دوفصلنامه تخصصی دانش مرمت و میراث فرهنگی دوره جدید، سال نخست، شماره ۲. پاییز و زمستان ۱۳۹۲

تعیین نوع بازدارنده خوردگی در آلیاژهای تاریخی(۲)

وحید پور زرقان

عضو هیات علمی مرکز تحقیقات باستان شناسی و گروه مرمت آثار تاریخی دانشکده هنر و معماری، دانشگاه زابل

رایانامه: V_poorzarghan@uoz.ac.ir

چکیده: آلیاژهای برنزی تاریخی با توجه به موقعیت قرارگیری و شرایط آن در محیطهای دفن، اکثراً دچار بیماری برنز می-شوند که به مرور زمان باعث تخریب اصلی این آثار می‌گردد. در این راستا برای جلوگیری از تخریب بیشتر این آثار از بازدارنده‌ها استفاده می‌شود. تعیین نوع بازدارنده از نظر کاتیونی، آنیونی و مختلط اهمیت زیادی در کاربرد آن برای جلوگیری بیشتر از این بیماری توسط حفاظتگر آثار دارد. داده‌های دستگاه پتانسیو استات نشان داد تغییر پتانسیل خوردگی بازدارنده نسبت به محلول شاهد به سمت پتانسیل‌های منفی، نشان دهنده‌ی بازدارندگی کاتدی و تغییر پتانسیل خوردگی بازدارنده به سمت مثبت نسبت به پتانسیل خوردگی محلول شاهد نشان دهنده بازدارندگی آندی بازدارنده است اگر این تغییرات جزیی باشند از نوع بازدارنده‌های مختلط محسوب می‌شوند. همچنین تغییر دانسیته جریان در شاخه آندی و کاتدی تأثیر مهمی در نوع بازدارنده ایفا می‌کنند.

کلمات کلیدی: حفاظت، برنز، بیماری برنز، بازدارنده، پتانسیو استات.

***

Determining the type of Corrosion Inhibitors for Historical Alloys

Porzarghan.V

Faculty of art and architecture, Dpt of Conservation of Historic-Cultural Properties, Zabol University

Abstract: Historical Bronze alloys because of the location and condition in the burial environment, mostly suffer bronze disease which gradually lead to complete destruction. In this regard, to prevent further degradation, inhibitors are used. Determining the type of anion, cation or mixed inhibitors plays an important role to prevent the progress of diseases. Data obtained from potentiostat device indicated that potential shift of inhibitor corrosion to positive pole compared with the blank solution is the sign of cathodic inhibition and the potential shift toward the negative pole indicate the anodic inhibition. If these changes occur in partial, the mixed inhibitors could be seen. In addition changes in current densities in the anodic and cathodic pole have an important influence in the type of inhibitor.

Keywords: Conservation, Bronze, Bronze Disease, Inhibitor, Potansiostat.

۱- مقدمه

آسیب‌های ناشی از خوردگی را می‌توان مهمترین آسیب در آثار فلزی به شمار آورد. یکی از این نوع خوردگی‌ها که‌تا َثیر زیادی در از بین بردن آثار و آلیاژهای برنزی دارد بیماری برنز است. اصطلاح بیماری برنز مدت طولانی برای توصیف ظاهر پودری، نقطه‌های سبز روشن روی سطح آلیاژهای مس باستانی استفاده شده است. این فرم خوردگی اولین بار بیماری برنز نامیده شد. این بیماری اول به باکتری یا آلودگی قارچی نسبت داده شد، ولی بعد از مدتی آن‌را به آلودگی کلریدی نسبت دادند. منبع بیماری برنز را وجود کلرید مس (نانتوکیت) می‌دانند. تا هنگامی که نانتوکیت به‌وسیله‌ی لایه بیرونی خوردگی جدا نشود، در محیط اطراف بدون واکنش باقی می‌ماند. به هر حال، اگر ماده حفاظتی پوشش بیرونی نانتوکیت ترک ببیند یا جدا شود نانتوکیت در معرض هوا قرار می‌گیرد. این امر موجب واکنش نانتوکیت با رطوبت و اکسیژن می‌شود و باعث تبدیل آن به یکی از تری هیدروکسی کلریدهای مس می‌شود(Scott 2002,Selwyn 2004). بیماری برنز شکلی از خوردگی حفره‌ای است که شامل حضور و ته‌نشست کلرید مس زیر لایه کوپریت (Cu2O) است. برای برخورد و جلوگیری از این عارضه در طول تاریخ روش‌های مختلفی بکارگرفته شده است (موم‌ها، پوشش دهنده‌ها). با گذشت زمان و توسعه در زمینه‌ی خوردگی ترکیباتی به‌عنوان بازدارنده‌در راستای کند کردن فرآیندهای خوردگی فلزات معرفی گردید. در این راستا برای شناسایی و کارایی نوع بازدارنده و تا ُثیر آن بر روی آثار برنزی و تاریخی بیشتر از روش‌های الکتروشیمیایی استفاده شده است (پورزرقان،۱۳۸۹: ۲-۴۷)که در این مقاله به آن پرداخته شده است.

۲-روش تحقیق

در این مقاله برای انجام آزمایش‌ها در تعیین نوع بازدارندگی، از دستگاه پتانسیو استات مدل SAMA 500 Electro Analyzer System ، شامل سه الکترود، الکترود کمکی ازجنس پلاتین، الکترود مرجع از نوع کلرید جیوه اشباع (کالومل) و الکترود کاری (نمونه مورد بررسی) است. همان‌طور که گفته شد این دستگاه شامل یک منبع تغذیه تولید جریان به صورت DC می‌باشد. در قسمت جلو این دستگاه سه پورت برای اتصال سه الکترود پیل وجود دارد. منبع تغذیه این دستگاه برای نمایش داده‌ها به یک کامپیوتر متصل شده است. قسمت پیل شامل یک ظرف ۱۰۰ میلی لیتر برای محلول الکترولیت و دارای درب پوششی که قسمت‌های خالی روی این درب برای واردکردن الکترودها به داخل ظرف تعبیه شده است. برای کالیبره کردن دستگاه از تکنیک Liner Sweep Voltammety (LSV)Tafel plot استفاده گردید(پورزرقان، ۱۳۸۹: ۳۲-۹۸).

۳- بحث

۱-۳. بازدارنده‌های خوردگی

یکی از روش‌های مفید و موثری که تاکنون برای مقابله با بیماری برنز آثار برنزی معرفی شده است استفاده از بازدارنده-های خوردگی است. بازدارنده‌ها به طور عمومی موادی هستند که در غلظت‌های مناسب، میزان واکنش‌های شیمیایی را کاهش می‌دهند. این مواد می‌توانند از رشد عوامل بیولوژیکی جلوگیری کنند و باعث متوقف ساختن فرآیندهای فیزیولوژیکی شوند. بازدارنده از کلمه‌ی لاتین Inhibere به‌معنی مانع شدن، جلوگیری کردن یا حفظ کردن می‌باشد. بازدارنده در غلظت-های خیلی کم در محیط‌های خورنده باعث به تعویق انداختن خوردگی فلزات می‌شود. غلظت‌های بازدارنده‌های خوردگی می‌توانند از ppm۱ تا ppm ۱۵۰۰ باشد. این مواد می‌توانند به صورت جامد، مایع و یا گاز باشند و در محیط‌های بسته، گازی و آبی بکار روند (Groysman, 2010). اما برای کاربرد این مواد بر روی آثار برنزی شرایط و ویژگی‌هایی لازم است که بتواند کارایی موثر برای حفظ آثار برنزی میراث فرهنگی را داشته باشد(پور زرقان، ۱۳۸۹: ۱۲).

۱-۳-۱. پیشینه استفاده از بازدارنده‌ها در آثار تاریخی

در حوزه‌ی حفاظت و مرمت آلیاژهای فلزی اولین کسی که به‌طور جدی بر روی بازدارنده‌ها کارکرد "مدسن" بود. او در سال ۱۹۶۷ بنزوتری‌آزول را به‌عنوان یک بازدارنده‌ی خوب برای اشیاء مسی معرفی کرد و کارآیی قابل قبولی را برای آن

گزارش کرد. والکر در تحقیقاتی تری‌آزول، بنزوتری‌آزول و نفتوتری‌آزول را برروی اشیا برنجی استفاده کرد و کارآیی قابل قبولی را برای آنها گزارش داد. "کاترین سیس" در یک بررسی جامع ماهیت و مکانیزم این بازدارنده را تشریح کرده است. "کلارادک" تاثیر دو بازدارنده‌ی بنزوتری آزول و سدیم متا سلیکات را مورد بررسی قرار داده است(عودباشی،۱۳۸۰: ۳۵). با استفاده از بازدارنده بنزوتری‌آزول با غلظت ۳٪ ، آینه‌ی کوچک مصری مورد حفاظت قرار گرفت. اما اشیا برنزی که از بحرین بدست آمده به دلیل خوردگی بیش از اندازه از بنزوتری‌آزول۳۰٪ محلول در الکل استفاده گردید (Gerenrot and Eichis Walker 1966; Hoyer 1968) . در مورد بازدارنده‌های BTA آزمایش‌های زیادی توسط فالتر مایر انجام شده است (Faltermeier, 1998). علاوه بر بازدارنده BTA ، بازدارنده AMT نیز مورد توجه بسیاری قرار گرفت. بازدارنده AMT، در زمینه حفاظت فلزات بوسیله‌ی فالتر مایر مورد بررسی قرار گرفت. AMT در حفاظت برنز به دلیل توانایی ایجاد کمپلکس‌های غیر محلول با یون‌های مس (I) و مس(II) در آلیاژهای مسی و محصولات خوردگی انتخاب شده است. و اعتقاد به تشکیل یک لایه کمپلکس پلیمری روی سطح فلز می‌باشد. تشکیل چنین کمپلکس فیلمی بر روی چندین شی که با AMT درمان شده است بوسیله‌ی آنالیزهای مادون قرمز تأیید شده است(Ganorkar,1988). در بررسی و آزمایش‌های انجام شده بر روی مواد مختلف برای قدرت بازدارندگی، نوع بازدارندگی از دستگاهای الکتروشیمیایی، پتانسیو استات، پتانسیو دینامیکی و طیف بینی امپدانس استفاده شده است(Liliana, 2008).

۲-۳. تهیه الکترود کاری برای انجام آزمایش

برای انجام آزمایش‌ها در تعیین نوع بازدارندگی مواد مختلف سعی شد تا الکترود کاری WE تا حدی با درصد آلیاژهای باستانی برنزی مطابقت داشته باشد. برای این منظور الکترود کاری به روش ریخته‌گری با درصد(Cu-10Sn) تهیه گردید(Hassairi et al, 2007). درصد ترکیبات این الکترود با روش کوانتومتری مورد آنالیز قرار گرفت(جدول۱-۳).

جدول۱-۳: درصد ترکیبات آنالیز شده بوسیله‌ی دستگاه کوانتومتر

ترکیب	مقدار به درصد
مس	۹۰/۰۷
قلع	۹/۷۴
سیلیس	۰/۰۷
سولفید	۰/۰۲۱

الکترودها به صورت میله‌ای به طول ۷/۵ سانتیمتر و قطر ۰/۷۳سانتیمتر تهیه گردید. سپس با کاغذ سنباده با شماره های ۴۰۰ تا ۲۲۰۰ پولیش و جلا داده شد (شکل۲-۳). نحوه‌ی قرار گیری الکترود کاری در ظرف آزمایش بسیار مهم می‌باشد. الکترود کاری باید به صورتی باشد که سطح الکترود بر روی سطح الکترولیت قرار گیرد(شکل۳-۳). در غیر این صورت باعث ایجاد نوعی خوردگی شیاری یا ترک‌های مویی بر روی بدنه‌ی الکترود در تماس با سطح الکترولیت می‌شود (مفیدی، ۱۳۸۱)

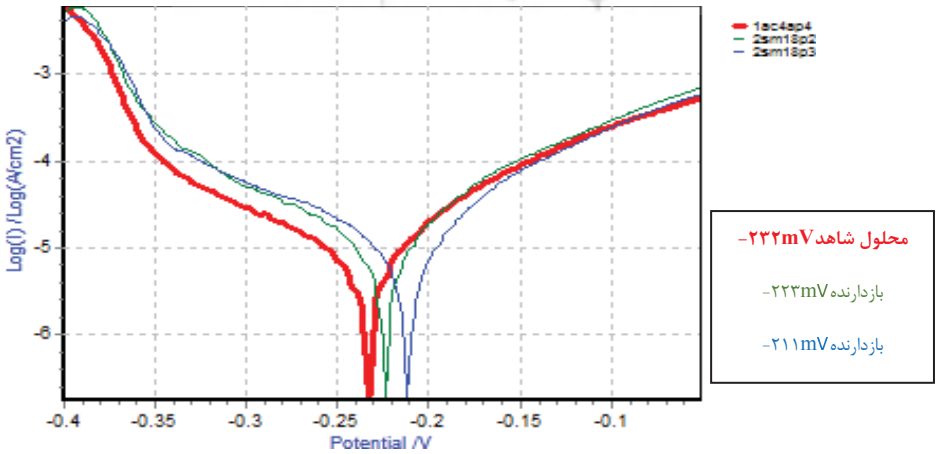
شکل (۲-۳) : الکترودهای برنزی تهیه شد به روش ریخته‌گری با درصد(Cu-10Sn)

شکل (۳-۳):نحوه قرارگیری الکترود بر سطح الکترولیت

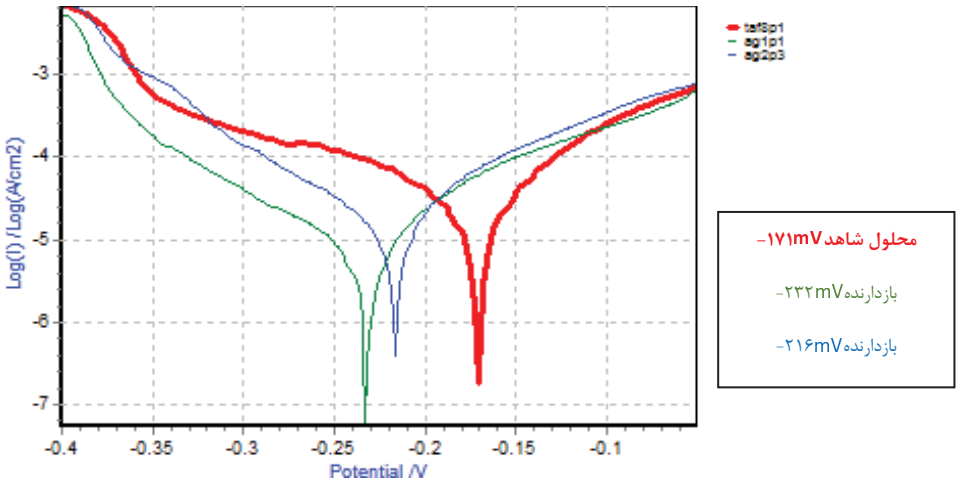
در این مقاله برای انجام آزمایش‌ها در تعیین نوع بازدارندگی، از دستگاه پتانسیو استات مدل SAMA 500 Electro Analyzer System ،استفاده شد. برای کالیبره کردن این دستگاه از تکنیک Liner Sweep Voltammety (LSV) Tafel plot استفاده گردید. در قسمت پارامتر دستگاه، اختلاف پتانسیل E_1=۰/۴ و E_2 =۰/۰۵ بر حسب ولت تعریف شده است. برای Scan Rate ۰/۰۰۱(V/s) در نظر گرفته شد. زمان غوطه وری قبل از هر اندازه‌گیری ۲۰ دقیقه برای دستیابی به پتانسیل تعادلی در نظر گرفته شد. این آزمایش مطابق با استاندارد(ASTM,G5) انجام شد(Stern,1958).

۳-۳. تعیین نوع بازدارنده‌ها (کاتدی، آندی و مختلط)

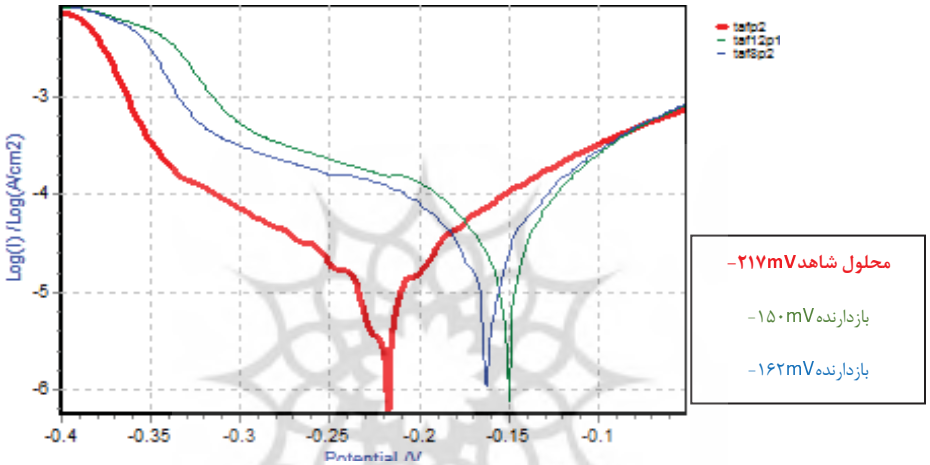
غلظت و نوع بازدارنده مناسب، برای جلوگیری از هر نوع خوردگی که نقش به‌سزایی در حفاظت آثار برنزی دارد، به طریق تجربی تعیین و مشخص می‌شود. بدین منظور از نمودارهای تافل استفاده می‌شود. مقایسه هم‌زمان جریان شاخه‌های کاتدی و آندی و پتانسیل خوردگی حاصل از خوردگی فلز در محلول شاهد نسبت به بازدارنده در تعیین نوع بازدارنده(کاتدی، آندی یا مختلط (کاتدی-آندی) مفید است. تشخیص نوع بازدارنده از روی نتایج حاصل از رسم منحنی‌های تافل(پور زرقان، ۱۳۹۲: ۵۲) به صورت زیر است. در صورتی که جریان هر دو شاخه‌های کاتدی و آندی در حضور بازدارنده نسبت به محلول شاهد کاهش یابد و همچنین تغییر در پتانسیل خوردگی ناچیز باشد(نمودار ۴-۳)، بازدارنده از نوع مختلط (کاتدی- آندی) خواهد بود(Li,et all ,2008). در نمودار پایین که از داده‌های دستگاه پتانسیو استات به دست آمده است پیک قرمز رنگ (نمودار ضخیم‌تر) که دارای پتانسیل خوردگی ۲۳۲ mV- به عنوان پیک شاهد یا پیک محلول خورنده در نظر گرفته می‌شود. دو پیک دیگر که مربوط به ماده بازدارنده است (با خطوط نازک) نشان می‌دهد که حدود چند میلی‌ولت با پتانسیل خوردگی محلول شاهد اختلاف پتانسیل دارند. به دلیل اختلاف پتانسیل خوردگی محسوس نسبت به بازدارنده، این نمودار از نوع بازدارنده مختلط یا مرکب است. در بازدارنده‌های کاتدی جریان شاخه‌های کاتدی در حضور بازدارنده نسبت به شاهد کاهش می‌یابد در حالی که تغییر چندانی در جریان شاخه‌های آندی مشاهده نمی‌گردد، همچنین پتانسیل خوردگی به طور قابل ملاحظه‌ای به سمت پتانسیل‌های منفی جابجا می‌شود(نمودار۵-۳) (Khaled,2008;Morad,Kamal El-Dean,2006). در نمودار پایین، پتانسیل خوردگی محلول شاهد با پیک قرمز رنگ ۱۷۱mV- که توسط دستگاه محاسبه شده است. اما دو پیک دیگر نسبت به پیک شاهد در شاخه کاتدی کاهش یافته است و پیک به سمت مقادیر منفی تغییر داده است. در نمودار تافل پایین بازدارنده از نوع بازدارنده کاتدی است. در بازدارنده‌های آندی در حضور بازدارنده جریان شاخه‌های آندی نسبت به شاهد کاهش یافته در صورتی که جریان‌های شاخه‌های کاتدی برای محلول شاهد و محلول‌های حاوی بازدارنده‌تقریباً یکسان است. در ضمن پتانسیل خوردگی محلول حاوی بازدارنده نسبت به پتانسیل محلول شاهد به سمت مقادیر مثبت‌تر جابجا می-شود(نمودار۶-۳)(Shukla,Singh,Ahmad,Quraishi,2007) در نمودار(۶-۴) پتانسیل خوردگی محلول شاهد(پیک قرمز رنگ) ۲۱۷mV- است که پیک‌های ماده بازدارنده در مقایسه با محلول شاهد یا محیط خورنده دارای پتانسیل خوردگی مثبت‌تری هستند. در نتیجه این پیک‌ها به سمت راست تغییر جهت می‌دهند و نشان از ماده بازدارنده از نوع بازدارنده آندی نمودار است.



نمودار ۴-۳: منحنی پلاریزاسیون تافل. محلول شاهد با پتانسیل خوردگی۲۳۲mV- در برابر مواد بازدارنده



نمودار ۵-۳: منحنی پلاریزاسیون تافل. محلول شاهد با پتانسیل خوردگی ۱۷۱mV- در برابر مواد بازدارنده



نمودار ۶-۳: منحنی پلاریزاسیون تافل. محلول شاهد با پتانسیل خوردگی ۲۱۷mV- در برابر مواد بازدارنده

٤-نتیجه‌گیری

استفاده از بازدارنده‌های خوردگی در متن حفاظت فلز به میزان زیادی مورد توجه واقع شده است. توانایی بازدارنده‌های خوردگی به شکل ترکیبات غیر محلول در سطح فلز می‌تواند پایداری بهتر خوردگی فلز را فراهم سازد و باعث جلب توجه زیادی برای حفاظت اشیا فلزی میراث فرهنگی شود. کاربرد ترکیبات بازدارنده امکان ایجاد یک لایه نازک نفوذ ناپذیری را می‌دهد که می‌تواند باعث کندی فعالیتهای آندی و کاتدی شود. از این روش حفاظتی می‌توان به‌عنوان آخرین و رایج‌ترین راه حل برای مقابله با بیماری برنز و رهایی از این مشکل، استفاده نمود. تعیین نوع بازدارنده اهمیت زیادی در مبحث خوردگی دارد. این آزمایش‌ها که با استفاده از تکنیک Liner Sweep Voltammety (LSV) Tafel plot با دستگاه پتانسیواستات انجام گرفت نشان داد که تغییر جزی بازدارنده‌ها نسبت به محلول شاهد یا خورنده نشان دهنده بازدارنده مرکب است. تغییر و جابجایی بازدارنده نسبت به محلول خورنده به سمت پتانسیل خوردگی منفی، بازدارنده کاتدی و جابجایی بازدارنده به سمت پتانسیل خوردگی مثبت، از نوع بازدارنده آندی محسوب می‌شوند .البته تغییراتی نیز با توجه به نوع بازدارنده در شاخه‌های کاتدی و آندی انجام می‌شود. دستگاه پتانسیو استات علاوه بر مشخص نمودن نوع بازدارندگی می‌تواند مقدار پتانسیل خوردگی، دانسیته جریان خوردگی و شیب‌های تافل را محاسبه نماید که می‌تواند نقش مهمی در مطالعه‌ی فرآیندهای خوردگی آثار برنزی تاریخی را ایفا کند.

۵-منابع

پور زرقان، وحید. ۱۳۸۹، بررسی و امکان استفاده از عسل به عنوان بازدارنده خوردگی در حفاظت اشیاء برنزی تاریخی، پایان نامه کارشناسی ارشد مرمت آثار تاریخی دانشگاه هنر اصفهان.

----------. ۱۳۹۲،اصول و مبانی الکتروشیمیایی در مبحث بازدارندگی خوردگی در آلیاژهای تاریخی، دو فصلنامه تخصصی دانش مرمت و میراث فرهنگی دوره جدید. صص۴۷-۵۴

----------. وطنخواه، غلام‌رضا. بخشنده فرد، حمید رضا. ۱۳۸۸، مروری بر روش‌های حفاظتی در برابر بیماری برنز، دو فصلنامه تخصصی دانش مرمت و میراث فرهنگی.صص۸۹-۹۰

عود باشی، امید. ۱۳۸۰، مطالعه و بررسی کاربرد بازدارنده‌های خوردگی در مرمت اشیاء مسی، پایان‌نامه کارشناسی مرمت آثار تاریخی دانشگاه هنر اصفهان، ص ۳۵

مفیدی، جمشیدی، ۱۳۸۱، اصول الکترو شیمی، دانشگاه تهران، چاپ هفتم .ص ۳۷۷

Bard. A. j. Faulkner.L. R. 1980. Electochemical methods, back cover. New Yourk: Wiley.

Dom´enech-Carb´o. A, Dom´enech-Carb´o. M.T,Costa. V, 2009, Electrochemical Methods in Archaeometry, Conservation and Restoration, Springer

Faltermeier, B. Robert.1999. A corrosion inhibitor test for copper-based artifacts: Studies in Conservation, 44, pp121-128.

Ganokar, M.C., 1988. A novel method for conservation of copper-based artifacts ,Studies in Conservation, 33, pp 97-101.

GERENROT, Y. F., & EICHIs, A. P. 1966. Effect of Benzotriazole on the Electrodeposition of Copper'. Zashch. Metal, 2, 581-583.

Groysman, A. 2009. Corrosion for everybody. Springer..

Hassairi, H., Bousselmi, L., Khosrof, S., & Triki, E. 2008. Characterization of archaeological bronze and evaluation of the benzotriazole efficiency in alkali medium. Materials and corrosion, 59(1), 32-40.

Lianni, B. 2011. Corrosion behavior of bronze alloys exposed to urban and marin environment. Phd thesis,Sapieza university of Roms

Morad. M. S, Kamal El-Dean. A. M,2006, Corros. Sci.,48,p 3398.

Selwyn. L, 2004, Metals and Corrosion, A Handbook for the Conservation Profressional, Canadian Conservation Institute, Ottawa.

Shukla.S. K, Singh. A.K, Ahmad. I,Q uraishi. M. A,2009, Mater. Letters, 63, p 819

Scott D.A, 2002, Copper and Bronze in Art, Corrosion, Colorants, Conservation, Getty Publications, Los Angeles.

Stern, M. (1958). A method for determining corrosion rates from linear polarization data. Corrosion, Vol 14.p440-444

* * *