

اصول و مبانی الکتروشیمیایی در مبحث بازدارندگی خوردگی در آلیاژهای تاریخی

وحید پورزرقان

E mail: Vahid_poorzarghan@yahoo.com عضو هیئت علمی دانشگاه زابل

چکیده

بیماری برنز یکی از آسیب‌های مهم آلیاژهای برنزی تاریخی محسوب می‌شود. برای تیمار کردن این بیماری از موادی آروماتیک مانند BTA، AMT و غیره استفاده می‌شود. شرایط و ارزیابی این بازدارنده‌ها نیاز به آشنایی با اصول الکتروشیمیایی دارد. هدف از این مقاله، آشنایی مختصر با اصول و مباحث نظری در زمینه الکتروشیمیایی، برای تحلیل و تفسیر داده با دستگاه پتانسیو استات است و مباحثی مانند پلاریزاسیون، روش‌های پلاریزاسیون، دانسیته جریان خوردگی I_{corr}^0 ، پتانسیل خوردگی E_{corr} و حتی سینتیک خوردگی در زمینه ارزیابی و آزمایش این مواد به‌عنوان بازدارنده را شامل می‌شود. آنالیز و نتایج این داده‌ها می‌تواند در تشخیص یک ماده به‌عنوان بازدارنده در زمینه مرمت آثار فلزی تاریخی کمک شایانی کند.

کلمات کلیدی: حفاظت، بازدارنده، الکتروشیمیایی، پتانسیو استات، آلیاژهای برنزی، تاریخی.

Fundamentals of electrochemistry for evaluating corrosion inhibitor in historical alloys

Porzarghan Vahid*
Zabol University

Abstract

Bronze disease is one of the most important damages in historical copper alloys. To treat this damage synthetic material such as BTA, AMT and etc. used. To assess and qualify these inhibitors a comprehensive knowledge of their influence on corrosion processes are required. The aim of this paper is to present principle of electrochemical methods for analysis and interpretation of the data using Potansiostat. In addition, there are some other subjects such as polarization methods, current density, corrosion potential and even corrosion kinetics in assessment of these materials as inhibitors. The result of data can be exploited in the scope of restoring historical metal objects.

Keyword: Potansiostat, conservation, Inhibitor, bronze, electrochemical

۱. مقدمه

شرایط محیطی یکی از مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار در میزان تخریب آثار تاریخی و فرهنگی در طول زمان است. در این میان، آلیاژهای مس و آهنی تاریخی در صورت مساعد بودن شرایط خاص محیطی (مانند وجود یون‌های کلریدی و رطوبت) دچار خوردگی شده و در آلیاژهای مس ایجاد بیماری برنز می‌کنند. برای تیمار کردن این بیماری از موادی مانند BTA، AMT و مواد آروماتیک دیگر استفاده می‌شود. این بازدارنده‌ها به‌خاطر سینتیکی و آروماتیک بودن اکثراً سرطان‌زا و سمی هستند. اما در این میان برای کنترل خوردگی و تأثیر قدرت بازدارندگی این مواد، نیاز به اصول و مبانی الکتروشیمی است تا بتوان این مواد را از نظر نوع بازدارندگی و قدرت بازدارندگی بررسی کرد و به این مهم دست یافت که آیا مواد مورد نظر در کل می‌توانند نقش یک بازدارنده را داشته باشند و یا نه تنها قدرت بازدارندگی ندارند بلکه باعث تسریع و شدت خوردگی می‌شوند. اما برای بررسی و قدرت بازدارندگی، پارامترهای دیگری چون دانسیته و پتانسیل

خوردگی و غیره نیاز است. برای دست یافتن به چنین پارامترهایی، نیاز به آشنایی با اصول و مبانی الکتروشیمیایی است تا بتوان آنالیزها و داده‌های استخراج شده از دستگاه‌ها را تحلیل و تفسیر نمود. این اصول نه تنها در حوزه بازدارندگی مواد بلکه در حوزه حفاظت و مونیتورینگ اشیاء فلزی در موزه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد (از نظر سرعت یا ستیک خوردگی). طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، پتانسیو استات، پتانسیو دینامیکی، منحنی‌های پلاریزاسیون و منحنی‌های لانگمیر، مهم‌ترین دستگاه‌ها و آنالیزگرهایی هستند که ما را در این مهم یاری می‌رسانند (Rocca et al, 2007). اما برای بررسی و آنالیز مهندسی سطوح خورده شده در مراحل آزمایش می‌توان از دستگاه‌های SEM-EDX و FTIR استفاده کرد. همانطور که گفته شد برای بررسی قدرت بازدارندگی و امکان بازدارنده بودن یک ماده باید به اصول و مبانی الکتروشیمیایی نه تنها در زمینه مبحث بازدارندگی بلکه در زمینه‌های دیگر حفاظتی مانند شناسایی پیگمنت‌ها و مواد تشکیل‌دهنده لعاب (Doménech-Carbó, 2009) همچنین مونیتورینگ و سرعت خوردگی (یا ستیک خوردگی)، در زمینه حفاظت آثار تاریخی فلزی (Leyssens et al, 2004) آشنایی لازم را کسب نمود. یکی از دستگاه‌هایی که بیشترین استفاده را در میان دستگاه‌های دیگر برای بررسی قدرت بازدارندگی و پارامترهای دیگر مانند دانسیته جریان و پتانسیل خوردگی را دارد، دستگاه پتانسیو استات است که بعد از مباحث و اصول ابتدایی الکتروشیمیایی، به معرفی این دستگاه پرداخته می‌شود (پورزرقان، ۱۳۸۹).

۲. روش تحقیق:

در این مقاله، پارامترها و اصول بررسی داده‌ها، بیشتر از دستگاه پتانسیو استات مدل SAMA 500 ElectroAnalyzer system با تکنیک Tafel plot Liner Sweep Voltammetry (LSV) استفاده شده که در زیر به آن‌ها پرداخته شده است.

۳. بحث

۱-۳. پتانسیل الکترو

در مسائل خوردگی، پتانسیل ایجاد شده در سطح الکتروود غوطه‌ور در یک محلول الکترولیت، دارای اهمیت اساسی است. این مسئله از سه لحاظ بررسی می‌شود؛ اولاً می‌خواهیم نوع و مقدار پتانسیل اولیه فلزات را در موارد مختلف خوردگی تحت اثر هر نوع عاملی بشناسیم.

ثانیاً اطلاع از پراکندگی و گسترش پتانسیل اولیه در سطح فلز حائز اهمیت است. به عبارت دیگر، می‌خواهیم مقدار پتانسیل‌های نقاط مختلف تماس (فلز-الکترولیت) را بدانیم تا به این ترتیب، اختلاف پتانسیل‌های اولیه نواحی آندی و کاتدی سطح را دانسته باشیم.

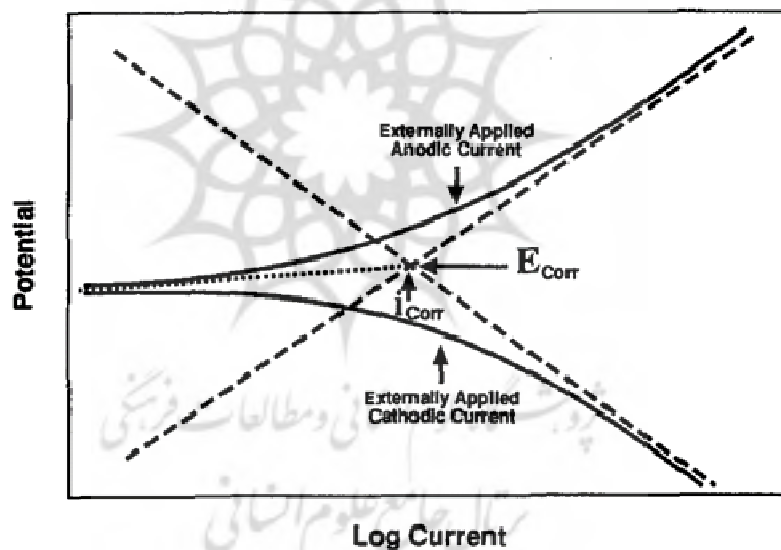
ثالثاً دانستن تغییرات پتانسیل الکتروود در ضمن عملیات خوردگی در نتیجه پدیده پلاریزاسیون و واکنش‌های مختلف ثانوی بسیار مهم است. البته در عمل تعیین اختلاف، پتانسیل‌ها وقتی به یک وضعیت سکون رسیده باشند (یعنی پتانسیل الکتروود که به مرور زمان در اثر پلاریزاسیون و عوامل دیگری تغییر کرده و بالاخره مقدار ثابتی یافته است) با ارزش‌تر بوده، زیرا همین اختلاف پتانسیل الکتروود است که شدت جریان خوردگی و بنابراین مقدار خوردگی فلز (حل شدن نواحی آندی) را تعیین می‌کند. با این حال، دانستن مقادیر اولیه پتانسیل الکتروود نیز اهمیت قابل ملاحظه‌ای دارد چرا که اختلاف پتانسیل نواحی آندی و کاتدی سطح فلز را در تماس با الکترولیت مشخص می‌کند و آن مقدار پتانسیلی که در

حالت رژیم و سکون (حالت پایدار) به دست می‌آید تا حدودی به اختلاف پتانسیل‌های اولیه مربوط است (پاشایی فرد مقدم، ۱۳۵۴، ص ۵۴).

۲-۳. روش پلاریزاسیون

از آنجا که خوردگی فرآیندی است در برگیرنده واکنش‌های اکسایش و کاهش، بنابراین می‌توان چنین انتظار داشت که قوانین الکتروشیمی جهت ارزیابی انواع خوردگی از دقت بالایی برخوردار بوده و در پاره‌ای موارد نیز روش دیگری برای بررسی وجود نداشته باشد. پلاریزاسیون از مهم‌ترین مباحثی است که به آن پرداخته می‌شود. تغییرات مقدار پتانسیل الکترودها و شدت جریانی که از الکترودها می‌گذرد در نتیجه تغییرات اختلاف پتانسیل پیل که بر اثر برقراری عبور جریان ایجاد شده است، پلاریزاسیون نامیده می‌شود. یابه عبارتی هرگاه جریانی که از پیل می‌گذرد برحسب زمان کم شود می‌گویند که پیل پلاریزه شده است (پاشایی فرد مقدم، ۱۳۵۴، ص ۸۰).

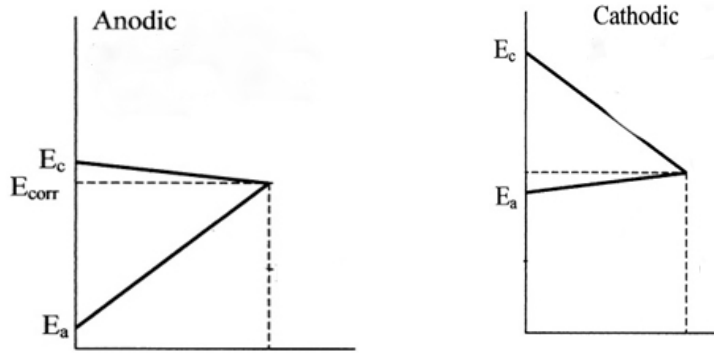
به عبارتی دیگر؛ جریانی که در یک پیل الکتروشیمیایی بین آند و کاتد برقرار می‌شود بر پتانسیل الکترودها اثر می‌گذارد و با گذشت زمان و افزایش جریان، پتانسیل‌های آندی و کاتدی به یکدیگر نزدیک می‌شوند. میزان تغییر پتانسیل ناشی از جریان ورودی یا خروجی از الکترودها را پلاریزاسیون می‌نامند. پتانسیلی که در آن کاتد و آند با یکدیگر به حالت تعادل برسند را پتانسیل خوردگی E_{corr} می‌گویند (شکل ۱-۱). در این نقطه، پتانسیل‌های آند و کاتد بسیار به یکدیگر نزدیک می‌شوند. مقدار جریان در نقطه پتانسیل را نیز سرعت خوردگی می‌نامند (Bard, Faulkner, 1980).



شکل (۱) منحنی حاصل از پلاریزاسیون (Baboiian, 2005, p.236)

۲-۳-۱. تأثیر پلاریزاسیون بر سرعت خوردگی

پلاریزاسیون الکترودها و مقاومت الکترولیت موجب محدود شدن جریان حاصل از پیل می‌شود. در صورتی که پلاریزاسیون بیشتر در آند انجام شود، سرعت خوردگی از طریق آند کنترل می‌شود و به آن پلاریزاسیون آندی می‌گویند (شکل ۲-ب). در این حالت، پتانسیل خوردگی به پتانسیل کاتد نزدیک است. در مقابل، آنچه گفته شد چنانچه پلاریزاسیون کاتدی صورت گیرد، پتانسیل خوردگی به پتانسیل آند نزدیک‌تر است (شکل ۲-الف) (Perez, 2004).



لگاریتم دانسیته جریان (ب)

لگاریتم دانسیته جریان (الف)

شکل (۲-الف) پلاریزاسیون کاتدی، (ب) پلاریزاسیون آندی (perez,2004,p160)

۴-۲- انواع پلاریزاسیون

۴-۲-۱. پلاریزاسیون فعال سازی

این نوع پلاریزاسیون توسط عوامل بازدارنده‌ای که در واکنش وجود دارند، انجام می‌شود. آزاد شدن گاز هیدروژن در نتیجه کاهش هیدروژن را در نظر می‌گیریم. سرعت کاهش هیدروژن به غلظت یون هیدروژن، سرعت انتقال الکترون و دما بستگی دارد. در اسیدهای قوی که مقدار H^+ زیاد است، واکنش کاهش هیدروژن، واکنش کاتدی محسوب می‌شود. گاز هیدروژن تشکیل شده روی سطح کاتد را می‌پوشاند و مانع رسیدن یون‌های هیدروژن به آن می‌شود. به دلیل تشکیل لایه هیدروژن روی سطح کاتد، عمل پلاریزاسیون کاتدی انجام می‌گیرد و سرعت خوردگی کاهش می‌یابد. بنابراین در اسیدهای قوی، پلاریزاسیون فعال سازی عامل کنترل کننده می‌باشد (پور زرقان، ۱۳۸۹، ص ۳۰).

۴-۲-۲. پلاریزاسیون غلظتی

به دلیل کاهش یون‌های نزدیک سطح فلز سرعت انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی کند می‌شود. در این صورت، سرعت واکنش توسط سرعت نفوذ یون‌های H^+ به سطح فلز کنترل می‌شود. در اسیدهای رقیق، محلول نمک و آب اکسیژن دار که غلظت یون‌های فعال در محلول کم است، سرعت خوردگی توسط پلاریزاسیون غلظتی کنترل می‌شود. در این حالت، به هم زدن محلول که سرعت نفوذ یون‌های فعال را افزایش می‌دهد، موجب کاهش پلاریزاسیون و افزایش سرعت خوردگی می‌شود. در حالی که در پلاریزاسیون فعال سازی، تلاطم و هم زدن تأثیری در پلاریزاسیون و سرعت خوردگی ندارد (Kelly, Scully, shoesmith, Buchheit, ۲۰۰۲).

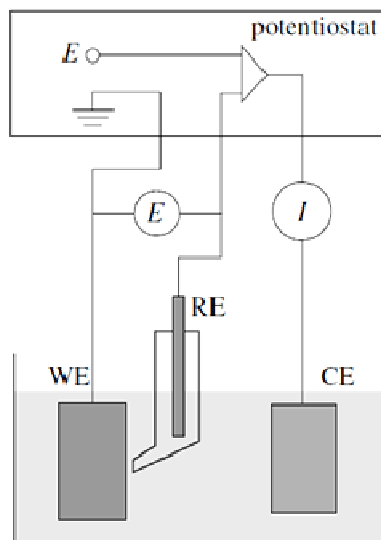
۴-۲-۵. تعیین پتانسیل و سرعت خوردگی توسط اصول الکتروشیمی

از اولین نکاتی که در رابطه با خوردگی مطرح می‌شود، پتانسیل و سرعت خوردگی است که باید در هر مورد گزارش شود. در این راستا، به چگونگی دستیابی به موارد ذکر شده از طریق الکتروشیمی، دستگاه مربوطه و انواع بررسی‌ها می‌پردازیم.

۴-۲-۶. معرفی دستگاه پتانسیو استات

دستگاه پتانسیو استات در واقع هنر استفاده صحیح از علم الکتروشیمی است. این دستگاه قادر به تعیین ظریف‌ترین و مهم‌ترین نکات مورد نیاز در خوردگی محیط‌های آبی است. به کمک این دستگاه می‌توان اطلاعاتی نظیر پتانسیل و

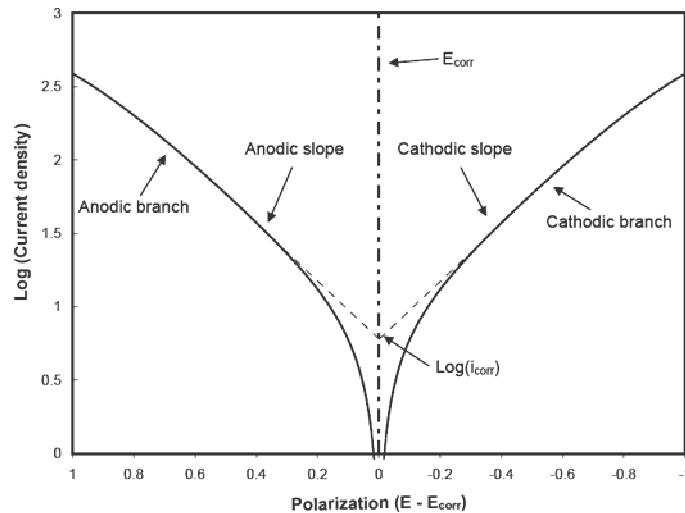
سرعت خوردگی، ضرایب بتای آندی و کاتدی، پتانسیل و دانسیته جریانی که در آن خوردگی حفره‌ای به وقوع می‌پیوندد را به دست آورد. در زیر چگونگی کار این دستگاه توصیف شده است (شکل ۳).



شکل (۳) - دستگاه پتانسیواستات با الکتروود کاری، الکتروود مرجع و الکتروود کمکی (Landolt, ۲۰۰۷p ۳۵)

الکتروود کاری WE، نمونه خوردگی می‌باشد (به عبارت دیگر ماده مورد بررسی). الکتروود کمکی AE یا مخالف از ماده‌ای ساخته می‌شود که واکنش‌های الکتروشیمیایی اکسیداسیون یا احیا مواد واکنشگر موجود در الکتروولیت بتواند به راحتی روی آن انجام شود اما خودش خورده نشده و موجب آلودگی الکتروولیت هم نشود. AE معمولاً از پلاتین و گرافیت چگال ساخته می‌شود. الکتروود مرجع RE الکتروودی است^(۱) که دارای پتانسیل ثابت است و پتانسیل WE توسط یک الکترومتر نسبت به این پتانسیل ثابت اندازه‌گیری می‌شود. الکترومتر یک ولتمتر با امپدانس بسیار بالا (بیشتر از 10^{14} اهم) می‌باشد که میزان جریان عبوری از آن قابل چشم‌پوشی است به گونه‌ای که بر روی پتانسیل RE و WE تأثیر نمی‌گذارد. پتانسیواستات یک منبع تغذیه جریان مستقیم dc با سرعت بالای پاسخگویی است که پتانسیل WE را نسبت به RE در یک مقدار ثابت (از پیش تعیین شده یا لحظه‌ای) نگه می‌دارد، هر چند ممکن است جریان خروجی مدار، I_{ex} به مقدار زیادی تغییر کند. هنگامی که اتصال پتانسیواستات از نمونه خوردگی WE قطع می‌شود، شرایط مدار باز یا سل باز برقرار گشته و WE آزادانه خورده می‌شود و پتانسیل اندازه‌گیری شده، پتانسیل مدار باز خوردگی، E_{corr} است که البته در این حالت جریان خروجی مدار صفر است $I_{ex}=0$ پتانسیواستات می‌تواند به گونه‌ای تنظیم شود که WE را به صورت آندی و یا کاتدی پلاریزه کند. واکنش خالصی که روی سطح WE انجام می‌شود در حالت آندی، اکسیداسیون (الکترون‌ها سطح WE را ترک می‌کنند) و در حالت کاتدی، احیا (الکترون‌ها در WE مصرف می‌شوند) می‌باشد.

با مراجعه به مدار پتانسیواستات بالا، تعیین یک منحنی پلاریزاسیون معمولاً با اندازه‌گیری پتانسیل خوردگی مدار باز، E_{corr} شروع می‌شود تا زمانی که به مقدار پایدار برسد (به عنوان مثال کمتر از یک میلی‌ولت تغییر در یک مدت زمان ۵ دقیقه‌ای). سپس پتانسیواستات برای کنترل در E_{corr} تنظیم می‌شود و به سل پلاریزاسیون وصل می‌شود. آنگاه پتانسیل به طور پیوسته یا پله‌ای تنظیم می‌شود و با کنترل تغییرات پتانسیل - زمان WE همزمان I_{ex} نیز اندازه‌گیری می‌شود. اگر پتانسیل لحظه‌ای به طور پیوسته افزایش یابد، منحنی پلاریزاسیون آندی به دست می‌آید و بر عکس اگر پتانسیل به طور پیوسته کاهش یابد، منحنی پلاریزاسیون کاتدی ایجاد می‌شود (شکل ۴- (باچان، انگس، ۱۹۳۰).



شکل (۴) - پلاریزاسیون فرضی با رفتار تافل برای سیستم فعال با شاخه‌های آندی و کاتدی (Ahmad 2008, p100)

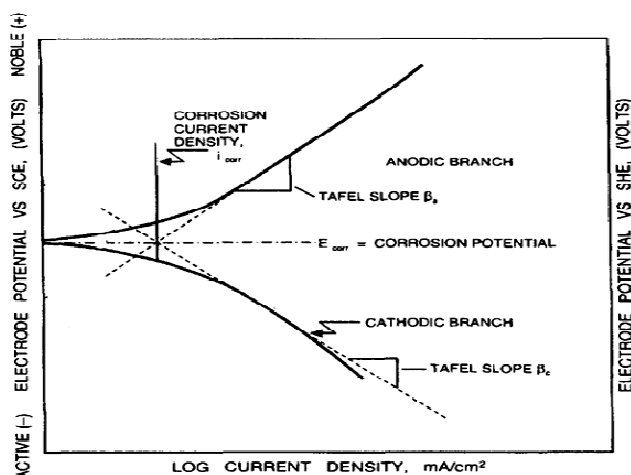
۷-۲. برون یابی تافل

این روش برای اندازه‌گیری سرعت خوردگی i_{CORR} استفاده می‌شود. با استفاده از این روش، می‌توان شیب‌های تافل a و b را محاسبه نمود و با در اختیار داشتن این دو پارامتر و مقاومت پلاریزاسیون R_p سرعت خوردگی را می‌توان به دست آورد. معادله‌ای که در این خصوص وجود دارد، تافل نام دارد که به صورت زیر است.

$$\log I = a + b \log I \quad (1) \text{ معادله}$$

در این معادله، a مقدار پلاریزاسیون، I جریان و a و b ضرایب ثابت می‌باشند. برای تهیه یک منحنی تافل، پیمایش پتانسیل باید از یک پتانسیل منفی مثلاً -250 میلی‌ولت نسبت به پتانسیل خوردگی شروع و تا یک پتانسیل نهایی مثبت نسبت به پتانسیل خوردگی E_{CORR} مانند $+250$ میلی‌ولت ادامه یابد. در این قسمت، اول منحنی کاتدی تافل و در بخشی بعدی منحنی آندی تافل به دست می‌آید. معمولاً سرعت پیمایش باید در حد $1/0$ میلی‌ولت بر ثانیه باشد. منحنی نهایی به صورت پتانسیل اعمالی بر حسب لگاریتم دانسیته جریان رسم می‌شود. برای تعیین مقدار سرعت خوردگی، باید قسمت خطی منحنی تافل (آندی یا کاتدی) را ادامه داد تا خط افقی عبور کرده از E_{CORR} را قطع کند. منحنی تافل در شرایط ایده‌آل فقط در محدوده‌ای خاص به صورت خطی می‌باشد. برای شاخه کاتدی تافل این محدوده معمولاً بین -50 تا -250 میلی‌ولت نسبت به پتانسیل خوردگی می‌باشد. به طور مشابه برای شاخه آندی تافل این محدوده بین $+50$ تا $+250$ میلی‌ولت نسبت به پتانسیل خوردگی خواهد بود. مقدار سرعت خوردگی از تقاطع امتداد خطی منحنی تافل و خط افقی عبور کرده، از پتانسیل خوردگی به دست می‌آید. در صورتی که در آزمایش انجام شده هر دو منحنی آندی و کاتدی تافل رسم شوند، امتداد نواحی خطی هر دو منحنی باید یکدیگر را در امتداد خط موازی محور افقی که از پتانسیل خوردگی می‌گذرد، قطع نمایند. در غیر این صورت، احتمال دارد که یکی از واکنش‌های آندی یا کاتدی تحت تأثیر مکانیزم پیچیده‌ای قرار داشته باشد. در این موارد می‌توان از خطی‌ترین قسمت منحنی تافل برای تعیین پتانسیل خوردگی استفاده نمود. شیب خطوطی که به روش‌های ذکر شده رسم می‌شوند را

ثابت‌های تافل می‌نامند (شکل-۵). شیب خط آندی را با a و یا b_a و شیب خط کاتدی را با a و یا b_c نمایش می‌دهند (Baboian,2005).



شکل (۵)- منحنی تافل با شیب خط آندی a و b_a و شیب خط کاتدی a و b_c نمایش داده شده است (baboian,2005,p110)

۲-۷-۱. استفاده از پارامترهای سینتیکی استخراج شده از منحنی‌های تافل در تفسیر عملکرد بازدارنده‌ها روی فلز

پارامترهای سینتیکی از قبیل دانسیته جریان خوردگی I_{corr} ، پتانسیل خوردگی E_{corr} و شیب خط‌های تافلی b_a و b_c را می‌توان از منحنی‌های تافل استخراج نمود. مقایسه مقادیر پارامترهای حاصل از بررسی خوردگی برنز در محلول شاهد نسبت به مقادیر مربوط به محلول حاوی بازدارنده، راهی برای درک بهتر چگونگی عملکرد بازدارنده بر روی سطح فلز خواهد بود. لذا در این قسمت چگونگی استفاده از این پارامترهای مذکور در تفسیر نتایج تجربی حاصل از بررسی بازدارنده‌های خوردگی روی سطح برنز به اختصار آورده شده است.

۲-۷-۲. دانسیته جریان خوردگی

از مقایسه دانسیته جریان خوردگی حاصل از خوردگی فلز در محلول شاهد نسبت به محلول حاوی بازدارنده، درصد بازدارندگی بازدارنده‌ها با استفاده از رابطه (۲) زیر محاسبه می‌گردد.

$$IE_p(\%) = (1 - I_{corr}^0 / I_{corr}) \times 100 \quad (2)$$

در رابطه بالا I_{corr}^0 و I_{corr} به ترتیب دانسیته‌های جریان خوردگی در غیاب و در حضور بازدارنده‌ها است.

۳- نتیجه‌گیری

اصول الکتروشیمیایی در روند مطالعات خوردگی فلزات در آثار تاریخی می‌تواند نقش بسیار مهمی در ارزیابی راهکارهای حفاظتی و مرمتی داشته باشد. در این مقاله، روش‌های ابتدایی از اصول الکتروشیمی همچون پلاریزاسیون و انواع آن، معرفی دستگاه پتانسیو استات و داده‌هایی همچون دانسیته جریان خوردگی I_{corr}^0 ، پتانسیل خوردگی E_{corr} و برون‌یابی تافل که با استفاده از آن می‌توان سرعت خوردگی (سینتیک خوردگی) را اندازه گرفت، بررسی شده است. این‌ها اصول و پارامترهایی هستند که با استفاده از آن‌ها می‌توان ماده‌ای را برای ارزیابی و آزمایش‌های اولیه به‌عنوان یک بازدارنده در آثار تاریخی فلزی معرفی نمود. در صورت مثبت بودن ماده به‌عنوان بازدارنده در آزمایش‌های بعدی از جمله قرار دادن آن در محوطه رطوبت‌ساز، کهنه‌سازی کوپن‌ها و روش کاهش وزن مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. در مرحله آخر،

بازدارنده به مدت چند ماه روی نمونه‌های تاریخی مطالعاتی برای نتیجه نهایی قرار می‌گیرد. اما در بحث بازدارندگی برای آثار فلزی باید از ماده‌ای استفاده شود که تغییررنگی زیادی در محصولات خوردگی ایجاد ننماید و حتی‌المقدور در دسترس و برگشت‌پذیر باشد. همچنین نکات زیست‌محیطی ماده را باید مورد توجه قرار داد.

پی نوشت

۱. عمده ترین عیب نیم پیل های اشباع از نمک آن است که پتانسیل آن ها به تغییرات دما حساس تر است زیرا قابلیت انحلال نمک وابسته به دماست و در نتیجه، غلظت یون های فلزی در تماس با الکتروود فلز نیز وابسته به دما خواهد بود. در این باره باید گفت حساسیت پتانسیل نیم پیل های غیراشباع به دما کمتر است.

الکتروود مرجع معمولاً از لوله های شیشه ای که الکتروود فلز مرجع و الکتروولیت را در خود جای می دهند ساخته می شوند. در انتهای لوله باید یک منفذ وجود داشته باشد تا ارتباط بین الکتروولیت پیل مرجع و محیط آبی سیستم تحت آزمایش برقرار شود. این منفذ باید به اندازه کافی بزرگ باشد تا جریانی که معمولاً کمتر از 10^{-12} A می باشد به راحتی عبور کرده و اندازه گیری شود. اما از طرف دیگر باید آن قدر این منفذ کوچک باشد تا میزان آلودگی الکتروولیت ها در اثر نفوذ به حداقل برسد. چنین منافذی در الکتروود مرجع، از طریق ذوب کردن شیشه اطراف فیبر آزبست و ایجاد ترک های کنترل شده در انتهای شیشه ی لوله ای و یا به کمک سوراخ گیری های شیشه ای حاوی منافذ بسیار ریز بوجود می آیند. حسن نیم پیل های اشباع (به عنوان مثال KCl اشباع در مقایسه با KCl 1N) آن است که غلظت آنیون و در نتیجه پتانسیل نیم پیل آن ها به راحتی ثابت می ماند. در پیل های اشباع KCl، غلظت یون Cl^- ثابت می ماند و بنابراین غلظت ثابتی از یون های Hg_2^{2+} از طریق تعادل با Hg_2Cl_2 در محلول باقی میماند. در پیل های اشباعی همچون $Cu/CuSO_4$ غلظت یون فلز توسط مقدار اضافی نمک جامد در تماس با الکتروولیت ثابت می ماند. این پیل ها دارای محاسن زیر می باشند.

- تخیخ آب از پیل توسط ترسیب نمک جامد اضافه جبران می‌شود.

- افزودن یا حذف یون های فلز به دلیل عبور جریان از الکتروود فلز توسط ترسیب یا انحلال نمک جامد جبران می‌شود. گرچه این عامل به قدری در نظر گرفته می شود.

- در آماده سازی الکتروولیت فقط لازم است که مقداری نمک جامد اضافه در آن وجود داشته باشد.

۴. منابع

استنبری، ای.ای. باچان ر، ۱۳۸۲، اصول خوردگی الکتروشیمیایی، احتشام زاده مریم، انتشارات دانشگاه شهید باهنر کرمان، چاپ اول. پاشایی فرد مقدم، فاطمه، ۱۳۵۴، خوردگی فلزات و آلیاژها، انتشارات دانشگاه تهران.

پور زرقان، وحید، ۱۳۸۹، بررسی و امکان استفاده از عسل به عنوان بازدارنده خوردگی در حفاظت اشیا برنزی تاریخی، پایان نامه ای

کارشناسی ارشد مرمت آثار تاریخی دانشگاه هنر اصفهان.

Ahmad. Z, 2006, principles of corrosion engineering and corrosion control, Elsevier Science & Technology Books

Baboiian. Robert, 2005, Corrosion Testing and Astandards. p41.

Bard. A. j. Faulkner. L. R. 1980. Electrochemical 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

Galtayres. A, Mongiatti. A and Marcus. P, 2007, Surface characterisation of corrosion inhibitors on bronzes for artistic casting, Corrosion of

Kelly. R.G, Scully. J. R, Shoesmith. D.W, Buchheit. R.G, 2002, Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering, Marcel Dekker, New York Basel.

Leysens. K, adriaens. A, Patos. E, Degrieng. C, 2004, Study of corrosion potential measurements as a means to monitor the storage and stabilisation processes of archaeological copper artefacts, National Museum of Australia Canberra ACT

metallic heritage artefacts Investigation, conservation and prediction for long-term behavior, Published for the European Federation of Corrosion by Woodhead Publishing and Maney Publishing on behalf of The Institute of Materials, Minerals & Mining

Perez, Nestor, 2004, electrochemistry and corrosion science, kluwer academic publisher