

A Study of Corrosion on Discovered Iron Objects of Bukan Excavation

Bahadory, R.

*Research Center for Conservation of Cultural Relics,
Iranian Cultural Heritage Organization, Tehran*

Ahmadi, S. H.

Chemistry & Chemical Engineering Research Center Of Iran

Key Words: *Iron Corrosion Products, Discovered objects, Bukan excavation*

Abstract: During the excavations of Tappeh Ghalaychi near the city of Bukan in west Azerbaijan province, a number of iron and bronze objects were found that are belonged to the 8th century B.C. The corrosion of iron objects were studied after chemical analysis. As these objects have a very high cultural value, chemical analysis by using destructive methods is not possible, therefore scanning electron microscope with energy dispersive X-ray microanalysis (SEM-EDX), which allows analysis without any damaging the objects, was used. Likewise for analyzing the corrosion area of the metal objects, Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and X-ray diffraction (XRD) were also used. The results of this research showed that a layer of magnetite which is covered with a layer of hematite exists at the surface of the iron objects. In addition, wuestite and goethite were identified in the corrosion products layers.

پژوهشی

بررسی خوردگی اشیاء آهنی کشف شده از حفاری بوکان

رویا بهادری

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

سید حمید احمدی

مرکز پژوهشهای شیمی و مهندسی شیمی ایران

چکیده: در حفاریهای باستان شناسی تپه قلایچی در شهر بوکان از استان آذربایجان غربی، تعدادی اشیاء آهنی و برنزی به دست آمد که اشیاء آهنی پس از تجزیه شیمیایی از نظر خوردگی مورد بررسی قرار گرفتند. این اشیاء از نظر تاریخی بسیار با ارزش بودند و بنابراین امکان تجزیه شیمیایی آنها با روشهای تخریبی وجود نداشت. به همین دلیل از روش میکروسکوپی پیمایشی همراه با تجزیه شیمیایی پاشندگی انرژی پرتو ایکس (SEM-EDX) که قابلیت تجزیه ناتخریبی نقطه‌ای در اجسام را دارد و برای بررسی لایه‌های خوردگی از پراش سنج پرتو ایکس (XRD) و طیف سنج فروسرخ تبدیل فوری (FT-IR) استفاده شد. بنابر نتایج به دست آمده، بر سطح اشیاء آهنی غالباً لایه‌ای از مگنتیت وجود دارد که خود با لایه‌ای از هماتیت پوشیده شده است. علاوه بر این وجود وستیت و ژئوتیت نیز در لایه‌های خوردگی ثابت شده است.

واژه‌های کلیدی: محصولات خوردگی آهن، اشیاء مکشوفه، حفاری بوکان

مقدمه

اولین گزارش استفاده انسان از آهن در مصر، آسیای صغیر، آشور، چین و هند بوده است که به دو هزار سال پیش از میلاد مسیح بازمی گردد. آهن مورد استفاده در نخستین کاربردها از سنگهای آسمانی به دست آمده بود. آهن استخراج شده برای نخستین بار در سال ۱۳۰۰ قبل از میلاد مسیح تولید شد و چنین به نظر می رسد که این آهن استخراجی به طور تصادفی و به عنوان محصول آتش بسیار داغ ایجاد شده در بالای صخره ها یا خاکهای حاوی آهن، به دست آمده باشد. صخره های آهنی، در اثر گرما و در حضور زغال سنگ داغ و در غیاب هوا، به آهن کاهش می یافتند. آهن اسفنجی کاهش یافته در حالت گداخته چکش کاری شده و به این ترتیب بیشتر تفاله ها از فلز خارج می شد. این فرایند چکش کاری و کاری که روی آهن انجام می شد آهن را به آهن کار شده^(۱) تبدیل می کرد. آهنهای کار شده با ناخالصیهایی نظیر فسفر، سیلیسیم، منگنز، و کربن پس از پالایش مکانیکی، قابلیت چکش کاری، شکل پذیری، و جوش کاری کافی را دارا بودند [۱]. اشیاء آهنی تا ۱۵۰۰ سال پس از میلاد مسیح تنها از این روش تهیه می شدند که دمای لازم برای این احیاء در حدود 1200°C بوده است. از آن جا که این دما زیر نقطه ذوب آهن خالص است، آهن هرگز به فاز مایع نمی رفت و مستقیماً در فاز جامد از سنگ معدن به فلز کاهش می یافت. چون نواحی مختلف فلز در دماهای مختلف احیاء می شد و در فشار و شرایط جوی متغیر قرار داشت، نقاط مختلف آن با سرعتهای مختلف و با مقادیر متفاوت، کربن را جذب و از دست می دادند. همچنین از آن جا که این فرایند در فاز مایع انجام نمی شد، میزان عناصر در تمامی فلز یکسان نبودند. بنابراین آهن کار شده کم و بیش خالص، ولی بسیار ناهمگن بوده و میزان کربن در نقاط مختلف آن متفاوت و به طور متوسط کمتر از ۰/۱٪ بوده است [۲-۴]. سرعت تخریب اشیاء آهنی در خاک بسیار زیاد است و محصولات خوردگی معمولاً لایه ضخیمی را تشکیل می دهند. وجود کلرید آهن در جسم باعث جذب رطوبت و تشکیل محلول اسیدی می شود. این اسید با فلز کلرید آهن بیشتری ایجاد می کند و بدین ترتیب فرایند تخریب ادامه می یابد. به همین دلیل پیش از هر عمل مرمتی نخست باید جسم آهنی را نمک زدائی کرد [۵-۸].

در حفاریهای باستان شناسی تپه قلاچی در شهر بوکان از استان آذربایجان غربی تعداد زیادی شیء آهنی و برنزی به دست آمد. تپه قلاچی به یقین همان ایزورتا یا ایزرتا پایتخت اقوام مانا یا ماننا در ۸۰۰ سال پیش از میلاد مسیح بوده است، زیرا تمامی یافته‌ها و شواهد حاکی از وجود یک پایتخت در غرب ایران و در جنوب دریاچه ارومیه است. با وجود زمان کوتاه و وسعت کم حفاری، تعداد قابل ملاحظه‌ای اشیاء آهنی و برنزی از قبیل چاقو، تیغه خنجر، زین و لگام اسب، گل میخ، دستبند، و سربیکان به دست آمده‌اند که بین آنها شش شیء آهنی که دارای مغز فلزی بودند برای مطالعه انتخاب شدند.

روش کار

به منظور بررسی خوردگی اشیاء آهنی تاریخی، نخست تعدادی از اشیاء آهنی به دست آمده از حفاری تپه قلاچی در بوکان جمع آوری شدند. برای تشخیص لایه‌ها و تجزیه شیمیایی از میکروسکوپ الکترونی پیمایشی همراه با تجزیه شیمیایی پاشندگی انرژی پرتو ایکس SEM-EDX استفاده شد. برای آماده سازی نمونه‌ها برای SEM، ابتدا مقطع عرضی نمونه‌ها را با رزین پلاستیکی به صورت قرص درآورده و سپس این قرصها به طریق مکانیکی صیقل داده شدند. علاوه بر این، از روش پراش سنجی پرتو ایکس (XRD) و طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) برای شناسایی و تشخیص ترکیبات موجود در لایه‌های خوردگی استفاده شد. نمونه‌ها جهت تهیه الگوی پراش، به صورت پودر 200 mesh تهیه و با دستگاه پراش سنج پرتو ایکس SIMENS 5000 با لامپ مس بررسی شدند. در طیف سنجی FT-IR از نمونه‌ها قرص KBr ساخته شد، و طیف سنجی با دستگاه Nicolet 510P صورت گرفت.

بحث و برداشت

برخی از اشیاء آهنی به دست آمده از حفاری، کاملاً خورده و به ترکیبات معدنی تبدیل شده بودند، اما در شش شیء آهنی هنوز مغز فلزی وجود داشت. نتایج تجزیه شیمیایی از این شش نمونه اشیاء آهنی به روش SEM-EDX در جدول ۱ آمده‌اند. نتایج تجزیه شیمیایی و بررسیهای فلز شناسی که قبلاً روی نمونه‌های آهن انجام شده بود، نشان می‌دهد که اشیاء آهنی از فولاد کم کربن ساخته و ناهمگن کربونیزه شده‌اند [۹].

جدول ۱ نتایج تجزیه شیمیایی و گستره درصد عناصر در شش نمونه از اشیاء آهنی به روش EDX.

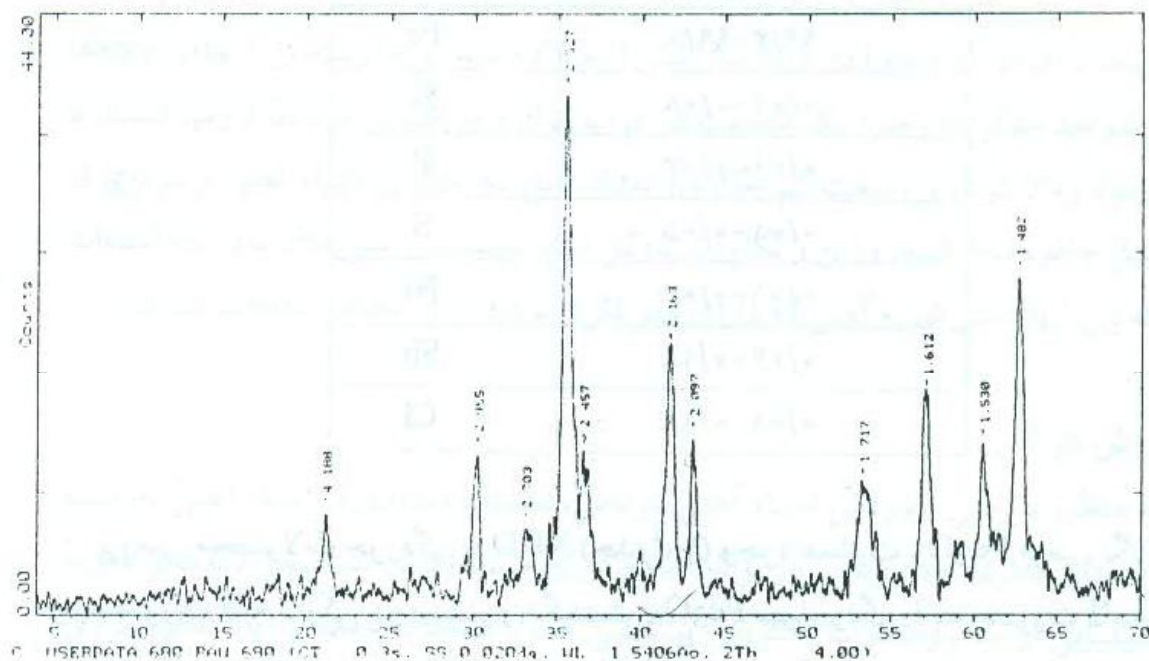
عنصر	درصد
Fe	۹۹/۳-۹۹/۸
Si	۰/۰۲-۰/۰۸
P	۰/۰۱-۰/۰۳
S	۰/۰۱-۰/۰۵
Ni	۰/۰۱-۰/۰۳
Sb	۰/۰۶-۰/۱۸
Cl	۰/۰۱-۰/۱۸

بررسی محصولات خوردگی با XRD (جدول ۲) وجود هماتیت Fe_2O_3 قرمز رنگ را به صورت لایه نازکی در سطح و مگنتیت Fe_3O_4 سیاه رنگ را به صورت لایه ضخیمی در زیر آن نشان می دهد که در این لایه شکاف و ترکهایی وجود دارند که درون آنها پودر قرمز قهوه ای رنگی دیده می شود که مربوط به ژئوتیت $\alpha-FeOOH$ است. در لایه مگنتیت مقدار کمی وستیت FeO سیاه رنگ نیز دیده شد. الگوی پراش پرتو ایکس محصول خوردگی سیاه رنگ در شکل ۱ نشان داده شده است. برای تشخیص لایه خوردگی به رنگ قرمز قهوه ای در سطح شیء و لایه خوردگی قهوه ای رنگ که بین لایه های مگنتیت وجود دارد، از هر دو نمونه طیف FT-IR گرفته شد. شکل ۲ طیفهای FT-IR این دو نمونه را نشان می دهد که در ناحیه $700-900\text{ cm}^{-1}$ با یکدیگر متفاوت و در نواحی دیگر یکسانند [۵].

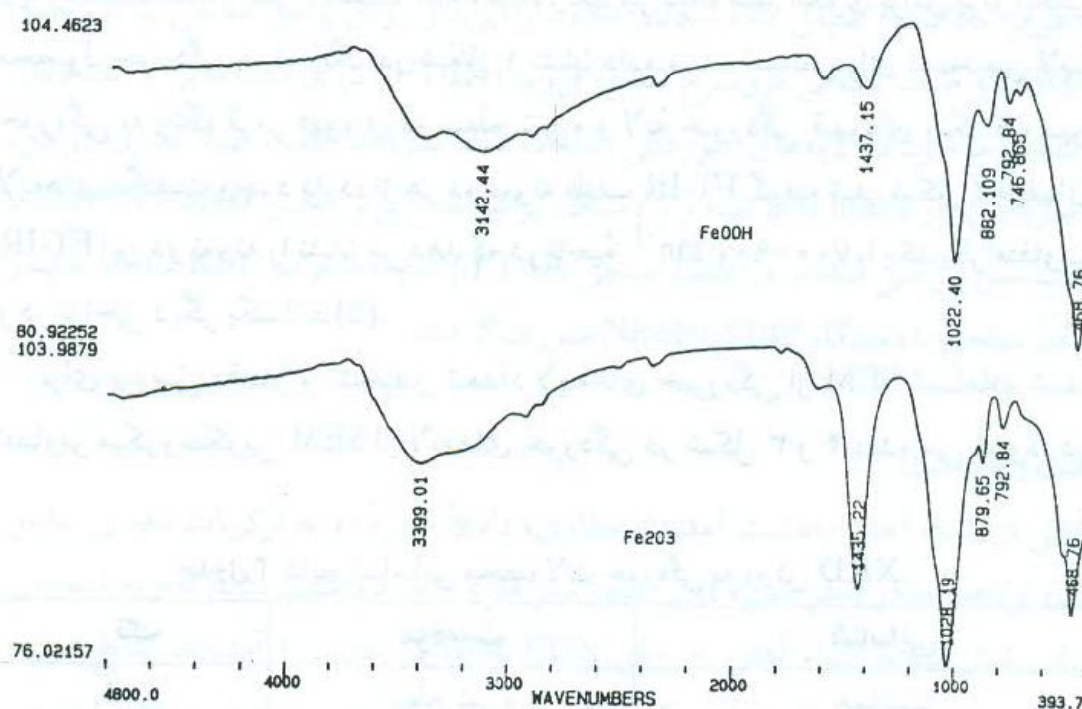
برای بررسی دقیقتر و تشخیص تعداد لایه های خوردگی از SEM استفاده شد. تصاویر میکروسکوپی SEM از لایه های خوردگی در شکل ۳ و ۴ دیده می شود. در

جدول ۲ نتایج شناسایی محصولات خوردگی به روش XRD.

رنگ	موقعیت	شناسایی
قرمز	سطح شیء	هماتیت
سیاه	سطح مغز فلزی	مگنتیت، ژئوتیت، وستیت



شکل ۱ الگوی پراش پرتو X محصول خوردگی سیاه رنگ، شامل مگنتیت، ژئوتیت و وستیت.



شکل ۲ طیف FT-IR دو نمونه از محصولات خوردگی قرمز قهوه‌ای، هماتیت و ژئوتیت.

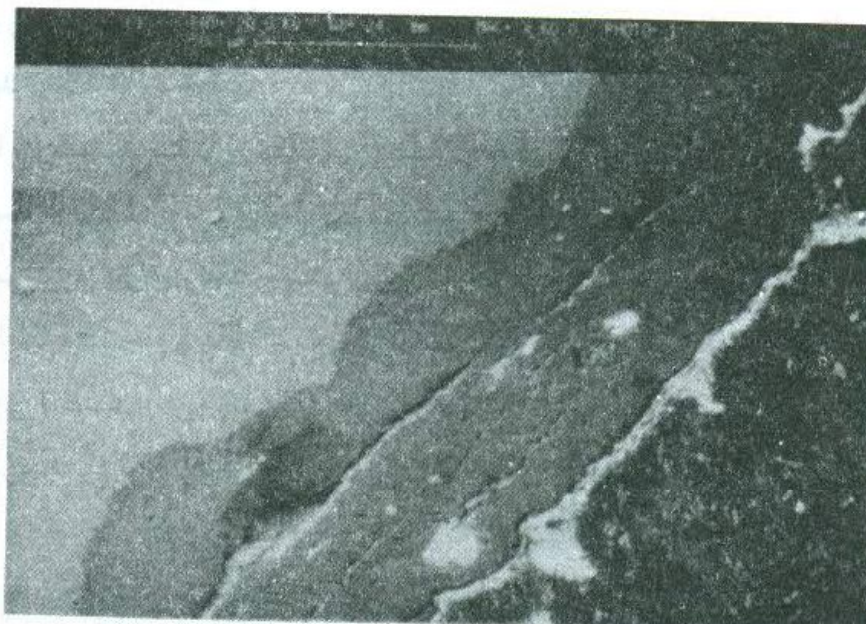
شکل ۳ سه لایه خاکستری روشن، خاکستری تیره و سفید دیده می‌شوند که لایه خاکستری روشن مغز فلزی، لایه خاکستری تیره محصولات خوردگی (عمدتاً مگنتیت) و لایه سفید رنگ خاک چسبیده به شیء است. شکل ۴ تصویر دیگری از لایه‌های خوردگی با بزرگنمایی بیشتر را نشان می‌دهد. لایه‌های خاکستری روشن که در لایه تیره رنگ مگنتیت در این تصویر دیده می‌شود، احتمالاً مربوط به ژئوتیت است که همان طور که انتظار می‌رود دارای رنگ روشنتری است. نتایج تجزیه عنصری سه نقطه از این لایه‌ها که با EDX انجام شد در جدول ۳ آمده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که لایه B و C از ترکیبات آهن (اکسید آهن) است که چون دستگاه قادر به نمایان کردن اکسیژن نیست، آهن را با درصد بالاتری نشان می‌دهد. در لایه A مقدار آهن بسیار کم است و عناصر موجود در آن نشان دهنده وجود خاکی است که در سطح شیء وجود دارد. بررسیهای انجام شده با میکروسکوپ قطبشی نیز وجود سیلیکات را در لایه نازک سفید رنگی که حفاصل مگنتیت و لایه رزین پلاستیکی است، ثابت می‌کند. عدم وجود آکازانتیت $\beta\text{-FeOOH}$ و کلریدهای آهن در لایه‌های خوردگی نشان می‌دهد که در اشیاء مورد بررسی، خوردگی فعال وجود ندارد.

نتیجه

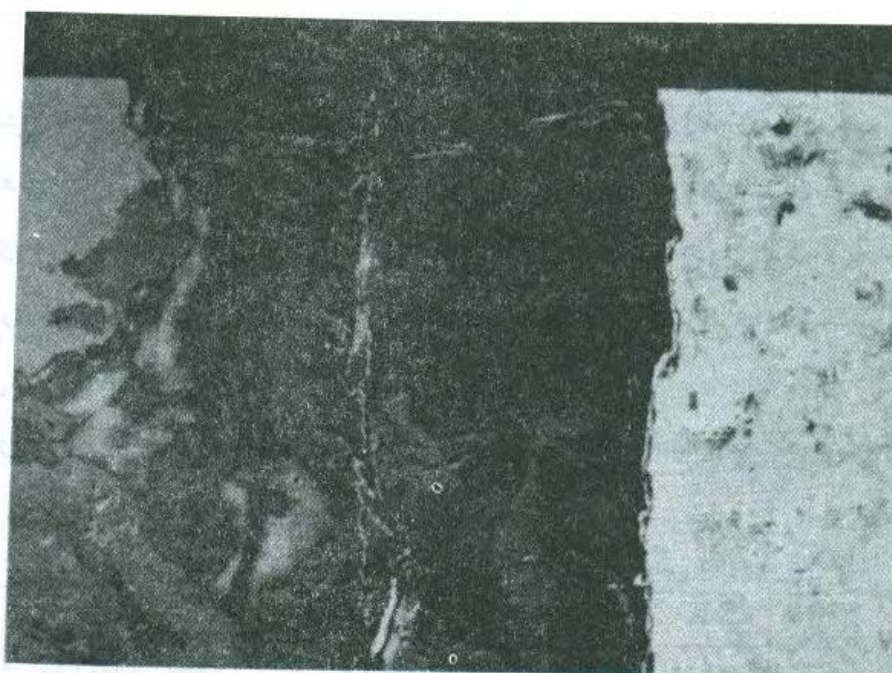
اشیاء آهنی که در حفاری منطقه بوکان به دست آمده بودند به دلیل کم بودن میزان کربن، از نوع آهن کار شده‌اند و با این که عمری نزدیک به ۲۸۰۰ سال دارند، دارای مغز فلزی هستند. عکسهای میکروسکوپی SEM از آهنها، به خوبی یک لایه خوردگی را در کنار مغز فلزی نشان می‌دهد که به علت فشار منطقه‌ای ناشی از تشکیل لایه‌های خوردگی، ترکی در سطح آن مشاهده می‌شود. به طور کلی سطح آهن ابتدا با لایه‌های زنگ Fe_2O_3 پوشیده می‌شود که چون این

جدول ۳ نتایج تجزیه شیمیایی نقطه‌ای از لایه‌های خوردگی به روش EDX

لایه	%Si	%Al	%Ca	%Mg	%Fe	%K	%P	%S
A	۵۳/۹۳	۲۰/۹۶	۲۰/۶۰	۲/۸۶	۰/۹۷	۰/۶۸	-	-
B	۲/۰۱	۰/۰۴	۰/۳۵	-	۹۷/۲۹	-	۰/۱۲	۰/۱۸
C	-	-	-	-	۱۰۰	-	-	-



شکل ۳ تصویر میکروسکوپی SEM از لایه خوردگی. لایه خوردگی به رنگ خاکستری تیره در کنار مغز فلزی که به رنگ خاکستری روشن است، قابل رویت است (بزرگنمایی $\times 60$).



شکل ۴ تصویر میکروسکوپی SEM از لایه خوردگی. در لایه B بخشهای خاکستری تیره و خاکستری روشن به ترتیب مگنتیت و ژئوتیت است (بزرگنمایی $\times 177$).

لایه به صورت پودر و سست است به راحتی از سطح فلز جدا شده و منجر به خوردگی بیشتر خواهد شد، ولی در آهنهای باستانی این لایه‌های اولیه با گذشت زمان به دلیل اکسایش ناقص به لایه‌های فشرده مگنتیت و وستیت تبدیل شده‌اند که نقش محافظ را داشته و از ادامه خوردگی جلوگیری کرده‌اند و به همین دلیل مغز فلزی حفظ شده است. با توجه به عدم وجود خوردگی فعال، نیازی به حذف کلرید نیست و فقط برای نگهداری این قبیل اشیاء، باید رطوبت نسبی زیر ۳۵٪ باشد تا از خوردگی ناشی از رطوبت جلوگیری شود.

مراجع

1. Stambolov, T. (1985) *The corrosion and conservation of metallic antiquities and works of arts*, Central research laboratory for objects of art and science, Amsterdam, 63-120.
2. Riederer, J. (1987) *Archäologie und chemie, Druckerei*; Paling, Cologne, 142-149.
3. Tylecote, R.F., Black, J.W.B. (1980) *Studies in Conservation*, **25**, 87.
4. Gilbeg, M.R. Seeley, N.J. (1981) *Studies in Conservation*, **26**, 50.
5. Turgoose, S. (1982) *Studies in Conservation*, **27**, 97.
6. Nord, A.G., Lindahl, K. (1993) *Studies in Conservation*, **38**, 133.
7. Mac Lead, I.D. (1991) *Studies in Conservation*, **36**, 222.
8. Turgoose, S. (1985) *Studies in Conservation*, **30**, 13.

۹- سوداگر، لیلا، پایان نامه کارشناسی ارشد، ۱۳۷۴، دانشگاه هنر.

**Fast Oxidation of Styrene by Oxygen Molecule
with Metal Porphyrin Mn(TPP)OAc Supported
on Alumina or Silica in the Presence of Electron
Transfer Agents in Various Solvents**

Tabatabaeian^{*}, K., Zanjanchi, M.A., Ebrahimi, A. and Yazdani, N.

*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Guilan, P.O.Box 1914,
Rasht, Iran.*

Keywords: *Tetraphenyl porphyrin, γ -Alumina, Silica, Tetra-n-butyl ammonium borohydride, Catalyst, Styrene.*

Abstract: The protons on a silica or alumina surface can be replaced by manganese(III) porphyrin cations, Mn(TPP⁺). Manganese(III) porphyrin supported on silica and alumina can activate dioxygen in the presence of additional NaBH₄ or [NBu₄][BH₄] as an electron source and styrene, affording 1-phenyl ethanol and acetophenone in a 4:1 ratio. When oxidation was applied in a mixture of benzene/ethanol, Mn(TPP⁺) heterogeneous catalyst was desorbed from silica and alumina surface. The oxidation of styrene has also been studied in two phases systems H₂O/CH₂Cl₂ in the presence of NaBH₄ and tetra-n-butyl ammonium bromide as a phase transfer catalyst. Manganese(III) porphyrin remained stable and major product was 1-phenyl ethanol, when dichloromethane used in the presence of catalyst supported on alumina, the only product was 1-phenyl ethanol.