط است. نتایج تحقیقات جدید در مورد خوردگی برنز نشان می‌دهد که فرآیند تشکیل پاتین یا خوردگی در برنزه‌ها در محیط‌های طبیعی (مانند خاک) در اصل مرتبط با مس‌زدایی است که با اکسیداسیون داخلی فلز همراه است [۱۱-۹، ۲۱ و ۲۲]. بر این اساس ساختار و ریخت‌شناسی خوردگی در برنزه‌های تاریخی را به دو گروه تقسیم‌بندی می‌کنند که بر حضور یا عدم حضور سطح اصلی نشان دهنده شکل اولیه شیء استوار است. این دو نوع ساختار به سطح یکنواخت و ضخیم [۲۲] و یا خوردگی نوع اول و دوم [۹] معروف هستند.

۱. لایه منسجم و یکنواخت بیرونی بخش داخلی تشکیل شده زیر سطح اصلی با ضخامت حدود ۱۰۰ میکرومتر، با نسبت Sn/Cu بیش از آلیاژ، معمولاً به رنگ سبز، سبز خاکستری و خاکستری، همراه با جایگزینی ساختار فلزی به وسیله محصولات خوردگی.
 ۲. لایه درونی بخش داخل متشکل از مس، اکسیژن همراه با مقدار کم قلع، نسبت Sn/Cu در این لایه بسیار کمتر از لایه منسجم خوردگی سطحی است. این لایه در تصاویر DFOM به رنگ قرمز دیده می‌شود.
 ۳. لایه سطحی بخش خارج حاوی کربنات‌های قلیایی مس II (مالاکیت و آزوریت) و مقداری خاک، این لایه بیشتر حالت پودری و غیر منسجم دارد.
- ساختار سه لایه‌ای خوردگی را می‌توان در شکل ۷ بصورت شماتیک ملاحظه نمود.



شکل ۷. طرح شماتیک کلیه لایه‌های قابل مشاهده در ساختار خوردگی نمونه‌های تحت مطالعه، شامل:

لایه سطحی تشکیل شده بر روی سطح اصلی حاوی ترکیبات کربنات قلیایی مس، لایه غنی از قلع تشکیل شده زیر سطح اصلی و لایه درونی که در فصل مشترک خوردگی و آلیاژ تشکیل شده و در بعضی نواحی به شکل حملات خوردگی بین‌دانه‌ای دیده می‌شود. دقت شود که در بعضی نمونه‌ها هر سه لایه و در بعضی دیگر یک یا دو لایه داخلی دیده می‌شوند.

تشکیل لایه مانع غنی از ترکیبات قلع می‌شود، که فصل مشترک لایه غنی از قلع و خاک در اصل سطح اصلی قطعه فلزی را دربر می‌گیرد. با تشکیل لایه غنی از قلع در سطح آلیاژ، سرعت خوردگی کاهش یافته و میزان مهاجرت یونی از طریق لایه محافظ تشکیل شده، سرعت خوردگی را تعیین می‌کند.

- مرحله دوم شامل ادامه روند انحلال مس و اکسیداسیون قلع و رشد لایه خوردگی حاوی ترکیبات قلع آمورف همراه با ترکیبات مس (شاید کوپریت) در عمق ساختار آلیاژ است. رشد لایه به شدت بستگی به سرعت خوردگی دارد با اینحال این مرحله می‌تواند تا زمانی که شرایط به حالت کاملاً پایدار برسد ادامه یابد.

- مرحله سوم (همزمان با مرحله اول و دوم) تبدیل مس I حل شده و مهاجرت کرده به بیرون ساختار فلزی به مس II و ترکیب کاتیون‌های مس با آنیون‌های موجود در محیط خاک اطراف و تشکیل ترکیبات مس II (در مورد نمونه‌های سنگتراشان، کربنات‌های قلیایی مس) و رسوب مجدد آن‌ها در سطح فلز است. البته باید توجه داشت که تمامی مس انحلال یافته به محصولات خوردگی تبدیل نشده و بر روی سطح فلز رسوب نمی‌دهد. این مرحله توسط روییولا و همکاران به‌عنوان بخشی از مرحله پیرشدگی و تغییرات پس از تشکیل لایه‌ها ذکر شده است اما با توجه به اینکه بخشی از این واکنش‌ها همزمان با انحلال و مهاجرت مس رخ می‌دهد، به‌عنوان یک مرحله مجزا مورد توجه قرار گرفته است.

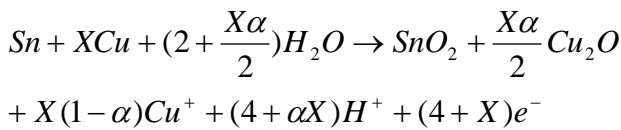
- مرحله چهارم شامل ادامه انحلال مس از آلیاژ قرار گرفته در زیر لایه غنی از قلع است. در حقیقت تشکیل ساختار دو لایه به دلیل ادامه روند انحلال مس از فصل مشترک آلیاژ/لایه A است. نکته جالب توجه ترکیب این لایه نسبت به لایه A و آلیاژ است. همان‌طور که ذکر شد لایه درونی (لایه B در آنالیزهای SEM-EDS) حاوی میزان بالایی مس و میزان کم قلع (نسبت به لایه A) است. رنگ، ساختار و ترکیب این لایه به نوعی بیانگر بخشی از مرحله اول شکل‌گیری خوردگی نوع اول است. در

در خوردگی نوع اول سطح اصلی قابل رویت بوده یا به‌شکلی خفیف با محصولات خوردگی مس پوشیده شده است. لایه پاتین فشرده در این نوع خوردگی بوسیله انحلال انتخابی آرام مس و خروج آن از سطح شیء و تبدیل قلع به کاسیتريت و دیگر اکسیدهای قلع بوجود می‌آید [۵ و ۲۳]. در این نوع از خوردگی معمولاً دو لایه داخلی متمایز وجود دارد [۹ و ۱۰]:

- لایه بیرونی حاوی محصولات قلع و ترکیبات هیدراته و/یا هیدروکسید مس (II) که ماهیت محیط خورنده در شکل‌گیری آن‌ها نقش دارد.
- لایه داخلی با نسبت Sn/Cu کمتر از لایه رویی و در اصل حاوی ترکیبات اکسید و هیدروکسید مس.

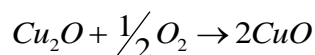
در حقیقت، پدیده مس‌زدایی از قسمت‌های سطحی آلیاژ در تماس با محیط خورنده خاک موجب ایجاد لایه غنی از قلع در سطح نمونه‌های برنزی می‌شود. روییولا و همکاران یک مدل سه مرحله‌ای را برای روند خوردگی در برنزهای باستانی پیشنهاد می‌کند [۹] که شامل انحلال آلیاژ (مرحله ۱)، کاهش سرعت انحلال یا رسیدن به حالت پایدار به دلیل کنترل انتقال یونی (مرحله ۲) و پیر شدن محصولات خوردگی (مرحله ۳) است. با این حال به‌نظر می‌رسد که در خوردگی نوع اول در محوطه سنگتراشان فرآیند شکل‌گیری محصولات و لایه‌های خوردگی تا حدی متفاوت هستند. با توجه به لایه‌نگاری خوردگی و ماهیت شیمیایی لایه‌های تشکیل شده در نمونه‌های برنزی محوطه سنگتراشان، فرآیند خوردگی منتج به تشکیل ساختار خوردگی نوع اول در برنزهای باستانی این محوطه را می‌توان به مراحل زیر تقسیم نمود:

- اولین مرحله خوردگی مس و آلیاژهای آن (بخصوص در محیط‌های خاک حاوی اکسیژن) شامل اکسیداسیون اجزای آلیاژ است. این فرآیند موجب تشکیل اکسید قلع هیدراته آمورف همراه با انحلال مس از ساختار فلز می‌گردد. انحلال قلع به سمت خاک به‌وسیله تشکیل لایه اکسید قلع آمورف جلوگیری می‌شود. مرحله اول منجر به



که در آن X نسبت اتمی (Cu/Sn) در آلیاژ و α برابر با فاکتور انحلال مس یعنی $1-f_{Cu}$ است. با وجود عدم قطعیت در ماهیت دقیق محصولات تشکیل شده در لایه خوردگی، با اینحال بر اساس معادله ذکر شده در بالا، محصولات اصلی تشکیل شده در لایه خوردگی داخلی (لایه A) شامل اکسید قلع IV و اکسید مس I است. با توجه به انرژی آزاد گیبس تشکیل اکسید قلع IV و کوپریت، تشکیل اکسید قلع IV بسیار آسانتر از کوپریت است که خود دلیلی بر تشکیل لایه غنی از قلع درون ساختار آلیاژ برنز خورده شده است. این ترکیب معمولاً به صورت هیدراته بوده و ترکیباتی ژل مانند تولید می‌کند که از نقطه نظر شیمیایی در دامنه pH گسترده‌ای پایدار بوده و حالتی خنثی دارند [۹ و ۱۱].

بخشی از مس اکسید شده درون ساختار لایه خوردگی باقی می‌ماند که معمولاً بصورت کوپریت (Cu_2O) است که ممکن است بر اثر تغییر شرایط به تنوریت (CuO) تبدیل گردد [۹]:



باقیمانده مس به بیرون از محیط مهاجرت کرده و سپس کاتیون Cu^+ به Cu^{2+} تبدیل و با واکنش با آنیون‌های محیط اطراف به ترکیبات مس II تبدیل می‌شود که به شکل لایه‌ای متخلخل بر روی سطح شیء رسوب می‌دهد [۹]:



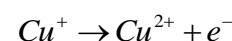
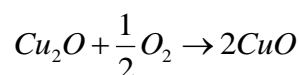
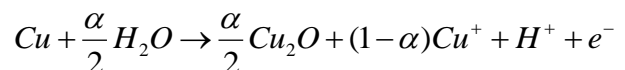
نتیجه‌گیری

به منظور مطالعه لایه‌های سطحی خوردگی در برنزهای باستانی مدفون در خاک، تعدادی از ظروف برنزی محوطه سنگتراشان لرستان مورد آنالیز شیمیایی و مطالعات میکروسکوپی قرار گرفتند. نتایج آزمایش‌ها نشان‌دهنده وقوع پدیده مس‌زدایی (انحلال انتخابی مس) و تشکیل لایه غنی از قلع در سطح این اشیای برنزی بود. این پدیده موجب تشکیل ساختار خوردگی سه لایه در درون نمونه‌ها

حقیقت اکسیداسیون مس و تشکیل لایه کوپریت در زیر لایه غنی از قلع را می‌توان بخشی از فرآیند اکسیداسیون رخ داده در مرحله اول دانست. به دلیل انسجام لایه بیرونی غنی از ترکیبات قلع، امکان مهاجرت یون‌های مس حل شده بطور کامل از ساختار وجود ندارد. در حقیقت، ضخامت و ماهیت لایه A سرعت و ادامه روند شکل‌گیری لایه غنی از قلع را در بخش‌های درونی کنترل نموده و موجب تشکیل لایه‌ای در فصل مشترک آلیاژ/لایه A می‌شود که به دلیل فرآیند انحلال مس تا حدی نسبت به آلیاژ غنی از قلع است. عدم وجود این لایه به شکل منسجم و یکنواخت در همه نمونه‌ها نشان‌دهنده عدم نفوذ آب به درون ساختار خوردگی است، بخصوص که لایه B بیشتر در مناطقی به خوبی شکل گرفته که ترک‌های ایجاد شده در ساختار خوردگی (به هر دلیل) موجب نفوذ محلول خاک به درون ریزساختار آلیاژ شده‌اند.

نکته جالب توجه این است که کلیه فرآیند خوردگی و تشکیل پاتین در برنزهای باستانی فرآیندی کوتاه‌مدت است و تنها پس از چند دهه مدفون بودن در محیط خاک، این لایه‌ها تشکیل شده و ساختار خوردگی به وجود می‌آید که موجب حفظ سطح اصلی در شیء برنزی می‌شود [۲۴ و ۲۵].

فرآیند انحلال مس و اکسیداسیون مس و قلع در ساختار داخلی خوردگی نوع اول را می‌توان بر اساس معادله‌های زیر توصیف نمود [۹]:



معادلات بالا را می‌توان به شکل معادله زیر به‌عنوان واکنش اکسیداسیون کلی آلیاژ ارایه نمود [۹]:

منابع

1. M. C. Bernard and S. Joiret, *Understanding Corrosion of Ancient Metals for the Conservation of Cultural Heritage*, *Electrochimica Acta*, 54(2009) 5199-5205.
2. O. Oudbashi, S. M. Emami and P. Davami, *Bronze in Archaeology: A Review of the Archaeometallurgy of Bronze in Ancient Iran*, in *Copper Alloys - Early Applications and Current Performance-Enhancing Processes*, L. Collini (Ed.), InTech, (2012) 153-178.
3. C. P. Thornton, *The Emergence of Complex Metallurgy on the Iranian Plateau: Escaping the Levantine Paradigm*, *Journal of World Prehistory*, 22(2009) 301-327.
4. D. A. Scott, *Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants, Conservation*, Getty Conservation Institute, (2002).
5. L. S. Selwyn, *Corrosion of Metal Artifacts in Buried Environments*, in *ASM Handbook, Corrosion: Environments and Industries*, 13C(2006) 306-322.
6. E. Angelini, F. Rosalbino, S. Grassini, G. M. Ingo, and T. De Caro, *Simulation of Corrosion Processes of Buried Archaeological Bronze Artefacts*, in *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts: Investigation, Conservation and Prediction for Long-Term Behaviour*, P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo and H. Matthiesen (Eds.), European Federation of Corrosion Publication 48, Cambridge: Woodhead Publishing, (2007) 203-218.
7. R. Bertholon, *Archaeological Metal Artefacts and Conservation Issues: Long-term Corrosion Studies*, in *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts: Investigation, Conservation and Prediction for Long-Term Behaviour*, P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo and H. Matthiesen (Eds.), European Federation of Corrosion Publication 48, Cambridge: Woodhead Publishing, (2007) 31-40.
8. L. S. Selwyn, *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional*, Canadian Conservation Institute, (2004).
9. L. Robbiola, J. M. Blengino and C. Fiaud, *Morphology and Mechanisms of Formation*

شده که با اکسیداسیون داخلی فلز نیز همراه بوده است. در بعضی از نمونه‌ها هر سه لایه و در بعضی دیگر ساختار خوردگی دو لایه سطحی دیده شده است. حضور فاز غنی از قلع در سطح این اشیاء به عنوان لایه اصلی خوردگی و نفوذ آن به داخل ساختار فلزی، به دلیل انحلال مس در محیط خاک و خروج آن از سطح آلیاژ و رفتن به سطح خارجی فلز، و سرانجام ته‌نشست مس در سطح، به شکل ترکیبات کربنات قلیایی مس (آزوریت و مالاکیت) در بعضی نمونه‌هاست. شناخت مکانیزم تشکیل لایه‌ها و ماهیت فیزیکی-شیمیایی لایه‌های سطحی موجود در برنزهای باستانی به درک بهتر دلایل و شرایط تشکیل لایه محافظ و یکنواخت موجود در سطح اشیای برنزی تاریخی که به پاتین معروف است، یاری می‌رساند.

سپاسگزاری

از آقایان و خانم‌ها، پروفسور پرویز دوامی، دانشگاه صنعتی شریف، دکتر سید محمدامین امامی، دکتر حسین احمدی، مهندس عاطفه شکفته، دکتر محمد مرتضوی، مهندس فرزانه ریسمانچیان و مهندس غزاله زاهدی، دانشگاه هنر اصفهان، عطا حسن‌پور و دکتر مهرداد ملک‌زاده، هیات باستان‌شناسی سنگتراشان، مهندس بهنام رحمانی، آزمایشگاه میکروسکوپ الکترونی مرکز پژوهش متالورژی رازی، مهندس جواد عابدی، بخش XRD آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان، و مهندس فرهاد ایل‌بگ، شرکت سنگ‌پرداز کویر برای راهنمایی‌ها و همکاری در انجام آنالیزها و دیگر کمک‌های بی‌دریغشان سپاسگزارم.

- of Natural Patinas on Archaeological Cu-Sn Alloys*, Corrosion Science, 40(1998) 2083-2111.
10. L. Robbiola and L. P. Hurtel, *Standard Nature of the Passive layers of Buried Archaeological bronze; The Example of Two Roman Half-Length Portraits*, in Metal 95, Proceedings of the International Conference on Metals Conservation, I. D. MacLeod, S. L. Pennec, L. Robbiola (Eds.), Semur en Auxois, 25-28 September 1995, James & James, London, (1997) 109-117.
 11. L. Robbiola, C. Fiaud and A. Harch, *Characterization of Passive Layers of Bronze Patinas (Cu-Sn Alloys) in Relation with Tin content of the Alloy*, in Modifications of Passive Films, Proceedings of European Symposium Paris, 15-17 February 1993, European Federation of Corrosion Publication, 12, ed. P. Marcus, B. Baroux, M. Keddam (Eds.), The Institute of Materials, London, (1994) 150-154.
 12. O. Oudbashi, S. M. Emami, M. Malekzadeh, A. Hassanpour, and P. Davami, *Archaeometallurgical Studies on the Bronze Vessels from "Sangtarashan", Luristan, W-Iran, Iranica Antiqua*, XLVIII(2013) 147-174.
۱۳. عودباشی، امید، تحلیل ریخت‌شناسی خوردگی و شرایط حفاظتی در مجموعه‌های برنزی به دست آمده از حفاری با تمرکز بر سیستم فلز-محیط-خوردگی، رساله دکتری مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، (۱۳۹۲).
14. R. Fernandes, *Study on Roman and Merovingian copper alloyed artefacts- In soil corrosion processes and recycling practices*, M.Sc. Thesis, (O-variant), Vrije Universiteit Amsterdam, (2009).
 15. W. Luo, R. Jin, Y. Qin, F. Huang, and C. Wang, *Analysis of the Corrosion Products of the Ancient Bronzes Excavated from Qiaojiayuan Tombs*, Applied Physics Research, 2(2010) 156-169.
 16. L. I. McCann, K. Trentelman, T. Possley, and B. Golding, *Corrosion of Ancient Chinese Bronze Money Trees Studied by Raman Microscopy*, Journal of Raman Spectroscopy, 30(1999) 121-132.
 17. M. B. McNeil and B. J. Little, *Corrosion Mechanisms for Copper and Silver Objects in Near-Surface Environments*, Journal of the American Institute for Conservation, 31(1992) 355-366.
 18. B. W. Vink, *Stability Relations of Malachite and Azurite*, Mineralogical Magazine, 50(1986) 41-47.
 19. W. A. Franke, and M. Mircea, *Plutarch's Report on the Blue Patina of Bronze Statues at Delphi: A Scientific Explanation*, JAIC, 44(2005) 103-116.
 20. M. Ghoniem, *The Characterization of a Corroded Egyptian Bronze Statue and a Study of the Degradation Phenomena*, International Journal of Conservation Science, Vol. 2, Issue 2(2011) 95-108.
 21. P. Piccardo, B. Mille and L. Robbiola, *Tin and copper oxides in corroded archaeological bronzes*, in Corrosion of Metallic Heritage Artefacts, Investigation, Conservation and Prediction for Long-Term Behaviour, European Federation of Corrosion Publications, No. 48, P. Dillmann, G. Beranger, P. Piccardo, H. Matthiesen (Eds.), Woodhead Publishing Limited, (2007) 239-262.
 22. L. Robbiola and C. Fiaud, *Corrosion structures of long-term burial Cu-Sn alloys: influence of the selective dissolution of copper*, Editions de la Revue de Métallurgie, 6(1993) 157-162.
 23. I. Sandu, M. Quaranta, C. Bejinariu, I. G. Sandu, D. Luca, and A. V. Sandu, *Study on the Specific Effects of Corrosion Processes on Ancient Bronze Artefacts*, The Annals of "Dunarea De Jos" University of Galati, Fiscicle IX, Metallurgy and Material Science, 1(2007) 64-73.
 24. L. Robbiola and R. Portier, *A global Approach to the authentication of Ancient Bronzes based on the characterization of the Alloy-Patina-Environment System*, Journal of Cultural Heritage, 7(2006) 1-12.
 25. L. Robbiola, P. Moret, and T. Lejars, *A Case Study of Arthropods Preserved on Archaeological Bronzes- Micro-Archaeological Investigation Helps Reconstructing Past Environments*, Archaeometry, 53(2011) 1249-1256.