

## مروری بر روش های حفاظتی

### در برابر بیماری برنز

وحید پورزرقان، حمیدرضا بخشنده فرد،

غلامرضا وطنخواه

#### چکیده

بیماری برنز یکی از مهم ترین عامل موثر در خوردگی اشیا برنزی باستانی محسوب می شود. این بیماری باعث تخریب بسیاری از آلیاژهای برنزی باستانی در طول زمان شده است. تاکنون روش های متفاوتی برای جلوگیری و برطرف کردن این مشکل ارایه و آزمایش شده است. برخی از روش های حفاظتی ارایه شده می تواند باعث حذف یون کلرید از آلیاژهای مس تاریخی شده یا می تواند تحت بازدارنده های آلی و پوشش دهنده ها باعث کند کردن و جلوگیری از بیماری برنز شود. هدف از این مقاله بررسی و مروری بر روش های حفاظتی در برابر بیماری برنز که تاکنون بر روی آلیاژهای مس مورد استفاده قرار گرفته اند می باشد.

#### مقدمه:

اصطلاح بیماری برنز مدت طولانی برای توصیف ظاهر پودری، نقطه های سبز روشن روی سطح آلیاژهای مس باستانی استفاده می شود. این فرم خوردگی اولین بار بیماری برنز نامیده شد. این بیماری اول به باکتری یا آلودگی قارچی نسبت داده شد، ولی بعد از مدتی آن را به آلودگی کلریدی نسبت دادند. منبع بیماری برنز را وجود کلرید مس (نانتوکیت) می دانند. تا هنگامی که نانتوکیت بوسیله ی لایه بیرونی خوردگی جدا نشود، در محیط اطراف بدون واکنش باقی می ماند. به هر حال، اگر ماده حفاظتی پوشش بیرونی نانتوکیت ترک ببیند یا جدا شود نانتوکیت در معرض هوا قرار می گیرد و موجب واکنش نانتوکیت با رطوبت و اکسیژن می شود و باعث تبدیل آن به یکی از تری هیدروکسی کلریدهای مس می شود (Scott 2002, Selwyn 2004). بیماری برنز یک شکل از خوردگی حفره ای است که شامل حضور و ته نشست کلرید مس زیر لایه کوپریت است ( $Cu_2O$ ).

در علم حفاظت برای از بین بردن ایزمرهای تری هیدروکسی کلریدهای مس مانند نانتوکیت با ساختار کریستالی کوپیک و به رنگ سبز تا خاکستری روشن با سختی ۵/۲، آتاکامیت  $Cu_2(OH)_3Cl$  با ساختار کریستالی ارتورومبیک با رنگ سبز روشن با سختی ۳-۵/۲، پاراتاکامیت  $Cu_2(OH)_3Cl$  با ساختار کریستالی رومبوهدرال با رنگ سبز روشن و سختی ۳، بوتالاکیت  $Cu_2(OH)_3Cl$  با ساختار مونوکلینیک با رنگ سبز و آبی با سختی ۳، کلینوآتاکامیت  $Cu_2(OH)_3Cl$  با ساختار مونوکلینیک با رنگ سبز روشن و سختی ۳ و آناراکیت  $(Cu, Zn)_2(OH)_3Cl$  با ساختار کریستالی رومبوهدرال با رنگ سبز روشن و سختی ۳ یکی از محصولات بیماری برنز می باشد که با توجه به شرایط خاص محیطی ایجاد می شود روش های پاکسازی مختلفی ارایه شده است. در صورت تولید این محصولات، بیماری برنز (Pitting Corrosion) فعال گردیده و باعث خوردگی و از بین رفتن آثار فلزی مس و آلیاژهای آن می شود. در صنعت روش های مختلفی برای چنین عارضه ای وجود دارد اما در حوزه ی حفاظت اشیا برنزی تاریخی به خاطر وجود مبانی مرمتی برای حفظ هویت و اصالت پاتین در آثار ساخته شده با آلیاژهای مس روش های محدودتری وجود دارد.

#### بحث

برای جلوگیری و کنترل نانتوکیت تشکیل شده بر روی آلیاژهای مس باستانی روش های مختلفی وجود دارد. البته به دلیل تغییر رنگ دادن پاتین ها در برخی از محلول ها و بازدارنده ها به کار بردن برخی از آن ها زیاد توصیه نگردیده است. در زیر برخی از روش های حفاظتی که تاکنون برای برطرف ساختن یا کند ساختن بیماری برنز وجود دارد ذکر گردیده است.

## ۱- کنترل شرایط رطوبتی

روش دیگری برای خارج کردن یون های کلرید به کار می رود روش B ۷۰ است. در این روش اول برنز را پس از تمیز کردن در محلول آمونیاک در متانول قرار داده بعد از دو ساعت غوطه وری در این محلول برای بار دیگر به مدت دو ساعت در محلول پراکسید هیدروژن در متانول قرار داده می شود تا یون های کلرید از شی خارج شود (Formigli 1991; Scott 2002).

## ۳- پوشش دهنده ها

برای اشیا حفاظت شده در موزه تحت شرایط کنترل شده محیطی، جلا دهنده ها به عنوان یک سیستم حفاظتی نهایی بکار رفته اند. سه مبنای پلیمری ماده های که به صورت رایج در مرمت بکار می روند. شامل نیترات سلولز، آکرلیک و پلیمر وینیلی هستند. پوشش دهنده های نیترو سلولز در دهه ی ۱۹۶۰ معرفی و در موزه ها برای پوشش برنز، برنج و آلیاژهای نقره بکار رفت. به هر حال به دلیل تسریع تخریب نیترو سلولز تحت تاثیر رطوبت و اشعه ی UV این نوع جلا دهنده بطور اساسی در زمینه حفاظت بکار نرفته اند. با این حال به دلیل کارایی ضعیف این رده از جلا دهنده ها اجازه به استفاده آن ها در انبارهایی که شرایط کنترل نشده است داده نمی شود (Keen, 1984). بنابراین جلا دهنده های پایه آکرلیکی جایگزین مناسبی برای این دسته از پوشش دهنده ها شدند. برای سیستم های آکرلیک، پارالوید B 72 کوپلیمری از اتیل متا اکرلایات و متیل متا اکرلایات به صورت گسترده بیشتر از ۲۰ سال برای کارهای حفاظتی مورد استفاده قرار گرفته است، و هر دو به عنوان چسب و پوشش دهنده حفاظتی عمل می کنند (Mourey, Gzerwiniski, 1993).

اینکراکاک یکی دیگر از آکرلیک های جلا دهنده است که اساساً بوسیله ی حفاظت گران مورد استفاده قرار می گیرد و شامل کوپلیمر اتیل متیل اکرلایات - بوتیل اکرلایات (B44) می باشد و میزان کمی از عامل بنزوتتری آزول به عنوان بازدارنده خوردگی در آن وجود دارد. این پوشش دهنده بطور گسترده ای برای کاربردهای بیرونی به خصوص برای مجسمه های برنزی استعمال شده است. به هر حال نتایج مختلف در دراز مدت نشان می دهد که اینکراکاک جلا دهنده ی مناسبی می باشد. برای برنزی هایی که در محیط های بیرون قرار گرفته اند بازدهی اینکراکاک دو سال می باشد. ولی اگر این سیستم حفاظتی برای مدت طولانی در معرض محیط قرار بگیرد تجزیه و غیر قابل حل می گردد (Weil, 1975; Erhart, Wopwood, Padfield, 1984).

این واقعیت می تواند به نفوذ ناپذیری مهم آب در پلیمرهای آکرلیک بستگی داشته باشد که در حوزه ی صنعتی مشهور می باشد. برخی از مولفان گزارش کرده اند که ضعف چسبندگی بین اینکراکاک و برنز ممکن است موجب پیشرفت خوردگی در فصل مشترک لایه پوشش شود (Brostoff, delari, 1998).

یکی از مبنای اصلی جلوگیری از خوردگی کنترل شرایط خوردگی می باشد (Cole et al 1999; Iyone et al 1995). که برای تامین چنین سیستمی هزینه بسیار زیادی لازم است. همان طور که در بالا اشاره شد رطوبت می تواند یکی از عوامل بسیار مهم در خوردگی باشد. از این رو اشیا برنزی ذخیره شده در انبارها در رطوبت نسبی (RH) بین ۴۲ تا ۴۶٪ معمولاً مقاوم هستند. و رطوبت نسبی بیشتر از این مقدار باعث فعال شدن بیماری برنز می شود. (Falte-meier 1999)

## ۲- کلرزداها

یکی از روش های برای برطرف کردن یون های کلریدی استفاده از کلرزداها می باشد. (Scott 2002) آب دی یونیزه ۱٪ وزنی و ۵٪ وزنی سسکویی کربنات سدیم به صورت رایج در حفاظت مس و اشیا برنزی مورد استفاده قرار گرفته است. (North 1987; Macleod 1984; Macleod 1987; Scott 2002) استفاده از سسکویی - کربنات سدیم رقیق و قرار دادن شی در محلول برای نفوذ بیشتر در شی می باشد. نقش سدیم سسکویی کربنات در خنثی کردن نمک های کلریدی در پاتین برنز نسبتاً پیچیده می باشد و هنوز مشخص نگردیده است. اگر پاتین اشیا در این محلول قرار بگیرد می تواند باعث آزاد کردن یون های کلرید شود. این محلول شیمیایی دارای خاصیت قلیایی ملایمی می باشد و اسید هیدروکلریک که به وسیله ی هجوم کلریدها روی مس تجزیه شده است را خنثی می کند (Oddy and Hughes 1970).

آب مقطر به تدریج یون های کلرید را از اشیا برنزی و برنجی بیرون می آورد بدون اینکه تغییر رنگی در پاتین مشاهده شود. تثبیت موثر با آب دی یونیزه در صورتی می تواند موثر واقع شود که یک شستشوی دوره ای دو تا چهار ساله انجام گردد. (Macleod 1987)

در یافته های دریایی نیز استونیتریل آبدار با ۵۰٪ حجمی / حجمی برای جدا کردن یون های کلرید مس استفاده شده است (Scott 2002).

از دی تیونیت قلیایی نیز به عنوان کلرزدا در پاتین های بی هواری استفاده شده است که در مقایسه با دیگر کلرزداها موثرتر بوده است (Scott 2002).

درمان با اکسید نقره معمولاً برای آلودگی های کلریدی موضعی مثل خوردگی حفره ای استفاده شده است (North 1987). بعد از تمیز کردن خوردگی حفره ای به صورت مکانیکی، یک مقدار اکسید نقره بر روی حفره قرار داده و یک واکنش اکسیدی در فصل مشترک کلرید مس با کمی رطوبت ایجاد می شود. واکنش کلرید نقره باعث آزاد شدن یون کلرید می شود. (Organ 1997)

ترکیب وینیلی مثل رود پاس M و پیلو فورم برای حفاظت اشیاء باستانی مورد استفاده قرار گرفته است و کار آبی شان روی سطوح فلزی متفاوت بوسیله ی موری و غیره آزمایش شده است (mourey, 1996).

ترکیب اپوکسی به ندرت در مرمت مورد استفاده قرار می گیرد. هر چند بهترین بازدارندگی در این پوشش دهنده ها مشاهده شده است. در واقع اپوکسی به صورت معمولی به عنوان پوشش آلی غیر قابل نفوذ برای کاربردهای صنعتی بکار می رود. حل نشدن در آب و حلال های آلی منجر به برگشت پذیری ضعیف این پوشش دهنده ها شده است. به این دلیل استفاده از چنین پوشش های حفاظتی به میزان زیادی در حفاظت و مرمت منع شده است.

پوشش دهنده ها بر پایه موم به دلیل داشتن شرایط اصلی کاربرد (برگشت پذیری و شفافیت به وسیله ی مبانی حفاظتی) بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. از موم ها بیشتر برای مجسمه های بیرونی و تزئین آن ها استفاده شده است و می توانند به صورت سرد یا گرم با رنگ دانه یا بدون رنگ روی سطح فلزی استعمال شوند. در گذشته تنوع موم ها به صورت طبیعی یا مصنوعی مورد استفاده قرار می گرفت. اما با کهنه شدن موم های طبیعی در تماس با رطوبت ایجاد اسیدهای آلی می کنند که باعث واکنش با فلز می شود. به این دلیل استعمال موم های مصنوعی این روزها بیشتر پیشنهاد می شود. (Dil - man 2007)

پرایس و دیگران (Price, Hallam, Heath, 1996) روی دو دسته از موم های تجاری میکرو کریستالین و

موم های پلی اتیلن بر روی بشقاب های برنزی بوسیله ی آزمایش آنالیز سطح و طیف بینی امپدانس الکتروشیمیایی مطالعه انجام داده اند.

بررسی های طیف نگاری پایش الکترونی نشان می دهد که مورفولوژی فیلم بصورت مستقیم وابسته به روش کاربری می باشد که موجب تغییر در کار آبی پوشش دهنده شده است. همچنین گزارش شده که اندازه گیری های EIS روی بشقاب های برنزی بوسیله ی پوشش موم در سدیم کلرید می تواند مقداری داده های کمی در مورد نقص موم ها را تهیه کند. مطابق نتایج به دست آمده نشان می دهد که موم میکرو کریستالین بسک ۱۹۵ از موم های دیگر بهتر است. آزمایشات دیگر EIS بر روی پنج موم تجاری دیگر انجام شد و کار آبی شان با موم بسک ۱۹۵ که برای حفاظت طولانی مدت بر روی مجسمه های بیرونی استفاده شده بود مقایسه گردید (alego, Neath, 1998).

بعد از بدست آمدن داده ها از EIS در محیط خورنده سدیم کلرید پیشنهاد شد که پوشش های دی نیترو ل ۴۰۱۰ و کور- تول ۴۵۰ مقاومت خوردگی بهتری نسبت به بسک ۱۹۵ دارند.

مطابق بعضی از کارهای مرمتی که بر روی سیستم های چند لایه ای در مجسمه های برنزی بیرونی بکار رفته است مطالعات زیادی برای بازده پوشش دهنده های دو لایه مرکب اینکر لاک و موم ها شده است. با استفاده از EIS (در محیط خورنده ترکیب شده از آمونیوم سولفات و سدیم کلرید) که توسط اینگلسون و غیره

(Ellingson, Shedlosky, Bierwagen, 2004) انجام شد کار آبی سه پوشش دهنده مخصوص روی بشقاب های برنز بدون روکش از جمله موم میکرو کریستالی، اینکر لاک و آکر یلیک / اورتان بوسیله ی مرمت گران آمریکایی مورد استفاده قرار گرفت. داده های متفاوتی بوسیله ی آزمایشهای EIS بدست آمده است. در این آزمایش کار آبی بیشتری برای سیستم ترکیبی سه قسمتی یعنی آکر یلیک + آکر یلیک اورتان + موم مشاهده شده است.

در بیشتر کارهای مرمتی، موم ها و جلا دهنده ها بر روی سطح های فلزی لخت شده بکار گرفته نشده اند. بازده این پوشش ها بر روی سطوح خورده شده خیلی چشم گیر است پوشش دهنده ها توسط تنها چند محقق مانند Otieno- Alego مطالعه شده است (Ortieno- alego, 1998) اندازه گیری های EIS برای سنجیدن کار آبی پوشش دهنده های مومی بر روی اشیاء برنزی بصورت مصنوعی بوسیله ی سه محلول متفاوت شیمیایی پاتینه شدند و نتیجه کار به این صورت گزارش شده است که هر نوع پاتین برنز احتیاج به یک موم مخصوص برای درمان خوردگی دارد.

بین تعداد زیادی از پوشش دهنده ها بر پایه موم تفاوت آنها مورد آزمایش قرار گرفته است. بعضی از محققین این نوع حفاظت را به عنوان یک سیستم حفاظتی (خفیف) بکار برده اند. به هر حال برای حفاظت بیشتر بوسیله ی پوشش دهنده مولفین استعمال منظم موم را دو تا سه بار در سال گزارش داده اند (Weil 1980).

برای افزایش زمان استعمال این پوشش دهنده ها، گروه جدیدی از لاک های محتوی ماده آلی با کاپلیمرهای معدنی که امروزه نامیده می شود و توسط انستیتوی فران هافر تولید شده است برای حفاظت اشیاء برنزی استفاده می شود. اساس ماده این پوشش دهنده ها مولکول های سیلوکسان محلول در آب هستند که بعد از هیدرولیز این مولکول ها تبدیل به ساختار آلی \_ معدنی بر روی سطح فلز می شوند (Dillman, 2007).

بالیستول نیز به عنوان پوشش دهنده ی حفاظتی روی آلیاژهای برنجی، آلات موسیقی بکار رفته است. اطلاعات در مورد این ساختار از منابع گوناگونی جمع آوری شده است و شامل حلال های بوتانول و پنتانول، بنزیل الکل، روغن دارویی، پتاسیم اولات و آمونیاک می باشد. این ترکیبات می توانند مشکلاتی را ایجاد کنند. مطابق با داده های شرکت تولید کننده، بالیستول برای حفاظت آلیاژهای مسی توصیه نمی شود (Eggert 1994).

## ۴- بازدارنده های خوردگی

بازدارنده ها به طور عمومی موادی هستند که در غلظت های مناسب، میزان واکنش های شیمیایی را کاهش می دهند. این مواد می توانند از رشد عوامل بیولوژیکی جلوگیری کنند و باعث متوقف ساختن فرآیند های فیزیولوژیکی شوند. بازدارنده از کلمه ی لاتین *inhibere* به معنی مانع شدن، جلوگیری کردن یا حفظ کردن می باشد. بازدارنده در غلظت های خیلی کم در محیط های خوردنده باعث به تعویق انداختن خوردگی فلزات می شود. غلظت های بازدارنده های خوردگی می توانند از 1 ppm تا ۱۵۰۰ ppm باشد. این مواد می توانند به صورت جامد، مایع و یا گاز باشند و در محیط های بسته، گازی و آبی بکار روند (Groysman 2010).

استفاده از بازدارنده های خوردگی در متن حفاظت فلز به میزان زیادی مورد توجه واقع شده است (Turgoose, Keen, 1985). توانایی بازدارنده های خوردگی به شکل ترکیبات غیر محلول در سطح فلز می-تواند پایداری بهتر خوردگی فلز را فراهم سازد و باعث جلب توجه زیادی برای حفاظت اشیاء فلزی میراث فرهنگی شده است. کاربرد ترکیبات بازدارنده امکان ایجاد یک لایه نازک نفوذناپذیری را می دهد که می-تواند باعث کندی فعالیتهای آندی و کاتدی شود. آخرین و رایج ترین راه حل برای مقابله با بیماری برنز و رهایی از این مشکل، استفاده از بازدارنده های خوردگی می باشد.

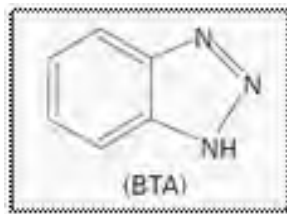
بازدارنده های آلی برای نخستین بار در مصارف صنعتی بکار گرفته شدند. بیشترین گستردگی بازدارنده ها مربوط به مشتقات بنزوتتری آزول می باشد که در مورد آلیاژهای مسی با هدف حفاظت و یا توجه به بعضی از محلول های برهنه کننده، باعث کاهش سینتیک انحلال می شود (Withew, 1981).

یکی از بهترین بازدارنده های مس و آلیاژهای مسی بنزوتتری آزول می باشد. این بازدارنده بصورت یک بازدارنده کاتدی عمل می کند و از آن برای حفاظت مس در محیط های آبی، اتمسفرهای گوناگون، روان-سازها و سیال های هیدرولیک استفاده می گردد. علاوه بر مصارف صنعتی بالا در زمینه ی حفاظت اشیاء برنزی مورد استفاده قرار گرفته است.

در حوزه ی حفاظت و مرمت آلیاژهای فلزی اولین کسی که بطور جدی بر روی بازدارنده ها کار کرد مدسن بود. او در سال ۱۹۶۷ بنزو تری آزول را به عنوان یک بازدارنده ی خوب برای اشیاء مسی معرفی کرد و کارایی قابل قبولی را برای آن گزارش کرد. والکر در تحقیقاتی که بر روی تری یازول، بنزو تری آزول و نفتو تری آزول را بر روی برنج استفاده کرد و کارایی قابل قبولی را برای آنها گزارش کرد.

کاترین سیس در یک بررسی جامع ماهیت و مکانیزم این بازدارنده را تشریح کرده است. کلرادک تاثیر سه بازدارنده ی بنزوتتری آزول و

سدیم متاسلیکات را مورد بررسی قرار داده است (عودباشی ۱۳۸۰). بنزوتتری آزول با فرمول  $C_6H_5N_3$ ، دارای یک ترکیب حلقوی با وزن اتمی ۱۱۹/۱ می باشد (شکل ۱-۲). رنگ آن سفید شیری رنگ است. بصورت کریستال های بی بو و به عنوان یک پودر تصفیه شده با کیفیت تجاری در دسترس می باشد. شکل خالص آن در دمای ۱۰۰ تا ۹۸ درجه سانتیگراد ذوب و سپس تصعید می شود.



شکل ۱-۲: ساختار (BTA) (Faltermeier, 1999)

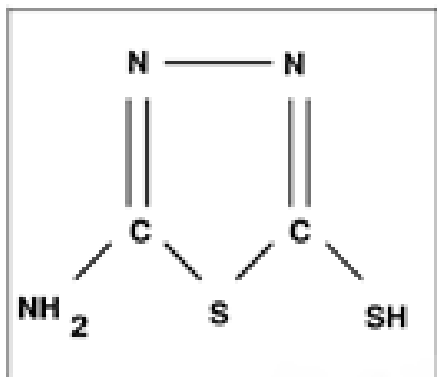
بنزوتتری آزول در الکل و بنزن و تا حدودی در آب محلول می باشد. تجزیه شیمیایی کمپلکس های تشکیل یافته بین مس (I)، مس (II) و بنزوتتری آزول نشان می دهد که ترکیب های مس (II) به صورت استوکیومتری با فلز / به نسبت آلی یک اتم مس به یک ملکول بنزوتتری آزول رابطه دارد. این ترکیب  $C_6H_4N_3Cu$  بصورت آمورف یا میکروکریستالی می باشد (Cotton 1963; Cotton 1964; Prall and Shreir 1967).

فیلیم محافظی که بر روی سطح مس ایجاد می شود نتیجه ی واکنش با لایه بسیار نازک بنزوتتری آزول است که کمتر از ۵۰ انگسترم می باشد و لایه چسبنده بصورت کمپلکس های قوی غیر محلول تشکیل می دهد که گروه های N-H کمتر از دیگر اتم های نیتروژنی مورد نیاز است. داده های مادون قرمز نشان می دهد که مس (I) بنزوتتری آزول بصورت پلیمری می باشد و ساختار خطی برای آن پیشنهاد شده است. در این ساختار مس پیوند شده با استفاده از اوربیتال های SP یک پیوند کووالانس توسط جایگزینی اتم هیدروژن از گروه های N-H و پیوند کوردینانت با جفت الکترون های تنها از یکی دیگر از اتم های نیتروژن ایجاد می کند و تشکیل زنجیری می دهد که بصورت یک در میان مولکول های مس و بنزوتتری آزول در آن قرار گرفته اند. با استفاده از بنزوتتری آزول با غلظت ۳٪ آینه ی کوچک مصری مورد حفاظت قرار گرفت. اما اشیاء برنزی که از بحرین بدست آمده به دلیل خوردگی بیش از اندازه از بنزوتتری آزول ۳۰٪ محلول در الکل استفاده گردید (Hoyer 1968 Walker Gerenrot; 1966; and Eichis).

مطالعات دیگری در مورد بازدارنده ها توسط فالتر مایر بر روی کوپن های مسی انجام شده است. این بازدارنده های پایه نیتروژنی شامل AP، BTA، DB و پایه سولفوری شامل MBO، MP، AMT، MBT و MBI می باشد. قدرت بازدارندگی آنها بر اساس ترکیبات



محلول با یون های 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 می باشد. تشکیل چنین کمپلکس فیلمی بر روی چندین شئی که با AMT درمان شده است بوسیله ی آنالیزهای مادون قرمز تایید شده است. (Ganorkar 1988)



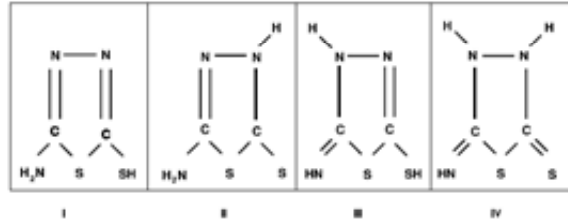
شکل ۱-۳: ساختار (AMT) (Faltermeier, 1992, p3)

در متون AMT تحت اسم های مختلف شیمیایی آورده شده است. AMT یک ترکیب هتروسیکل و به صورت کریستال پودر شده به رنگ سفید و نسبتاً زرد با وزن مخصوص ۱۳۳/۱۹ گرم بر مول می باشد. همچنین بیان شده است که این ترکیب در آب گرم نیز قابل حل می باشد (Ganorkar, 1988). در آب دارای pH=۳/۵ و در الکل دارای pH=۴/۶ می باشد. این pH زیاد رضایت بخش نمی باشد و در طول درمان ممکن است باعث اچ شدن سطح شود. در بعضی مواقع که پاتین شامل یک فلز نجیب باشد pH پایین ممکن است منجر به فروپاشی پاتین شود. همچنین کربنات پایه مسی ممکن است هنگامیکه در معرض سطح های فلزی قرار می گیرند حل می شوند و به صورت همزمان اچ می شوند. این ترکیب دارای نقطه ذوب ۲۳۸ درجه سانتیگراد و دمای تجزیه آن تقریباً ۲۴۵ درجه سانتیگراد می باشد. تجزیه این محصولات باعث ایجاد ترکیباتی می شود که ممکن است برای سلامتی مضر باشد. چون باعث متصاعد شدن گازهای آزاد SOX و NOX می شود. رفتار کمپلکس AMT به صورت گسترده مانند BTA مورد مطالعه قرار نگرفته است. به منظور فهمیدن رفتار حفاظتی AMT، ساختار کمپلکس فلز-AMT روی سطح فلز باید دانسته شود. بررسی کمی بر روی این ترکیب انجام شده است. تحقیقات جاجن دگسد و واکنش AMT با چندین یون فلزی را توصیف می کند و آن را به عنوان یک ویژگی مهم قلمداد می کند که لیگاندها توانایی ایجاد ۴ فرم تاتومریک با نوع-های مختلف یون های فلزی را دارا می باشند (شکل ۱-۴) (Gajendragd, 1975).

زیر افزایش می یابد. ترکیبات گوگردی < ترکیبات نیتروژنی > ترکیبات اکسیژن دار. در این آزمایش بیشترین بازده بازدارندگی برای بنزوتتری آژول با قدرت بازدارندگی ۹۹٪ بدست آمد (Fa-termerier 1999.p123). در این آزمایشات فالتز مایر گزارش می کند که بعد از ۲۴ ساعت غوطه وری نمونه ها، محلول بازدارنده های BTA و DB تغییر رنگ داده است. این تغییر رنگ را به نوعی کمپلکس خاص کلرید مس یا به کمپلکس محصولات خوردگی مالاکیت یا کوپریت نسبت می دهد. درمان به وسیله ی بازدارنده ی MBI با بازدارندگی ۹۸٪ نشان می دهد که پوشش سفید رنگی در سطح مس ایجاد شده است که احتمالاً به دلیل کمپلکس MBI-Cu می باشد. ایجاد پوشش سفید رنگ نوعی نقص در حفاظت فلز محسوب می شود. تغییر رنگی که در سطح ظاهری کوپن ها مشاهده گردید به ترتیب AP>MBO>AMT>MBT>MP بوده است. تغییر زرد رنگی که در ترکیبات مرکاپتو وجود داشت بدلیل حضور سولفور بوده است. در کوپن هایی که به وسیله BTA درمان شده بودند تغییر سبز تیره ای در سطح مشخص شده است. درمان با DB بیشتر لایه های خوردگی کلریدی را برطرف کرده و باعث اچ شدن ناحیه ی بزرگی از سطح شده است و تنها ۸۸٪ بازدارندگی داشته است. درمان با MBT با بازدارندگی ۹۷٪ باعث زرد شدن سطح کوپن ها شده است (Faltermerier 1999.pp125-126).

در آزمایشی که بر روی تاثیر آلاینده های جوی برای تاثیر قدرت بازدارندگی بازدارنده ها انجام شد نشان می دهد کوپن های تهیه شده از مس که بوسیله ی بازدارنده های AMT، BTA و MBT درمان شده بود در کنار شئی های فلزی در موزه ی دانشکده ی باستان شناسی دانشگاه قاهره مصر انجام شد. در این آزمایش بر روی بازده بازدارندگی از روش کاهش وزنی و روش طیف نگاری مادون قرمز استفاده شده بود. آزمایشات نشان داد که بعد از شش ماه قرار گیری در محیط موزه بازدارندگی BTA، ۱۰۰٪ بازدارندگی AMT و MBT به ترتیب ۲۸٪ و ۵٪ بوده است. بعد از ۵ سال با اندازه گیری مجدد کاهش وزن مشخص گردید که بازدارندگی BTA به ۸۳٪ کاهش یافته است. بازدارندگی AMT، ۳۰٪ و بازدارندگی MBT همان ۵٪ بوده است. بررسی های طیف بینی مادون قرمز نشان می دهد که کاهش بازدارندگی در BTA به دلیل شکستن پیوندها از سطح فلز بوده است در صورتی افزایش بازدارندگی بعد از ۵ سال نتیجه ی قوی شدن پیوند های M-N بوده است (shakor 2004 Mohamad, Rateb and

علاوه بر بازدارنده BTA، بازدارنده AMT نیز مورد توجه بسیاری قرار گرفت. بازدارنده AMT، (شکل ۱-۳) در زمینه حفاظت فلزات بوسیله ی فالتز مایر مورد بررسی قرار گرفت. AMT در حفاظت برنز به دلیل توانای ایجاد کمپلکس های غیر



شکل ۱-۴: چهار فورم تاتومریک از 5p 1975 (Gajendragd, AMT)

به آمین اضافه می شود سرعت ایجاد فیلم بیشتر می گردد. فیلم-BTA-ETH نشان می دهد که مقاومتش بیشتر از BTA به تنهایی می باشد (Wang and Zhang 1987).

حضور ETH در محلول BTA تنها باعث تنظیم میزان pH قلبیایی محلول می شود (۹/۵ تا ۱۰). آنالیزها نشان می دهد که هیچ واکنش مهمی بین بازدارنده ها وجود ندارد. در غلظت های بالاتر این ترکیب بازدارندگی کمتر از BTA به تنهایی می باشد.

بازدارنده ی ترکیبی BTA و پتاسیم اتیل زانتیت، حضور KEX در محلول BTA در محیط های محتوی نمک ایجاد فیلم فشرده به دلیل تغییر جابجایی پتانسیل در مثبت مشاهده شده است. حضور KEX منجر به ایجاد سدی آب گریز می شود که مانع از واکنش مس با رطوبت محیط می گردد. فیلم ایجاد شده بوسیله ی Cu-KEN دارای خلل و فرج و حفره های کوچکی می باشد که می تواند ایجاد خوردگی حفره ای گردد. نتایج آزمایش های BTA M 01/0۰ و KEN M 01/0۰ در آب دی یونیزه نشان می دهد که کمی باعث بهبود BTA می شود (Gonzales 1993). بازدارنده ی ترکیبی BTA و پتاسیم یدید و دیگران پیشنهاد کردند که حضور یون های یدید در BTA جذب سطحی بازدارنده را بر روی مس بهبود می بخشد. حضور پتاسیم یدید در محلول BTA منجر به ایجاد یک لایه ی پلیمری ضخیم تر Cu-BTA می شود که بر روی واکنش آندی تاثیر می گذارد (Wu et al 1997).

آزمایشات نشان می دهد که نتایج ترکیب بازدارنده های BTA و KI به دلیل غلظت و حلال های استفاده شده می باشد. درمان مس با این ترکیبات می تواند منجر به بهبودی یا افزایش میزان خوردگی شود. ترکیب BTA M 01/0۰ و KI M 01/0۰ در آب دی یونیزه باعث افزایش بازده BTA می شود. در صورتی که این بازدارنده ی ترکیبی با غلظت های مختلف تهیه شود ایجاد خوردگی می کند. بازدارنده ی ترکیبی BTA و ۱-فنیل-۵-مرکاپتو-تتراآزول، واکنش PMT با یون های مس (I) به شکل یک کمپلکس غیر محلول با فیلم متراکم واکنش می دهد (Ye et al 1996). PMT به تنهایی می تواند بازدارندگی خوبی در مقایسه با BTA داشته باشد (یا حتی کمی بیشتر). نتایج نشان می دهد که BTA به تنهایی بازدارندگی بیشتری نسبت به ترکیب با PMT دارد. در این بازدارنده ترکیبی مشخص می شود که تاثیر سینرژسم بین این دو بازدارنده وجود ندارد. تغییر رنگی که در بازدارنده های ترکیبی وجود دارد بستگی به زمان غوطه وری می دارد و هر چقدر زمان غوطه وری بیشتر باشد تغییر رنگ بیشتر می شود.

ترکیب بازدارنده BTA و AMT در بین دیگر بازدارنده های ترکیبی باعث افزایش بازده BTA می شود. غلظت مورد نیاز برای این بازدارنده کمتر از غلظت مورد نظر در حفاظت یعنی غلظت ۰.۳٪ وزنی /

تاثیر بازدارندگی BTA بر روی خوردگی برنزه های - آلومینیوم در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید مورد بررسی و قرار گرفته است. تاثیر BTA بر روی این آلیاژ در یک دوره ی (حدوداً ۶ هفته ای) رضایت بخش بوده است. در غیاب این بازدارنده، خوردگی حفره ای گسترش زیادی یافته است و مشخص گردیده که واکنشی بین بنزوتتری آزول و اکسید مس در سطح آلیاژ خیلی سریع تر از سطح آلیاژهایی که کاهش یافته اند می باشد. در صورتی که بازده، بازدارندگی روی سطح های که کاهش یافته اند بهتر از سطح های اکسید شده می باشد (Ashore 1995). در اینجا باید تاکید کرد که درمان بیماری بوسیله ی BTA، کلرید مس را از شی برطرف نمی کند و صرفاً یک سطح بین کلرید مس و رطوبت جوی ایجاد می کند. BTA نه می تواند این ذرات پودری شکل را برطرف کند و نه می تواند جایگزین یون های کلرید شود (North 1998; Hamilton 1987).

#### ۱-۴- بازدارنده های ترکیبی

زمانیکه دو یا چند بازدارنده خوردگی به محیط های خوردنده فلز یا آلیاژها اضافه شوند ممکن است تاثیر بازدارنده مخلوط شده بیشتر از هر یک از بازدارنده های اضافه شده باشد که به آنها بازدارنده Synergetic می گویند (Rozenfeld 1981).

مکانیزم دقیق بازدارنده های ترکیبی همیشه مشخص نیست و مقداری ماده ی اضافه شده مثل هالیدها ممکن است ویژگی های سطح فلز را تغییر دهند و به جذب بازدارنده ها کمک کنند. برای مثال آنیون های هالیدی یعنی برومید، کلرید و یدید بصورت ترکیبی در بازدارندگی خوردگی آهن فعال هستند. تغییر دادن ویژگی های سطح ممکن است موجب جذب کاتیون های آلی بر روی فلز شوند (Kuznetsov 1996).

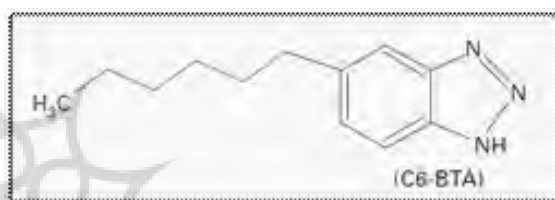
در آزمایش و تحقیقاتی که بر روی بازدارنده های ترکیبی با BTA و بنزیل آمین انجام شد تاثیر منفی در روند بازدارندگی مشاهده گردید. نقص دیگر این ترکیب تغییر رنگ روی مس می باشد که این تغییر رنگ در غلظت های بالا زیاد می باشد. بعد از ۲۴ ساعت غوطه وری ظاهر مس به دلیل ته نشینت رسوب سبز در مدت خورده شدن کوپن ها تیره تر می شود. گرچه pH محلول قلبیایی کمی بعد از اضافه کردن BZA به ۸ می رسد ولی فیلم تشکیل شده قدرت بازدارندگی نداشت (Fleischmann et al 1985).

بازدارنده ترکیبی BTA و اتانول آمین همانند BZA زمانیکه ETH

حجمی می باشد. نتایج بدست آمده نشان می دهد ترکیبات شیمیایی با بازدارنده دیگر باعث افزایش بازدارندگی BTA، بر روی مس باستانی و آلیاژهای آن می شود. هنگامیکه از بازدارنده های ترکیبی، حتی ترکیب های که تاثیر بازدارندگی کمی دارند با غلظت های متفاوت استفاده شود می تواند موثر واقع شوند (Golfomitsou and Merkel 2004).

با استفاده از بازدارنده های ترکیبی BTA و AMT ایشیا برنزی پروژهای Mochlos و Kamam kalehoyuk مورد حفاظت قرار گرفته اند (Golfomitsou and Merkel 2004, p 740).

دیگر بازدارنده های ترکیبی استفاده شده بازدارنده BTA، و ۵-هگزیل - BTA (شکل ۱-۵) بر روی یک مس خالص و دو برنز با درصد Cu-8Sn-3Si و Cu-5Sn-5Zn-Pb بوسیله ی منحنی های پلاریزاسیون و امپدانس مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت.



شکل ۱-۵: ساختار C6-BTA (Dillman 2007, p 336)

نتایج بر روی مس خالص و آلیاژ برنز CuSnZnPb نشان می دهد که فیلم بازدارنده باعث کاهش دانسیته جریان کاتدی و آندی می شود در حالی که بر روی برنز CuSnSi فعالیت بازدارندگی کمتر بوده است. در مقایسه با مقاومت پلاریزاسیون که بوسیله ی امپدانس اندازه گیری شده، مشخص گردیده که در حضور بازدارنده خوردگی CuSnZnPb مقاومت خوردگی آن کمتر از CuSnSi می باشد. اما بعد از درمان بوسیله ی BTA مقاومتش بیشتر از CuSnSi شد. نتیجه بدست آمده بازدارنده ها بر روی آلیاژها مشخص گردید که فیلم آلی ایجاد شده احتمالاً بصورت کامل نمی باشد. (Dillman 2007, p355)

اگرچه آزول هایی چون بنزوتری آزول و تولی تری آزول برای حفاظت آلیاژهای مس از خوردگی استفاده شده است. ولی آنها با اکسید هالوژن هایی که بصورت رایج برای کنترل فعالیت های میکروبیولوژی استفاده می گردد واکنش می دهند. اکسید هالوژن ها با کلرین واکنش می دهد. فیلم های بازدارنده ایجاد شده بر روی مس در حضور هالوژن ها، واکنش پذیرتر شده و منجر به افزایش میزان خوردگی می گردد. تعدادی از مشتقات جدید آزول کشف گردیده است که به عنوان یک محافظ متمایز مس در سیستم های خنک کننده ی آب تهیه شده است. یک بازدارنده مقاوم در برابر هالوژن HRA می باشد که حداقل واکنش را با هالوژن ها و پوشش های محافظ مس زمانیکه کلرید موجود باشد را دارا است. البته این ماده جدید برای محیط مضر نمی باشد (Cheng et al 1999).

توسعه درمان های حفاظتی جدید بوسیله اکثر موزه داران این علاقه مندی را ایجاد کرده است تا بتوانند از روش های مرمتی پرهزینه جلوگیری کنند. هزینه و توانایی کمی برای ذخیره و انبار بسیاری از آثار فلزی در میراث فرهنگی اعم از تهویه هوا، نمایش قفسه ها و در معرض دید قرار دادن بازدید کنندگان وجود دارد. بدلیل اینکه تعداد زیادی از سیستمهای حفاظتی رایج استفاده شده برای سلامتی انسان خطرناک می باشد مثل بنزوتری آزول و غیره، پیشرفت مهمی در حوزه حفاظت بوسیله ی توسعه ی سیستمهای جدید دوست دار محیط خواهد شد که می تواند به آسانی و بدون هزینه بر بودن در کارهای مرمتی بکار برده شود. همچنین سیستمهای جدید حفاظتی مبنی بر اصول نگهداری منظم می تواند توسعه یابد و به آسانی و با بازبینی منظم در حداقل رساندن هزینه های مرمتی بکار برده شوند.

۴-۲- ترکیب جدید: سدیم کربوکسیلات

برای سالهای متعدد Laboratoire de chimie du solid (UMRS7555) (LCSM) (mineral) بر روی سدیم کربوکسیلات ها با زنجیرهای طولی کربنی بعنوان بازدارنده خوردگی مطالعه کرده اند. این ترکیب بر روی فلزات زیادی مثل، مس، آهن، روی، آلیاژهای منیزیم و سرب آزمایش شده است. ترکیبات این ماده سمی نیستند و از اسیدهای چرب، روغنهای گیاهی مثل (کولزا، گل آفتاب گردان، درخت خرما)، مشتق شده اند همچنین، چندتا از فرمولهای ضد خوردگی مبنی بر سدیم کربوکسیلات با فرمول  $CH_3(CH_2)_nCOONa$ ، مشخص شده که  $n = 11$  می باشد. امروزه از آن بعنوان حفاظتی موقت بر روی قطعه های فلزی در انبار کردن، حمل و نقل در صنعت مورد استفاده قرار می گیرد.

تاثیر هپتانوات و دی کانات بوسیله ی الکتروشیمی ساکن و آزمایشهای تسریع کننده در محوطه رطوبت ساز مورد ارزیابی قرار گرفت. در طی این آزمایشات مشخص گردید که سدیم کربوکسیلات با هفت و ده کربن یک بازده مشابه در بازدارندگی خوردگی مس دارد و بهترین نتیجه در مانهایی مبنی بر سدیم هپتانوات بوده است که دارای ضریب ماکزیم بازدارندگی حدود ۸۵٪ می باشد. با وجود زنجیر دراز کربنی یک ضریب حفاظت مطمئن در مقابل خوردگی حفره ای ایجاد می شود که نتیجه های الکترو شیمی و عکس برداری از کوپن های برنزی که برای سه هفته در شرایط محوطه رطوبت ساز قرار گرفته بودند آن را تایید می کند.

تاثیر سدیم کربوکسیلات بر روی نمونه ها نشان داده است که سطح نمونه ها کمی تیره رنگ شده است در حالی نمونه هایی که در بازدارنده نبوده اند شامل سطحی با یک لایه ضخیم خوردگی با تعدادی حفره مشاهده می شود. سدیم کربوکسیلات باعث ایجاد لایه نانومتری کربوکسیلات مس ( $Cu(Cn)$ ) ۲ بر روی مس شده

per Alloys: a Comparison of New and Traditional Methods for Removing Chloride Ions, Studies in Conservation, 32, 25-40.

Organ. R.M, 1977, The Current Status of the Treatment of Corroded Metal Artefacts, in: Brown Otieno-Alego, V, Neath, G, Hallam G. and Creagh, D, 1998, in Metals 98, James & James, Ltd, 309-314.

Mourey .W and Czerwinski . E. 1993, ICOM-CC 10th Triennial Meeting, Washington, DC, 779-785.

Weil, P. 1980, in National Sculpture Review, 8th Annual Meeting of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, San Francisco, 129-140.

Brostoff, L.B and de la Rie, E.R., 1998, in Metals 98, James & James Ltd , 320-328.

Mourey .W and Czerwinski . E. 1993, ICOM-CC 10th Triennial Meeting, Washington, DC, 779-785.

Dillman, P. Berranger, G. Piccardo. Matthiesen, P. 2007. Corrosion of metallic heritage artifacts European Federal of Corrosion, Woodhead, pp 335-360  
Price, C. Hallam, D, Heath, G, Creagh. D and Ashton, J. 1996, in Metals 95, James & James Ltd, 223-241.

Ashour, E, A. Sayed, S, M. Ateya, G, B. 1995. Inhibiting effects of benzotriazole on the corrosion of Al-bronze in saline water. Journal of applied electrochemical 25- pp 137-141.

Ellingson, L.A. . Shedlosky, T.J, Bierwagen., E.R. de la Rie and Brostoff, L.B, 2004,

Eggert, Gerhard, 1994, Are commercial corrosion protection oils applicable for the conservation of objects made from copper alloys? AATA, Vol.100 No.2 Pp.114-117

Cotton ,J.B, 1963 . Control of Surface Reaction on Copper by Means of Organic Reagents Proceedings of the Second International Congress on Metallic Corrosion, National Association of Corrosion Engineers, Hoston, Texas, pp 590-596.

Cotton, J. B, and Scholes, I, R, 1967. Benzotriazole

است (Dillman, 2007, p 325). البته حداکثر ماکزیم بازده، بازدارندگی سدیم کربوکسیلات بر روی سرب حدود ۹۹/۸-۹۹٪ و برای آهن حدود ۹۶-۹۸٪ برآورد شده است

## نتیجه گیری :

آخرین و مناسب ترین روشی که برای مقابله با بیماری برنز پیشنهاد می شود استفاده از کند کننده های خوردگی می باشد. برای حفاظت و جلوگیری بیشتر از تخریبی که در آلیاژهای مس باستانی روی می دهد از ترکیبات آلی کند کننده یا بازدارنده ها استفاده می شود. بازدارنده هایی زیادی در زمینه ی حفاظت اشیاء برنزی باستانی مورد آزمایش قرار گرفته است. که بهترین بازده در بین این بازدارنده ها مربوط به بازدارنده ها-BTA و AMT یا به صورت سینترزیم از این دو بازدارنده می باشد. اما مشکل اصلی آن ها با توجه به بازدارندگی مناسب در کند کردن محصولات خوردگی بر روی آلیاژهای مسی، سمیت و سرطان زا بودن این بازدارنده ها می باشد. در این راستا برای برطرف کردن این مشکل وجود برخی از بازدارنده های طبیعی علاوه بر بازدارندگی مناسب، و بی خطر بودن برای انسان و محیط زیست را ایجاب می کند.

## منابع و مآخذ

عودباشی، امید، ۱۳۸۰، مطالعه و بررسی کاربرد بازدارنده های خوردگی در مرمت اشیاء مسی، پایان نامه ی کارشناسی مرمت آثار تاریخی دانشگاه هنر اصفهان، ص ۳۵  
Scott D.A, 2002, Copper and Bronze in Art, Corrosion, Colorants, Conservation, Getty Publications, Los Angeles.  
Selwyn. L, 2004, Metals and Corrosion, A Handbook for the Conservation Professional, Canadian Conservation Institute, Ottawa.  
Faltermeyer, B. Robert. 1999. A corrosion inhibitor test for copper-based artifacts. in :Studies in Conservation, 44, pp121-128.  
North, N.A, MacLeod I.D, 1987, Corrosion of Metals, in: Pearson C., Conservation of Marine Archaeological Objects, Butterworths, London, 68-98  
Oddy W.A, Hughes M.J, 1970, The Stabilization of 'Active' Bronze and Iron Antiquities by the Use of Sodium Sesquicarbonate, Studies in Conservation, 15, 183-189.  
MacLeod I.D, 1987, Conservation of Corroded Cop-



and Related Compound as Corrosion Inhibitors for Copper. British Corrosion Journal, 2, pp 1-5.

Prall. J. K, and Shreir. L. L, 1964, A Study of Benzotriazol as an Additon Agent for Acid Copper Sulphate Solution , Transactions of the Institute of Metal Finishing ,41, pp 29-39.

Gerenrot , Yu, F, and Eichis, A. P.1966. Effect of Bnzo-triazol on the Electrodepoosition of Copper. Zashch Metal,5, pp 581-583.

Ganokar, M.C., 1988. A novel method for conserva-tion of copper-based artifacts. In:Studies in Conser-vation, 33, pp 97-10Z.

Rozenfeld, I L, 1981, Corrosion Inhibitors. USA: McGraw-Hill Inc.

Kuznetsov, Y I, 1996. Organic Corrosion Inhibitors of Metals. New York: Plenum Press.

Fleishmann, M, Hill I R, Mengoli G and Musiani M M, 1983. The synergistic Effect of Benzylamine on the Corrosion Inhibition of Copper by Benzotriazole, Electrochimica Acta

Wang, X. and Zhang, Y. 1987. The synergetic effect of Ethanalamine andBenzotriazole on the corrosion inhibition of copper. In10th International Congress on Metallic Corrosion, Vol. III, 2799-2806.

Ye, X R, Xin, X Q, Zhu, J J and Xue, Z L. 1998. Coordination Compound Films of 1-Phenyl-5-Mercaptotetrazole on Copper Surface. In Applied Surface Science, 135, 307-317

Golfomitsou, S. Merkel, F. 2004. Synergistic effects of corrosion inhibitors for copper and copperally archaeological artifacts. National mueseum of Australia Canberr, 344-365.

Cheng. L, May. R.C, Given. K.M,1999, A new en-vironmentally-preferred copper corrosion inhibitor, Corrosion 99,pp 101.

Wilthew. P.T, 1981 ,ICOM-CC 6th Triennial Meeting, Ottawa, 183–189.