

Research Paper

Microstructure studies of bimetallic artifacts excavated from site of Ziviyeh

*Parastou Naeimi Taraei¹, Abolghasem Dolati², Seyed Mohammadamin Emami³

1- PhD student, Art University of Isfahan, Isfahan, Iran.

2- Professor, Department of Material Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

3- Assistant Professor, Department of Conservation-Restoration of Historic- Cultural Properties, Art University of Isfahan, Isfahan, Iran.

Citation: Naeimi Taraei P, Dolati A, Emami S. M. Microstructure studies of bimetallic artifacts excavated from site of Ziviyeh. Metallurgical Engineering 2017; 20(3): 219-231 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2018.69006.1145>.

doi : <http://dx.doi.org/10.22076/me.2018.69006.1145>

ABSTRACT

The Production of iron- bronze bimetallic artifacts is one of the techniques of the Bronze Age to the Iron transitional period. In this research, in order to assess the alloy composition and method of production, two iron-bronze bimetallic objects in the site of Ziviyeh have been studied as one of the important Iron Age sites in Iran. The microstructure of the cross section of objects, the phases and metallic and nonmetallic inclusions was studied by the optical microscope (OM) and the scanning electron microscope equipped with an elemental analysis (SEM-EDX). The results shows the ferrite-pearlite microstructure and preferred orientation of inclusions in substrate of base metal that is decorated with bands of tin- bronze alloy. The amount of carbon in different parts of the body of objects is not the same. Dendritic microstructure and distribution of gas holes in copper phase of bronze strips confirmed the use of casting-on technology in production of bronze layers. Fine grains and twin lines in the outer edges of bronze strips are the result of final hot working.

Keywords: Bimetallic artifacts, Ziviyeh, Iron, Copper, Casting on.

■.....■

* *Corresponding Author:*

ParastouNaeimiTaraei, MSc.

Address: Art University of Isfahan, Isfahan, Iran.

Tel: +98(21) 66736524

E-mail: p.naeimi@aui.ac.ir

مطالعه ریز ساختار آثار دوفلزی مکشوفه از محوطه باستانی زیویه

*پرستو نعیمی طرئی^۱، ابوالقاسم دولتی^۲، سید محمد امین امامی^۳

- ۱- دانشجوی دکتری، دانشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی فرهنگی، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران.
 ۲- استاد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران.
 ۳- دانشیار، دانشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی - فرهنگی، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران.

چکیده

ساخت اشیای دو فلزی آهن-مفرغ از فنون دوره انتقالی عصر مفرغ به آهن بشمار می‌روند. در تحقیق حاضر مطالعه ای جهت بررسی ترکیب آلیاژی مورد استفاده و شیوه ساخت دو قطعه مطالعاتی دوفلزی آهن-مفرغ از محوطه زیویه به عنوان یکی از محوطه‌های عصر آهن ایران انجام گرفته است. جهت مطالعه ریز ساختار مقاطع عرضی آثار، از میکروسکوپ نوری انعکاسی و به منظور مطالعه فازها و آخال‌های فلزی و غیر فلزی از میکروسکوپ روبش الکترون مجهز به دستگاه آنالیز عنصری (SEM-EDX) استفاده شده است. نتایج نشان دهنده ریز ساختار فریتی-پرلیتی و ناخالصی‌های اکسیدی جهت دار در زمینه فلز بدنه قطعاتی است که با نوارهایی از جنس آلیاژ برنز قلع تزئین شده است. میزان کربن در قسمت‌های مختلف بدنه آهنی آثار یکسان نمی‌باشد. ریز ساختار دندریتی و توزیع مک‌های گازی در زمینه فلزی نوارهای تزئینی برنزی، تأییدی بر بکارگیری فن ریخته‌گری در ساخت لایه‌های برنزی می‌باشد. دانه بندی ریز و نوارهای دوقلویی حرارتی در لبه‌های خارجی نوارهای برنزی حاصل کار گرم نهایی است.

واژه‌های کلیدی: آثار دوفلزی، زیویه، آهن، برنز، ریخته جوش.

مقدمه

محصولات خوردگی در پدیده مس زدایی برنزه‌های باستانی گورستان تول تالش گیلان [۱۰] و بررسی پدیده خوردگی دوره‌ای در تعدادی از اشیاء تاریخی برنز قلع [۱۱] نمونه‌هایی از این بررسی‌ها می‌باشند. عصر آهن در مطالعات باستان شناسی ایران جایگاه مهمی دارد. استفاده از آلیاژ برنز برای ساخت آثار تزئینی و مذهبی در طول عصر آهن ایران (۵۰۰-۱۵۰۰ BC) معمول بوده است [۱۲، ۴]. گزارش‌های مختلفی از روند ساخت و ترکیب آلیاژی برنز قلع بکار رفته در آثار برنزی اوایل عصر آهن وجود دارد. در مطالعات انجام شده بر روی نمونه‌های مطالعاتی محوطه سنگتراشان (۸۰۰-۱۰۰۰ ق. م) به استفاده از آلیاژ برنز قلع (%۱۳/۵۶-۴/۱۸ قلع) به عنوان بیشترین نوع آلیاژ مس مورد استفاده در عصر آهن اشاره شده است [۱۳، ۱۲]. با توجه به نتایج موجود، در نمونه‌های مفرغی حسنلو با استناد به آنالیزهای انجام شده، میزان قلع از درصد بسیار پایین در یک سنجاق شیردیس تا %۱۲/۷ در سنجاق شیردیس دیگر متغیر است [۱۴]. البته در بسیاری از آثار برنزی عصر آهن ایران به صورت معمول مقادیر اندک سرب و آرسنیک هم به عنوان ناخالصی ناشی از سنگ

استفاده از مس و آلیاژهای آن به محوطه علی کش در جنوب غربی ایران که مس طبیعی در آن یافت شده است، باز می‌گردد [۳-۱]. مس طی ۹۰۰۰ سال در فلات ایران مورد استفاده بوده و با تولید آلیاژ برنز، استفاده از آن برای ساخت آثار مختلف به مدت ۵۰۰۰ سال ادامه یافته است [۴]. طیف گسترده ای از مراکز تولید مس محلی در مناطق مختلف غرب و مرکز ایران وجود داشته و تکنولوژی استخراج مس در عصر برنز پیشرفت نموده است [۵]. اولین توصیف از روند فرسایش مصنوعات قدیمی ساخته شده از برنز قلع به قرن ۱۹ باز می‌گردد [۶]. لیکن مطالعه درخصوص ریز ساختار و بررسی خوردگی آثار برنز قلع بسیار است و این در رابطه با آثار برنزی مکشوفه از محوطه‌های باستانی ایران هم صادق است. شناسایی ماهیت شیمیایی لایه‌های موجود در برنزه‌های باستانی از نقطه نظر لایه نگاری محصولات [۷]، مطالعات ریز ساختار اشیاء برنزی محوطه عصر آهن باباجیلان لرستان [۸] به عنوان محوطه ای از عصر آهن [۹]، لایه نگاری شش شیء فلزی از نقطه نظر ترکیب شیمیایی و ماهیت لایه‌ها و

* نویسنده مسئول:

پرستو نعیمی طرئی

نشانی: اصفهان، دانشگاه هنر اصفهان، دانشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی فرهنگی.

تلفن: ۶۶۷۳۶۵۲۴ (۲۱) ۹۸+

پست الکترونیکی: p.naeimi@aui.ac.ir

حسنلو نیز از لحاظ ترکیب ساختاری در بیشتر موارد متوسط بین آهن چکش خوار (با هیچگونه میزان کربن) و فولاد (آهن با میزان نسبتاً بالایی از کربن) می‌باشند [۲۰]. یکی از مجموعه‌های مهم باستان‌شناختی عصر آهن، محوطه باستانی زیویه است. اولین گزارش تخصصی در رابطه با کشفیات زیویه توسط آندره گدار در سال ۱۹۵۰ میلادی به چاپ رسیده است [۲۵]. بیش از دو هزار شیء آهنی منحصر به فرد در جریان کاوش‌های محوطه زیویه و گورستان چنگبار به دست آمده‌اند. در میان این آثار تعدادی آثار دوفلزی هم وجود دارد. این مجموعه هم بعلاوه تنوع زیاد گونه‌های اشیاء و تکنولوژی بکار رفته در ساخت آنها و هم به خاطر اطلاعات با ارزشی که در زمینه تحول و پیشرفت تکنولوژی آهنگری در اختیار ما می‌گذارند دارای ارزش بسیار بالایی هستند. با وجود شهرت فراوان زیویه و اهمیت آن در مطالعات عصر آهن ایران و وسعت زیاد گورستان چنگبار و ارتباط تنگاتنگ آن با زیویه، متأسفانه اطلاعات و داده‌های باستان‌شناختی منتشر یافته از آن بسیار محدود است [۲۶]. بر این اساس در تحقیق حاضر دو اثر دوفلزی آهن-مفرغ مطالعاتی (احتمالاً با کاربری دسته خنجر) مکشوفه از محوطه زیویه انتخاب شده و مورد مطالعه ساختاری قرار گرفته‌اند. این آثار متعلق به اوایل عصر آهن بوده، متأسفانه اطلاعات دقیق تری از این آثار به صورت گزارش‌های باستان‌شناسی ارائه و چاپ نشده است.

روش تحقیق

در تحقیق صورت گرفته، برای بررسی محصولات ناشی از فرایند خوردگی از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس مدل X'Pert PRO MPD ساخت کمپانی PANalytical کشور هلند استفاده شده است. جهت مطالعه سطوح صیقلی فلزی به منظور مطالعه ریز ساختار و تکنیک ساخت، بعد از برش لازم از مقطع، نمونه‌های انتخابی در رزین اپوکسی‌مانت شده و با استفاده از سنباده‌های مختلف (با مش بین ۱۰۰ تا ۲۰۰۰) مراحل آماده سازی نمونه انجام گرفته است. در نهایت نمونه مذکور با نمد پولیش و با استفاده از سوسپانسیون الماسه، پولیش داده شده و سطح صیقلی نمونه‌ها با میکروسکوپ نوری مدل Olympus, PMG3 مطالعه شده است. به منظور دستیابی به جزئیات بیشتر و مطالعه فازها و آخال‌های فلزی و غیر فلزی موجود در زمینه فلزی از میکروسکوپ‌های روبش الکترون (SEM) Tescan مدل VEGA مجهز به دستگاه آنالیز عنصری EDX استفاده شده است.

نتایج و بحث

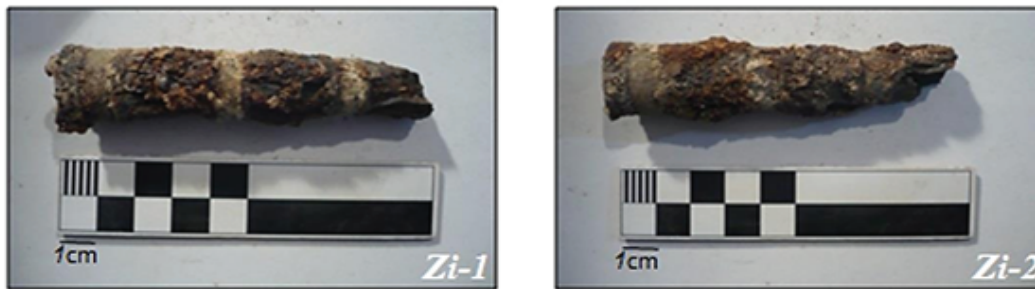
محوطه زیویه در ۴۵ کیلومتری شرق شهرستان سقزدر استان کردستان قرار دارد. زیویه، از محوطه‌های باستانی کلیدی هزاره اول در شمالغرب ایران است. با کشف تصادفی اشیای گوناگون

معدن اولیه در ترکیب آلیاژ برنز قلع گزارش شده‌اند [۱۵]. مطالعات میکروسکوپی نمونه آثار مفرغی مکشوفه از حسنلو نشان دهنده تکنیک ساخت ریخته‌گری، انجام کار سرد یا گرم، سپس عملیات حرارتی و در نهایت انجام کار سرد نهایی در روند ساخت آثار برنزی در اوایل عصر آهن این محوطه است [۱۶].

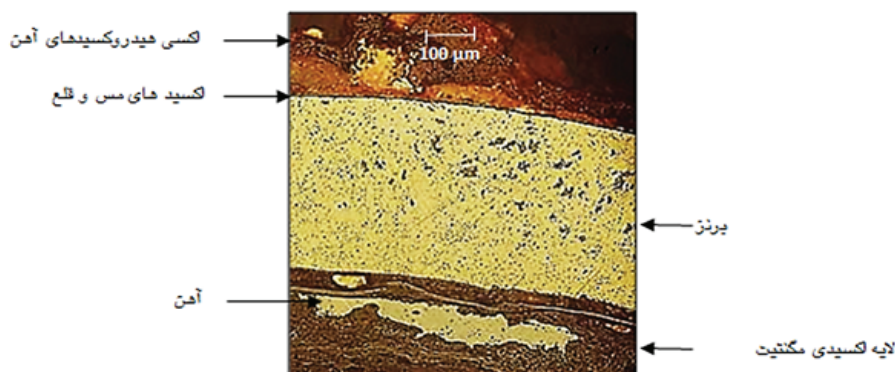
تولید آثار دو فلزی از فنون مورد استفاده در دوره انتقالی (عصر مفرغ به عصر آهن) است. نمونه‌هایی از این آثار در کنعان و قبرس به دست آمده است که متعلق به قرون ۱۰-۱۲ پیش از میلاد بوده و به عنوان آثاری خاص و نه به هدف سودآوری ساخته شده‌اند [۱۷]. نمونه‌ای از این آثار در اوایل عصر آهن در گورستانی باستانی در منطقه‌ای از کشور چین^۱ هم مشاهده شده است و به نظر می‌رسد که آهن از شمال غربی ایران طی قرون ۹-۱۰ قبل از میلاد به این منطقه معرفی شده باشد [۱۸]. ساخت اشیای دو فلزی آهن-مفرغ در ایران در ابتدای عصر آهن در مناطق شمال، شمال غرب، شمال مرکزی و زاگرس مرکزی [۱۹] صورت گرفته است. در اوایل عصر آهن از توده آهنی اسفنجی حاصل از احیاء سنگ‌های معدنی با گستره کربن بسیارمتنوع استفاده شده است و ریخته‌گری مفرغ بر روی اشیاء آهنی (فن ریخته‌جوش) با استفاده از قطعات نامشابه از آهن کربنیزه شده بوده است [۲۰]. در آثار دوفلزی این عصر، برخلاف دسته‌های مفرغی که صرفاً از طریق قالب گیری شکل می‌گرفتند تیغه‌های آهنی بدون نیاز به قالب گیری از طریق چکش کاری ساخته می‌شدند. البته در برخی از جنگ افزارهای دو فلزی دسته‌ها از مفرغ و تیغه‌ها از آهن ساخته و پرداخته و در نهایت دو قسمت به هم پرچ می‌شدند [۲۱]. مطالعات میکروسکوپی انجام شده توسط ریدنوکس (۱۹۶۳) و پیگوت، روی دو قسمت برنزی و آهنی یک اثر دو فلزی متعلق به اوایل عصر آهن با منشأ نامشخص، ساختار درختی^۲ را در طوقه برنز قلع (۹۶/۹۶ مس و ۰/۸۷ قلع) ریخته جوش شده روی بدنه آهنی و غیبت کامل پرلیت در قسمت‌هایی از بخش آهنی نمونه (% ۹۹/۵ - ۹۹/۴ آهن) و افزایش تعداد کولونی‌های پرلیت در عمق هسته آهن را نشان داده است [۲۲].

از محوطه‌های مطرح عصر آهن ایران آثار آهنی بسیاری هم به دست آمده است. مطالعات مختلف انجام شده در گذشته بر روی نمونه شمشیرهای آهنی عصر آهن لرستان درجه کربنی شدن مختلف و ناهمگن را در این آثار نشان داده است [۲۳]. نتایج مطالعات نمونه‌های آهنی منسوب به لرستان متعلق به موزه رضا عباسی نشان داده است که برخی از آثار این مجموعه از آهن نسبتاً خالص ساخته شده و ساختار فریتی داشته و برخی دیگر با میزان کربن مختلف دارای ریز ساختار فریتی-پرلیتی هستند [۲۴]. اشیاء آهنی مکشوفه از

1. Xinjiang region
2. Dendritic structure



شکل ۱. قطعات مطالعاتی دوفلزی انتخابی از محوطه زیویه، Zi-1 و Zi-2



شکل ۲. تصویر میکروسکوپ نوری (۲۵X) با نور قطبیده از نمای کلی لایه‌های موجود در سطح مقطع نمونه Zi-1

شناختی زیویه و چنگبار از سال ۱۳۵۵ مجدداً آغاز و پس از توقف چند ساله مجدداً از سال ۱۳۷۳ به سرپرستی نصرت الله معتمدی و سیمین لک پور پیگیری شده است.

از بین آثار مکشوفه از حفاری‌های صورت گرفته در محوطه زیویه، دو اثر مطالعاتی دوفلزی کمیاب به منظور مطالعه بیشتر انتخاب شده است. این آثار قطعات توخالی و احتمالاً باقیمانده‌هایی به شکل دسته خنجر هستند و از دوفلز غیر هم جنس ساخته شده‌اند. (شکل ۱)

با استناد به نتایج تجزیه دستگاهی تفرق سنج پرتو X محصولات خوردگی و مطالعات میکروسکوپی، با وجود خوردگی در این آثار، هنوز باقیمانده‌هایی از مغزه فلزی در کنار لایه‌های اکسیدی^۴ و اکسی هیدروکسیدهای آهن^۵ در مقطع عرضی نمونه Zi-1 وجود دارد. (شکل ۲)

توزیع یکنواخت مک‌های گازی در زمینه فلزی فاز مس در شکل ۴ و ظاهر شدن شواهدی از تبدیل ساختار دندریتی به ساختار دانه بندی طی مراحل انجماد در تصاویر بعد از عملیات حکاکی نمونه Zi-1 در شکل ۳، تأییدی بر بکارگیری فن ریخته‌گری در ایجاد نوارهای تزئینی مس است.

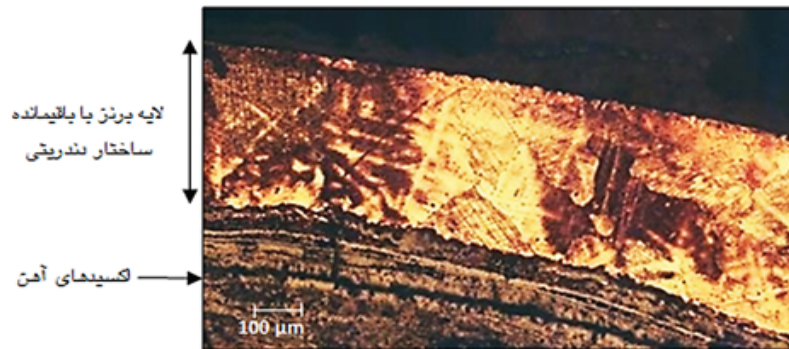
نوارهای دوقلویی حرارتی در مرز خارجی نوار برنزی در ریز ساختاری با دانه بندی ریزتر از دانه بندی اصلی در سطوح

و چشمگیری از محوطه زیویه در دهه‌ی ۱۳۲۰ ه.ش. و راهیابی این اشیای کم نظیر به موزه‌ها و مجموعه‌های مختلف جهان، تاریخ‌گذاری اشیاء زیویه و انتساب اغلب آن‌ها به تمدن‌ها و اقوام شناخته شده این دوره همچون آشوریان، اورارتوها، سکاها، ماناها و مادها طی تحقیقاتی توسط محققین مختلف انجام گرفته است. باستان‌شناسان زیادی در مورد سبک و دوره تاریخی اشیاء این مجموعه بحث کرده‌اند. ادیت پرادا به سبکی ترکیبی و دوره تاریخی مادها در مورد آثار به دست آمده از زیویه اشاره می‌کند و بر این باور بوده است که این آثار از مکان دیگری به این منطقه ارسال شده است [۲۷]. لیکن چارلز ویلکینسون به نشانه‌هایی از هنر محلی در این آثار اشاره دارد [۲۸]. بارنت محقق دیگری است که این آثار را به قبل از دوره هخامنشی نسبت می‌دهد [۲۹]. دیاکونف تمامی آثار به دست آمده از محوطه زیویه را به قبل از اواسط قرن هشتم ق. نسبت داده است [۳۰]. لیکن در ارزیابی‌های اخیر صورت گرفته، گاهنگاری پیشنهادی آثار به دست آمده روی آثار زیویه، از اواخر عصر آهن II تا دوره ماد را در بر می‌گیرد [۳۱]. شهرت زیویه منجر به انجام چند نوبت حفاری تجارته بین سال‌های ۱۳۲۵ تا ۱۳۳۲ در این محل شد. پس از آن در دهه ۶۰ م. مطالعات میدانی کوتاه مدتی به شکل بررسی سطحی و برخی کاوش‌های محدود توسط رابرت دایسون^۳ انجام گرفت [۲۶]. کاوش‌های گسترده باستان

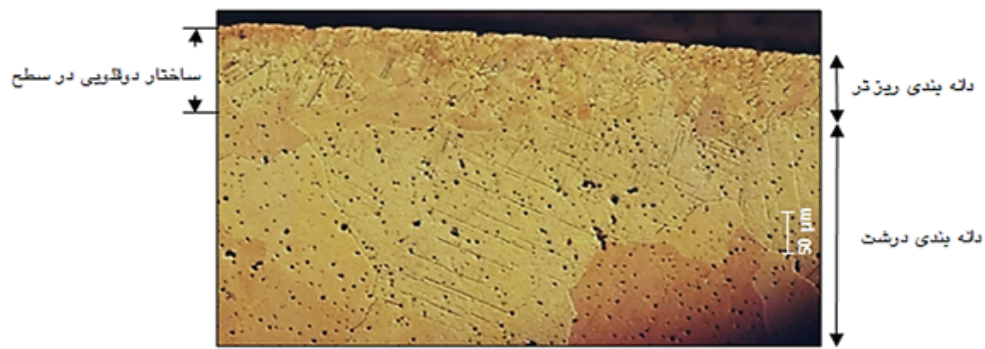
3. Dyson

4. Magnetite, copper and Tin oxides

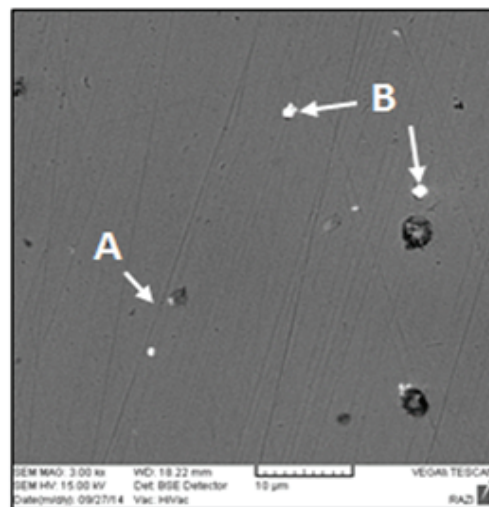
5. Goethite and Lepidocrosite



شکل ۳. تصویر میکروسکوپ نوری (۲۵X) بعد از حکاکی از لایه برنزی نمونه Zi-1



شکل ۴. تصویر میکروسکوپ نوری (۵۰X) از قسمت خارجی زمینه فلزی نوار برنزی نمونه Zi-1، بعد از حکاکی



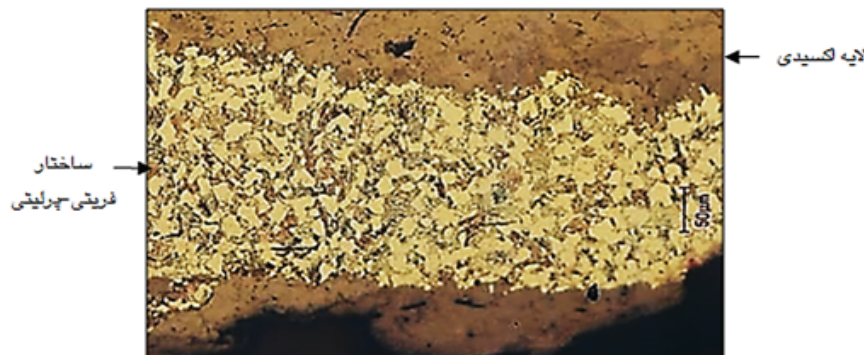
شکل ۵. تصویر میکروسکوپ روبش الکترون (SEM) از زمینه آلیاژ برنز مس-قلع، نوار برنزی قطعه ۱-Zi

خارجی نوار برنزی حاصل چکش کاری انجام شده برای شکل دهی نهایی می‌باشد.
نوارهای تزئینی پایه مس، آلیاژ برنز با ساختار تک فاز آلفا با آخال‌های فلزی سرب توزیع شده به صورت یکنواخت در

داخلی در شکل ۴، نشان دهنده شکل دهی نهایی احتمالاً با انجام کار گرم در ناحیه سطحی این نوار و در نتیجه تغییر فرم و تبلور مجدد در سطح این نوار برنزی است و تغییر شکل نوارهای دوقلویی و خطوط لغزش ظاهر شده در قسمت‌های

جدول ۱. تجزیه عنصری به روش EDX از زمینه آلیاژ برنز مس-قلع و فازهای مختلف موجود در قطعه Zi-1

فاز	%Cu	%Sn	%Zn	%Pb
زمینه کلی	۹۱/۰۲	۸/۳۷	۰/۶۱	-
A	۸۹/۹۰	۱۰/۱۰	-	-
B	۴۳/۶۱	۱/۴۹	-	۵۴/۹۰



شکل ۶. تصویر میکروسکوپ نوری (۵۰X) از لایه فولاد نمونه Zi-1. بعد از اچ

جدول ۲. تجزیه عنصری EDX از زمینه فلزی و ذره‌های اکسیدی موجود در لایه آهن نمونه Zi-1

فاز	%Fe	%C	%Si	%O	%Al	%Ca	%K	%Na	%Mg	%Ti
زمینه کلی	۹۹/۳۹	۰/۵۳	۰/۰۷	-	-	-	-	-	-	-
ذرات اکسیدی	۵/۰۷	-	۱۹/۸۳	۵۰/۵۳	۸/۳۹	۷/۸۳	۳/۱۸	۲/۱۲	۱/۰۹	۱/۹۷

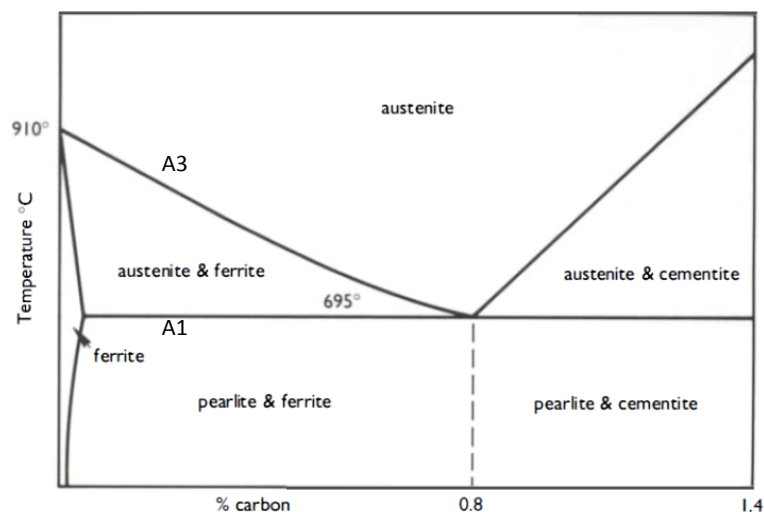
کم باشد، فریت در مرزخانه‌های آستنیت هسته می‌بندد و به شیوه ای بلوکی شکل با تشکیل دگر ریخت‌های مرزخانه ای رشد می‌کند. اگر فوق سرمایه بیشتر شود تمایل فزاینده ای به رشد فریت در مرزخانه‌ها به صورت صفحه‌های ویدمن اشتاتن مشاهده می‌شود [۳۳].

چنین روندی در قسمتی از نمونه مورد بررسی، در کنار ساختار پرلیتی سایر قسمت‌های فولادی در شکل ۸ مشاهده می‌شود. نمونه چنین ریز ساختاری در تصاویر میکروسکوپ نوری تیغه خنجری بی‌زانی پیش از این هم گزارش شده است [۳۴]. با مطالعه میکروسکوپی قسمت‌های مختلف ریز ساختار آهن در قطعه Zi-1، میزان کربن متغیر است. یک طرف عمدتاً غنی از کربن با تشکیل صفحات جانبی ویدمن اشتاتن بوده لیکن اغلب مناطق از ریز ساختار دانه‌های فریت-پرلیت نسبتاً یکنواخت تشکیل شده است.

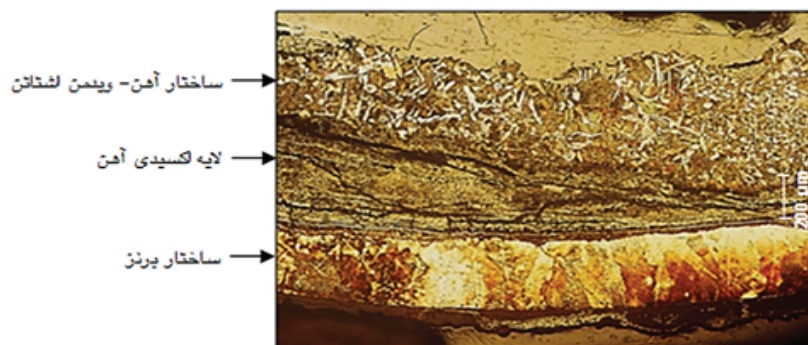
دلیل گذار از ساختار مرزخانه ای به صفحات جانبی ویدمن اشتاتن با افزایش فوق تبرید هنوز کاملاً درک نشده است لیکن برخی از محققان معتقدند که آهنگ‌های نسبی مهاجرت فصل

زمینه برنز مس-قلع است. (شکل ۵ و جدول ۱) با استناد به شکل ۶، ماده اصلی مورد استفاده در بدنه اصلی دسته خنجر در این نمونه، آلیاژی از آهن با مقادیر نسبتاً زیادی کربن است. لیکن با توجه به شواهد تاریخی موجود مشخص نیست که افزودن این میزان کربن به ترکیب آهن هدفمند و به منظور تهیه آلیاژ فولاد کربن دار بوده است یا ناآگاهانه از آهن اسفنجی کربنیزه شده در زمان تهیه استفاده شده است. فازهای ناخالصی اکسیدی به دام افتاده و مخلوط شده در زمینه فلزی فولاد طبق جدول ۲، دارای جهت‌گیری ترجیحی در راستای فرایند انجام شده می‌باشند.

با توجه به میزان بسیار اندک آهن باقی مانده از ساختار نمونه، سنجش کمی آنالیز عنصری توسط روش‌های کربن-گوگرد و کوانتومتری میسر نشده است لیکن اندازه گیری کربن به روش کربن-گوگرد در قطعات مطالعاتی دیگر مکشوفه از زیویه کربن حدود ۰/۶٪ را نشان داده است [۳۲]. نسبت بالای فاز پرلیت به فاز فریت در ریز ساختار فریتی-پرلیتی لایه آهن نمونه مورد نظر در شکل ۶، تأییدی بر وجود مقادیر قابل توجهی کربن در ترکیب آلیاژی این قسمت است. در نمودار فازی آهن در شکل ۷، در ابتدا تبدیل آستنیت به فریت صورت می‌گیرد. هرگاه فوق سرمایه در زیر A_3



شکل ۷. نمودار فاز آهن-کربن برای فازهای ویدمن اشتاتن، فریت و پرلیت [۳۳]



شکل ۸. تصویر میکروسکوپ نوری (۱۲/۵X) از قسمت آهن نمونه Z1-1، بعد از اچ با محلول نایتال

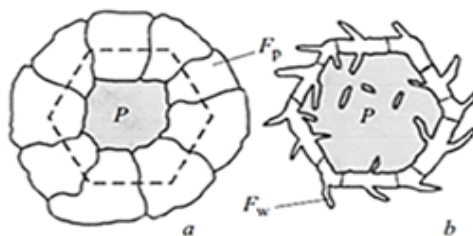
مشترک‌های نیمه همگن^۶ و ناهمگن^۷ با فوق تبرید تغییر می‌کند. اگر فوق تبرید کم باشد فصل مشترک‌های نیمه همگن و ناهمگن با آهنگ‌های مشابهی مهاجرت می‌کنند در حالی که در حضور فوق تبرید زیاد تنها فصل مشترک‌های ناهمگن می‌توانند از افزایش نیروی رانش به طور کامل بهره برداری کنند. در نتیجه مورفولوژی دانه‌های هم محور باید در حضور فوق تبریدهای کم پدید آیند در حالی که در فوق تبریدهای زیاد دانه‌های پولکی (صفحه ای) پدیدار می‌شوند [۳۳].

ساختار ویدمن اشتاتن در فولادهای کم کربن ریخته شده در شرایط خاص تشکیل می‌شود. در حالت معمول ساختار فولاد کم کربن شامل فریت و پرلیت است. (شکل ۹a) کریستال‌های فریت کم کربن^۸ پیرامون دانه‌های آستنیت ابتدایی شکل می‌گیرند و پرلیت در قسمت مغزه تشکیل می‌شود. در ساختار ویدمن اشتاتن در (شکل ۹b) منطقه

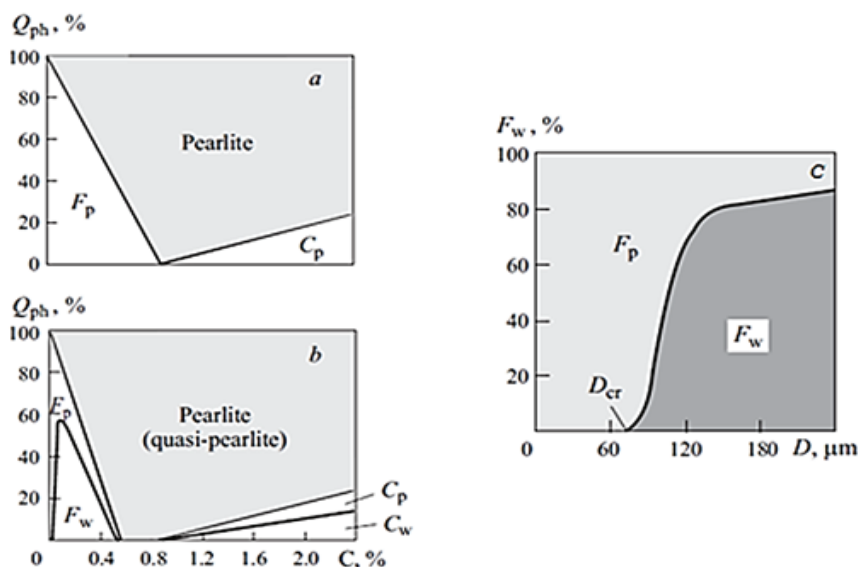
پیرامون آستنیت دارای تنها یک قسمتی از فریت کم کربن است (Fp در شکل ۹) و قسمت دیگر فریت (که اغلب غالب است) در داخل دانه‌های آستنیت به شکل ورق یا شاخه مانند قرار می‌گیرد. (FW در شکل ۹).

فاکتورهای اصلی در تشکیل این ساختار در فولاد عبارتند از اندازه دانه‌های آستنیت، سرعت سرد شدن و ترکیب شیمیایی. در واقع ارتباط کمی بین شکل گیری‌های فریت‌های پیرامونی و ویدمن اشتاتن در فولادهای کم کربن با درصد کربن، اندازه دانه‌های آستنیت و سرعت تبرید مشخص می‌شود و یک خصوصیت مهم ساختار ویدمن اشتاتن برای فولادهای کم کربن نسبت F_w/F_p می‌باشد. مشخص شده است که در فولادهای کم کربن در تبرید آرام ساختار فریت-پرلیت پیش‌بینی می‌شود (شکل ۱۰a). در صورتی که سرد شدن در مجاورت هوا و به سرعت باشد به جز فولادهایی که کربن آنها ۰/۹-۰/۵% بوده و ساختار یوتکتوئید یا شبه یوتکتوئید برای آنها پیش‌بینی می‌شود، سایر غلظت‌های کربن در فولادهای کم کربن می‌توانند دارای ساختار ویدمن اشتاتن شوند. (شکل ۱۰b) [۳۵].

- 6. Semi coherent
- 7. Incoherent
- 8. Hypoeutectoid ferrite



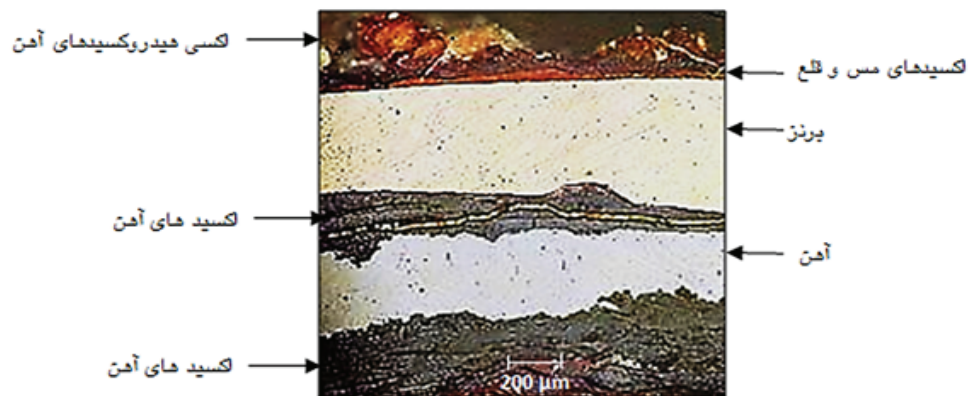
شکل ۹. تصویر ساختار (a) معمول و (b) ویدمن اشتاتن در فولادهای کم کربن (F_p : فریت پیرامون، F_w : فریت ویدمن اشتاتن و P : پرلیت است) [۳۵]



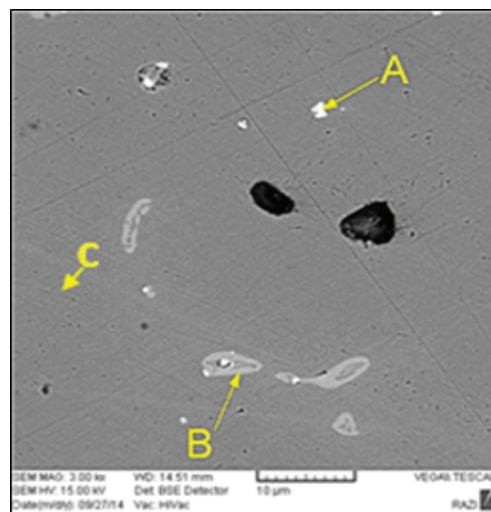
شکل ۱۰. منحنی فازهای فریت پیرامون و ویدمن اشتاتن - درصد کربن (با دانه‌های $80-100 \mu m$ آستنیت) در فولاد با: (a) سرعت تبرید آهسته، (b) سرد شدن در مجاورت هوا (F_p : فریت پیرامون، F_w : فریت ویدمن اشتاتن، C_p : سمیتیت پیرامون، C_w : سمیتیت ویدمن اشتاتن)، (c) منحنی درصد فریت ویدمن اشتاتن - اندازه دانه آستنیت با سرعت تبرید $100-80 K/min$ [۳۵]

با تحقیقات پیشین صورت گرفته در رابطه با آثار آهنی اوایل عصر آهن تاکنون این فرضیه مطرح است که این آثار از قطعات آهن با تأمین حرارت بوسیله ذغال و با عملیات چکش کاری ساخته شده اند. ضمن کربن متغیر در قطعات مختلف مورد استفاده شده در ساخت این نوع آثار به دلیل جذب کربن در محیط کوره و به صورت کنترل نشده و امکان وجود درصد کربن مناسب برای شکل گیری ساختار ویدمن اشتاتن، رسیدن به شرایط حرارتی مناسب برای قسمتی خاص امکان پذیر بوده است. در چنین حالتی که برای دسته خنجر Zi-1 هم قابل توضیح است، در مرحله شکل دهی قطعه آهنی مورد استفاده در ساخت اثر، با درصد کربن زیاد در محدوده فولاد کم کربن ($0.8\% <$)، با افزایش حرارت تا مرحله آستنیت و سرد شدن در مجاورت هوا تشکیل ساختار ویدمن اشتاتن محتمل خواهد بود. این ساختار در قسمتی از اثر مشاهده می‌شود و در قسمت‌های دیگر، شاهد ساختار معمول فریت - پرلیت طی یک تبرید آهسته هستیم. این مورد فرضیه

این روند به اندازه دانه‌های آستنیت اولیه هم بستگی دارد و مشخص شده است که یک اندازه بحرانی برای دانه آستنیت اولیه وجود دارد که در آن، اشکال ویدمن اشتاتن فریت کم کربن در روند تبرید فولاد در مجاورت هوا تشکیل می‌شوند (شکل ۱۰c). در فولادهای کم کربن در صورتی که دارای دانه‌های درشت آستنیت بوده و با سرعت بالا سرد شوند تشکیل ساختار ویدمن اشتاتن محتمل خواهد بود [۳۵]. ساختار ویدمن اشتاتن به صورت معمول در آثار فولادی باستانی هم مشاهده می‌شوند. این ساختار از تشکیل یک فاز جدید در حالت جامد ناشی شده و با الگوی هندسی مشخصی نسبت به سایر قسمت‌های ریز ساختار متبلور می‌گردند. در این حالت یک فاز یکنواخت واحد در درجه حرارت نسبتاً بالا به دوفاز در درجه حرارت پایین تر شکسته می‌شود. ساختار ویدمن اشتاتن می‌تواند در آثار فولادی کم کربن زمانیکه شی بعد از حرارت دادن تا منطقه آستنیت سرد می‌شود شکل گیرد به طوری که رشد دانه آستنیت می‌تواند رخ دهد [۳۶].



شکل ۱۱. تصویر میکروسکوپ نوری (۱۲/۵X) از نمای کلی نمونه Zi-2



شکل ۱۲. تصویر الکترون برگشتی (SEM) از فازهای مختلف درمقطع عرضی آلیاژ Zi-2، آخال‌های سرب (A)، فاز آلیاژی واسطه (B)، زمینه برنز (C)

برنز قلع با مقدار قلع نسبتاً بالا در کنار مقادیری سرب در ساختار آلیاژ برنز-قلع بوده که نتایج آنالیز عنصری فازهای مختلف در جدول ۳ داده شده است.

در تصویر میکروسکوپ نوری بعد از عملیات اچ (با استفاده از محلول الکلی کلرید آهن III) قسمت‌های میانی لایه برنز قلع در شکل ۱۴، دانه‌های فلز همراه با فاز آلیاژی واسطه دلتا ترسیب شده به صورت $(\alpha + \delta)$ یوتکتوید در مرز دانه‌ها مشاهده می‌گردد.

دو نوع تبدیل یوتکتوید مهم در آثار فلزی تاریخی مشاهده می‌شود: یکی در برنز قلع و دیگری در فولاد کربن دار. شکل یوتکتوید در آثار برنزی و فولادی یکسان نیست. در برنز قلع، یوتکتوید شامل دوفاز آلفا (محلول جامد غنی از مس) و دلتا (ترکیب بین فلزی با فرمول شیمیایی $Cu_{31}Sn_8$) است. این فاز یوتکتوید در ریزساختار برنز قلع با درصد قلع بین ۵% تا ۱۵% (و بالاتر) بسته به شرایط شرایط سرد شدن آلیاژ در مرز دانه‌ها ظاهر می‌شود و فاز آبی رنگ دلتا اغلب شامل جزایر کوچک از فاز آلفای پراکنده در آن می‌باشد.

ناهمگن بودن آهن بکار رفته در ساخت آثار اوایل عصر آهن را تشدید می‌کند.

مطالعه مقطع عرضی قطعه Zi-2 با استفاده از میکروسکوپ نوری (شکل ۱۱) و نتایج به دست آمده از تجزیه‌های دستگاهی EDX و XRD، لایه‌های مختلف از فلزات باقیمانده و محصولات خوردگی اکسیدی^۹ و اکسی هیدروکسیدی آهن^{۱۰} را نشان داده است. در قسمت‌هایی از اثر میزان فلز باقیمانده به دلیل خوردگی گالوانیک اندک است.

در مقاطع مختلف مشاهده شده است که در سطح، دانسیته نسبتاً یکنواختی از مک‌های گاز بوجود آمده است که نشان دهنده ریخته‌گری یکنواخت نوار برنزی احتمالاً در سیستم قالب‌گیری بوده است. نوار برنزی در این قطعه شامل ساختار دوفازی از محلول جامد و یک فاز آلیاژی واسطه غنی از قلع همراه با آخال‌های سرب می‌باشد. (شکل ۱۲)

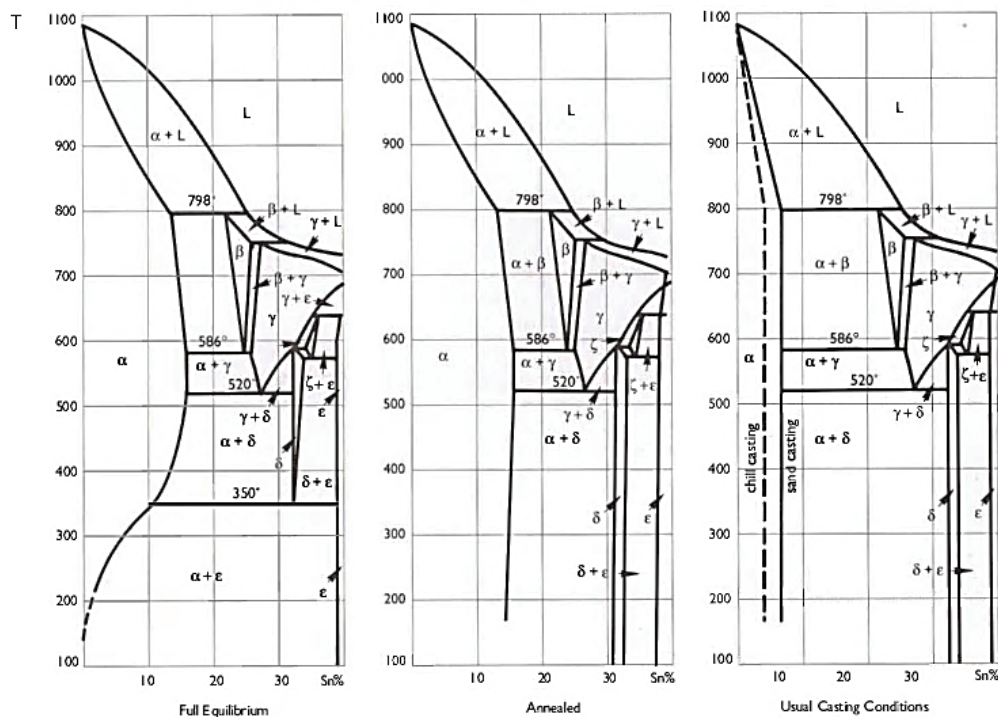
آنالیز نوار برنزی در این قطعه نشان دهنده استفاده از

9. Magnetite, copper and Tin oxides

10. Goethite and Lepidocrosite

جدول ۳. تجزیه عنصری به روش EDX از زمینه فلزی و فازهای مختلف موجود در شکل ۱۲، نمونه Zi-2

فاز	%Cu	%Sn	%Zn	%Pb
زمینه کل	۸۶/۷۱	۱۱/۳۸	۱/۷۰	۰/۲۲
A	-	-	-	۱۰۰
B	۷۳/۸۸	۲۶/۱۲	-	-
C	۸۹/۹۴	۱۰/۰۶	-	-



شکل ۱۳. دیاگرام فاز تعادلی مس-قلع در شرایط مختلف [۳۷]

در شکل ۱۴، مورفولوژی دانه‌ها احتمالاً هم محور بوده که بر اثر کار مکانیکی تا حدودی به صورت دانه بندی کشیده در آمده اند. پیوستگی دانه‌ها و مرز مشترک یکنواخت نشان دهنده مورفولوژی و ساختار یکنواخت بوده و باز شدگی در مرز دانه‌ها مشاهده نمی‌گردد و تغییر فرم پلاستیک در ساختار دانه‌ها موید استحکام بالای آلیاژ می‌باشد.

واکنش‌های اکسیداسیون و احیا در آثار آهنی می‌تواند در حدفاصل فلز و لایه چگال محصولات خوردگی (DPL^(۱)) صورت گیرد. این روند به عوامل مختلفی بستگی دارد. با وجود مگنتیت پیوسته با زمینه فلزی فرضیه انجام واکنش‌های آندی و کاتدی در حد فاصل فلز و این لایه تشدید می‌شود [۳۸]. چنین روندی در هر دو ساختار آلیاژهای Zi-1 و Zi-2 مشاهده می‌شود که با وجود تسریع روند خوردگی به دلیل اتصال آهن با فلز غیر هم جنس مس، نتیجه این روند خوردگی بیشتر در لایه آهن و تبدیل آن به لایه‌های اکسیدی بوده است. با وجود

در واقع در آثار برنزی با افزایش میزان قلع یا طی یک تبرید غیر تعادلی، امکان ترسیب فاز آلیاژی واسطه δ وجود دارد. طبق نمودارهای فاز مس-قلع در شکل ۱۳، فاز یوتکتوئید در ریز ساختار در حین انجماد در ۵۲۰ درجه سانتی گراد تشکیل می‌شود. لیکن این روند به سرعت سرد کردن آلیاژ هم بستگی دارد. فاز δ ترد و شکننده بوده و در صورتی که میزان آن زیاد باشد کار مکانیکی روی برنز مشکل خواهد شد. نتیجه بازپخت برنزهایی با میزان بالای قلع، ساختار دانه بندی همگن از محلول جامد آلفا است که آمادگی ادامه کار برای شکل دهی را دارد زیرا فاز شکننده و سخت دلتا در آن محدود شده است. یوتکتوئید در آثار برنز قلع ناشی از یک سری تغییرات شامل ظاهر شدن فاز آلفا در فاز مایع، تغییر پریتنیک در ۷۹۸ درجه سانتی گراد، ایجاد فاز واسطه بتا و تبدیل آن به فاز گاما در ۵۸۶ درجه سانتی گراد و در نهایت تبدیل فاز گاما به مخلوط آلفا + دلتا یوتکتوئید در حین فرایند انجماد است [۳۷].

11. Dense Product Layers

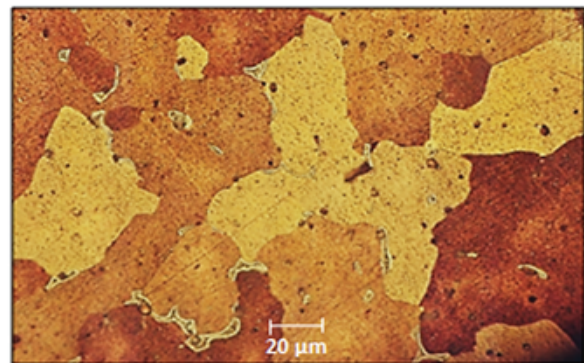
که در آن سطوحی با کربن زیاد در کنار مناطق بدون کربن قرار گیرند. علاوه بر این تغییرات ساختاری مشخصی را می توان با حرارت دادن یک شیء آهنی در حالت احیا در تماس با کربن (کربنی شدن ثانویه) ایجاد نمود. این مورد می تواند یک شیب کربن ایجاد کند [۳۹]. با وجود تفاوت های مذکور، مطالعات فوق حاکی از وجود مقادیری قابل توجه از کربن در قسمت های مختلف زمینه آهن این آثار است. در صورتی که افزودن آهن آگاهانه و به هدف آلیاژسازی صورت گرفته باشد، ساخت اثر از آلیاژ فولاد کربن دار مد نظر بوده است و اگر اضافه شدن کربن به آهن ناآگاهانه بوده باشد، کربنی شدن در حین مراحل ساخت اثر صورت گرفته است.

نتیجه گیری

با توجه به مطالعات صورت گرفته، در هر دو قطعه، آهن به عنوان فلز اصلی در ساخت اثر مورد استفاده قرار گرفته است و با نوارهایی از جنس آلیاژ مس تزئین شده است. خوردگی و ظاهر شدن شواهدی از ساختار دندریتی و توزیع یکنواخت مک های گازی در زمینه فلزی فاز مس، تأییدی بر بکارگیری فن ریخته گری در ایجاد نوارهای تزئینی مس در دو نمونه است. در هر دو مورد آلیاژسازی برنز در قسمت های پایه مس این آثار آگاهانه و به هدف تهیه برنز قلع بوده است. لیکن مراحل تبلور و انجماد در این لایه در قسمت های خارجی و داخلی به صورت یکنواخت نبوده و باقیماندن شواهدی از ساختار دندریتی در قسمت های خارجی گواه این موضوع است. میزان قلع به عنوان عنصر آلیاژی در قطعه Zi-2 بیشتر بوده و همین مورد باعث ترسیب فاز غنی از قلع در زمینه محلول جامد α لایه مس شده است. ظاهر شدن نوارهای دوقلویی حرارتی در مرز خارجی نوار برنزی در ریز ساختاری با دانه بندی ریزتر از دانه بندی اصلی در هر دو نمونه نشان دهنده شکل دهی نهایی با انجام کار گرم در ناحیه بیرونی نوارهای مذکور و در نتیجه تبلور مجدد در سطح نوارهای برنزی است. ماده اصلی مورد استفاده در بدنه اصلی دسته خنجر در هر دو قطعه، آهن با مقادیر نسبتاً زیادی از کربن است لیکن با توجه به شواهد تاریخی اندک موجود از آثار یافت شده، مشخص نیست که افزودن این میزان کربن به ترکیب آهن هدفمند و به منظور تهیه آلیاژ فولاد بوده است یا از آهن اسفنجی کربنیزه شده در زمان تهیه استفاده شده است.

تشکر و قدردانی

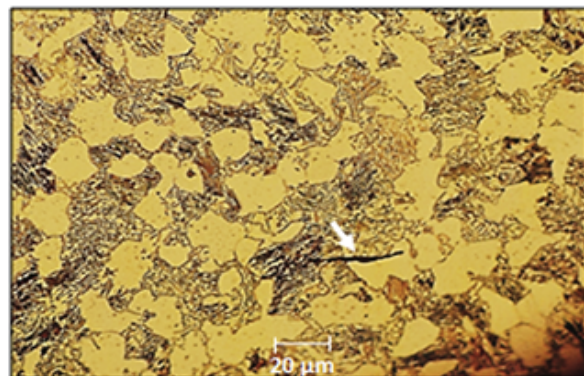
بدین وسیله از اساتید گرامی جناب آقای دکتر غلام رضا وطن خواه و جناب آقای دکتر حسین احمدی اعضاء محترم هیأت علمی دانشگاه هنر اصفهان، جناب آقای دکتر کامران احمدی رئیس پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی- فرهنگی، سرکار خانم نرگس دوستی ثانی و سرکار خانم شیبا خدیر



شکل ۱۴. تصویر میکروسکوپ نوری (۱۲۵X) از زمینه برنز-قلع در نوارهای تزئینی قطعه Zi-2

جدول ۴. تجزیه عنصری به روش EDX از بدنه آهن در قطعه Zi-2

فاز	%Fe	%C	%S	%Si
زمینه	۹۸/۹۰	۰/۸۴	۰/۱۴	۰/۱۱



شکل ۱۵. تصویر میکروسکوپ نوری (۱۲۵X) از قسمت آهنی ساختار Zi-2 بعد از حکاکی با محلول نایتال

این در قسمت هایی از این دو قطعه باقیمانده هایی از فلز آهن مشاهده می شود.

طبق جدول ۴، آنالیز کلی زمینه فلزی بدنه آهن در ساختار Zi-2، استفاده از آلیاژ آهن با مقادیر زیادی از کربن را نشان می دهد. لیکن ظاهر شدن ساختار فریتی-پرلیتی در شکل ۱۵ پس از عملیات اچ با استفاده از محلول نایتال، اشاره به تشکیل این ساختار در شرایط غیر تعادلی دارد.

در شکل ۱۵، اکسیدهای جهت دار در فاز زمینه وجود دارند که در ساختار آهن به دام افتاده اند. عدم یکنواختی ریزساختار از نظر میزان کربن ترسیب شده به صورت ترکیب بین نشین کاربید آهن (Fe_3C) در فاز پرلیت در قسمت های پایه آهن این آثار در مطالعات میکروسکوپی تأیید شده است. آهن های باستانی در بیشتر مواقع دارای ساختاری ناهمگن می باشد. آهنگری یک هسته و توده کربنی شده ناهمگن، می تواند منجر به تشکیل ساختاری نواری شکل شود

رویش الکترون مرکز پژوهش متالورژی رازی و کارشناسان محترم بخش متالوگرافی جهاد دانشگاهی شریف جهت راهنمایی‌ها و زحمات بی‌دریغشان کمال تشکر و قدردانی را داریم.

کارشناسان محترم بخش حفاظت از آثار فلزی و آقای محمود قاسمی کارشناس محترم بخش متالوگرافی پژوهشکده، جناب آقای حسن زاده کارشناس محترم باستان شناسی موزه ملی ایران، جناب آقای رحمانی مسئول محترم بخش میکروسکوپ

References

- [1] P. R. Moorey, prehistoric copper and bronze metallurgy in western Iran (with Special Reference to Lurestan), Iran, 7, pp. 131-153, 1969.
- [2] V. C. Pigott, The development of metal production on the Iranian plateau. An Archaeometallurgical perspective. In: The Archaeometallurgy of the Asian old world, 7, Pigott, V. C. (Ed.), pp. 73-106, 1999.
- [3] C. P. Thornton, T. Rehren, V. C. Pigott, The production of speiss (Iron Arsenide) during the Early Bronze Age in Iran, Journal of Archaeological Science, 36(2), pp. 308-316, 2009.
- [4] O. Oudbashi, A. Hasanpour, Microscopic study on some Iron Age bronze objects from western Iran, Heritage Science, 4(8), pp. 1-8, 2016.
- [5] B. Sodaei, P. Kashani, Analytical assessment of Chaltasian slag: Evidence of early copper production in the central plateau of Iran, Interdisciplinaria Archaeologica National Science in Archaeology, Vol. VIII (2), Online First, 2017.
- [6] E. Figueiredo, M. D. F. Araújo and R. C. Silva, A Study on metallurgy and corrosion of ancient copper-based artefacts from the portuguese territory, 2010.
- [7] عودباشی، ا.، شناسایی ماهیت شیمیایی لایه‌های خوردگی سطحی در برنزهای باستانی، مجله علوم و مهندسی سطح، شماره ۲۰، ۲۹-۱۳، ۱۳۹۳.
- [8] عودباشی، ا.، حسن پور، ع.، مطالعات آزمایشگاهی بر روی آلیاژ و ریز ساختار اشیاء برنزی محوطه عصر آهن باباجیلان لرستان، مطالعات باستان شناسی، دوره ۸، شماره ۱۴۹۱-۱۳۳، بهار و تابستان ۱۳۹۵.
- [9] A. Hasanpur, Z Hashemi, B. Overlaet, The Baba Jilan graveyard near Nurabad, Pish-i Kuh Lurestan- a preliminary report. Iran Antiq, pp. 171-212, 2015.
- [۱۰] حسینی پناه صومعه سرایی، س.، عودباشی، ا.، مرتضوی، م.، مطالعه خوردگی در برنزهای باستانی گورستان تالش گیلان، فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۸۳، ۶۹-۸۳، ۱۳۹۵.
- [۱۱] وطن خواه، غ.، بخشنده فرد، ح.، گلغذار، م.، بررسی پدیده خوردگی دوره ای در تعدادی از اشیاء تاریخی برنزی متعلق به ایران، یازدهمین کنفرانس ملی خوردگی، انجمن خوردگی ایران، ۱۳۸۸.
- [12] O. Oudbashi, M. A. Emami, P. Davami, Bronze in Archaeology: a review of archaeometallurgy of bronze in ancient Iran. In: Collini L. (Ed.) Copper alloys- early applications and current performance-enhancing processes, pp. 161-186, 2012.
- [13] O. Oudbashi and P. Davami, Metallography and Microstructure Interpretation of Some Archaeological Tin Bronze Vessels from Iran, Materials characterization, Vol. 97, pp. 74-82, 2014.
- [۱۴] دوشانتسی، م.، شمال غرب ایران یکی از مراکز مفرغ گری از منظر حسنلو. مجموعه مقالات شهر تاریخی حسنلو، جلد دوم، ترجمه صمد علیون (خواجه دیزج) و علی صدرائی، انتشارات گنجینه هنر، سازمان میراث فرهنگی، صنایع دستی و گردشگری آذربایجان غربی، ۱۱۷-۱۳۸۸.
- [15] C. P. Thornton, Of brass and bronze in prehistoric southwest Asia, In: La Niece S, Hook D. , Craddock P (Eds.), Metals and mines: studies in archaeometallurgy, London: Archetype Publications, pp. 123-135, 2007.
- [۱۶] قاسمی تودشکچویی، م.، حفاظت و نگهداری آثار برنزی به دست آمده از محوطه حسنلو، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد هنر و معماری، تهران، ۱۳۸۸، ۲۵۷-۹.
- [17] N. Yahalom-Mack, The transition from bronze to Iron in Canaan: chronology, technology and context, Radiocarbon, Vol. 57, No 2, pp. 285-305, 2015.
- [18] W. Guo, From western Asia to the Tianshan Mountains: on the early iron artefacts found in Xinjiang, In: J. Mei, Th. Rehren (Eds.), Metallurgy and civilization: Eurasia and beyond archetype, pp. 107-115, London 2009.
- [۱۹] طلائی، ح. عصر آهن ایران، سازمان مطالعه و تدوین کتب علوم انسانی دانشگاه هلاس (سمت)، مرکز تحقیق و توسعه علوم انسانی، ۷۲-۱۳۸۷، ۴۰.
- [۲۰] مظاهری، خ. ظهور آهن، پیام باستان شناس، سال سوم، شماره پنجم، ۵۸-۱۳۸۵، ۳۱.
- [۲۱] طلائی، ح. عصر آهن ایران، سازمان مطالعه و تدوین کتب علوم انسانی دانشگاه هلاس (سمت)، مرکز تحقیق و توسعه علوم انسانی، ۱۰۴-۱۳۸۷، ۱۰۴.
- [22] V. C. Piggot, The Emergence of iron use at Hasanlu, Expedition, Vol. 31, No. 2-3, pp. 67-68, 1989.
- [23] V. Bird, H. Henry Hodges, A metallurgical examination of two early iron swords from Lurestan, Studies in Conservation, Vol. 13, pp. 215-223, 1968.
- [۲۴] نعیمی طرئی، پ. بررسی رفتار خوردگی تعدادی از آثار آهنی منسوب به لرستان متعلق به موزه رضا عباسی، دو فصلنامه تخصصی مرمت و پژوهش، سال سوم، شماره ششم، ۱۸۶-۱۳۸۸، ۱۷۷.
- [25] O. W. Muscrella, Ziwie and Ziwie: The Forgery of a provenience, Journal of field Archaeology, vol. 4, No. 2, pp. 197-219, 1977.
- [۲۶] نقشینه، ا.، طلائی، ح.، نیکنامی، ک.، گورستان عصر آهن چنگیار، نامه باستان شناسی، شماره ۱، دوره اول، ۱۰۷، ۱۳۹۰.
- [27] E. Porda, The Art of Ancient Iran, New York, pp. 140-147, 1965.
- [28] C. K. Wilkinson, More details on Ziwie, Iraq, Vol. 19, pp. 213-220, 1960.
- [29] R. D. Barnett, The treasure of Ziwie, Iraq. , Vol. 18, pp. 111-118, 1956.
- [۳۰] دیاکونف، تاریخ ماد، ترجمه کریم کشاورز، انتشارات پیام، تهران، ۱۳۸۲.
- [۳۱] موچشی، ا.، ارزیابی مجدد گاهنگاری آثار زیویه، مطالعات باستان شناسی، دانشکده ادبیات و علوم انسانی دانشگاه تهران، دوره ۱، شماره ۲، ۱۴۱-۱۳۸۸، ۱۲۱.
- [۳۲] محمدی، ف. ارزیابی پوشش پارالوئید نانوسلیکا در حفاظت آثار آهنی زیویه. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد هنر و معماری، تهران، ۱۳۹۰.
- [۳۳] پورتر، دی. ای.، ایسترلینگ، کی. ای.، استحاله فازها در فلزات و آلیاژها، ترجمه محمد رضا افضل، مرکز نشر دانشگاهی، تهران، چاپ سوم، ۳۵۹-۱۳۸۷، ۳۵۹.
- [34] D. A. Scott, Metallography and microstructure of ancient and historic metals, The Getty Conservation Institute, pp. 116, 1991.
- [35] R. p. Todorov, Kh. G. Khristov, Widmanstatten structure of carbon steels, Metal Science and Heat Treatment, Vol. 46, pp. 49-53, 2004.
- [36] D. A. Scott, G. Eggert, Iron and steel in art: corrosion, colorants, conservation, Archetype publications, p 6-7, 2009.

- [37] D. A. Scott, Metallography and microstructure of ancient and historic metals, The Getty Conservation Institute, pp. 25-28, 1991.
- [38] E. Vega, P. Dillmann, P. Berger, Species transport in the corrosion products of ferrous archaeological analogues: contribution to the modelling of long term iron corrosion mechanisms, In book: Corrosion of metallic heritage artifacts: Investigation, conservation and prediction for long-term behavior, P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo & H. Matthiesen (ed), European Federation of Corrosion Publications, pp. 107, 2007.
- [39] B. Scott, The retrieval of technological information from corrosion products on early wrought iron artifacts, in book: Evidence Preserved in Corrosion Products: New Fields in Artifact Studies, number 8, The United Kingdom Institute for Conservation, pp. 8-14, 1989.