A Review on the Application of Electrochemical Methods in Conservation and Restoration

Hamidreza Bakhshandeh-Fard

Faculty Member, Faculty of Conservation and Restoration, Art University of Isfahan, IranProfessor, Faculty of Conservation and Restoration, Art University of Isfahan, Iran.

Knowledge and Conservation Restoration

Special Issue. Vol .1 No.1

۲۰۱۷ September

Pages 50-58

https://journal.richt.ir/kcr

Corresponding Author

Hamidreza Bakhshandeh-Fard

Faculty Member, Faculty of Conservation and Restoration, Art University of Isfahan, IranProfessor, Faculty of Conservation and Restoration, Art University of Isfahan, Iran

Email

Hr.bakhshan@aui.ac.ir

Abstract

Conservation science is an interdisciplinary field that largely owes its foundation to other sciences. Among these sciences, electrochemical methods can be mentioned. Electrochemical methods play an important role in various aspects of the conservation and restoration of historical objects. Briefly, the application scope of electrochemical methods in conservation and restoration can be divided into: identification and investigation of constituent materials in historical artifacts, restoration and cleaning methods, and environmental condition assessments in museum display areas and storage facilities of historical objects. Identification and Investigation of Constituent Materials: Identifying the components of artistic and archaeological artifacts is an important matter in scientific investigations. Some of these objects are composite. Additionally, some objects are heterogeneous while others are homogeneous, and some are accompanied by considerable amounts of other materials, such as binding media, paints, pigments, etc. At first glance, it may seem that electrochemical methods could perform this task without causing damage to the artifact. However, further investigations in this area are required. Restoration and Cleaning Methods: Electrochemistry has been used for over a century in the treatment of historical metal objects. These methods can be employed in artifact treatment; perhaps their ideal capability would be reversing the corrosion process in ionic compounds. However, in applying these methods, depending on the condition of the artifact, treatment priorities may lean toward strengthening, stabilization, or cleaning of the historical artifact. Environmental Condition Assessments: Scientists and researchers are continuously investigating and evaluating harmful conditions in museum environments. This is because pollutants, even in very small quantities, can be one of the most important factors in the deterioration of historical artifacts, and their detection and identification are often inaccessible due to high sensitivity and cost. Moreover, conventional methods lead to the identification of pollutants at low concentrations (one part per billion), but it is difficult to determine their damage potential. This is because the synergistic effects (Synergy) and additive effects of these compounds when mixed together, as well as their surface effects on historical objects, cannot be accurately calculated. Can electrochemical methods be used as a measurement tool for investigating museum conditions? This paper generally addresses the role, importance, strengths, and weaknesses of electrochemical methods in the aforementioned areas within the field of conservation and restoration of historical objects. The aim of this paper is to present a new approach to the application of electrochemical methods and their advantages and disadvantages in the restoration and conservation of historical artifacts.

Keywords: Conservation, Restoration, Electrochemistry, Metallic Historical Objects, Corrosion.

مروری بر کاربرد روش‌های الکتروشیمیایی در حفاظت و مرمت

حمیدرضا بخشنده‌فرد

عضو هیئت علمی دانشکده مرمت دانشگاه هنر اصفهان، ایران.

چکیده

دانش مرمت، علمی میان رشته‌ای است که می‌توان بخش عمده‌ای از آن را مرهون سایر علوم دانست. از جمله این علوم می‌توان به روش‌های الکتروشیمیایی اشاره نمود. روش‌های الکتروشیمیایی نقش مهمی در زمینه‌های مختلف حفاظت و مرمت اشیاء تاریخی دارند. به‌طور اجمالی حوزه کاربرد روش‌های الکتروشیمیایی در حفاظت و مرمت را می‌توان به شناسایی و بررسی مواد متشکله موجود در اثر تاریخی، روش‌های مرمت و پاکسازی و بررسی‌های شرایط محیطی در محل‌های نمایش موزه‌ها و انبارهای نگهداری اشیاء تاریخی تقسیم‌بندی نمود:

شناسایی و بررسی مواد متشکله: شناسایی اجزاء متشکله در آثار هنری و باستان‌شناسی یک امر مهم در بررسی‌های علمی است. برخی از این اشیاء ترکیبی هستند. همچنین برخی اشیاء غیرهمگن و برخی همگن‌اند و بعضاً با مقادیر متنابهی مواد دیگر همراهند. برای مثال مواد تدارکاتی، رنگ و رنگدانه و غیره. در نگاه اول احتمالاً به‌نظر می‌رسد روش‌های الکتروشیمیایی به‌تواند بدون آسیب‌رسانی به اثر این وظیفه را انجام دهد؛ اما باید بررسی‌های بیشتری در این زمینه انجام شود.

روش‌های مرمت و پاکسازی: الکتروشیمی بیش از یک قرن در درمان آثار تاریخی فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرد. از این روش‌ها در درمان آثار می‌توان استفاده نمود، شاید کمال مطلوب آن است که این روش قادر به معکوس کردن روند خوردگی در ترکیبات یونی شود؛ اما در کاربرد این روش، نسبت به وضعیت اثر، اولویت برای درمان ممکن است به سمت استحکام‌بخشی، تثبیت و یا پاکسازی اثر تاریخی باشد.

بررسی‌های شرایط محیطی: همواره دانشمندان و محققین در حال بررسی و ارزیابی شرایط آسیب‌رسان در محیط‌های موزه‌ای هستند. زیرا آلاینده‌ها در مقیاس خیلی کم می‌توانند یکی از مهم‌ترین عوامل برای تخریب آثار تاریخی باشند که تعیین و شناسایی آن‌ها به لحاظ حساسیت و هزینه بالا اغلب دور از دسترس است. به‌علاوه روش‌های معمول منجر به شناسایی آلاینده‌ها در میزان کم (یک قسمت در بیلیون) می‌شود که به‌سختی می‌توان میزان آسیب‌رسانی آن‌ها را تعیین کرد. زیرا اثرات سینرژیسم (Synergy)و هم‌افزایی این ترکیبات در مخلوط شدن با یکدیگر و اثرات سطحی آن‌ها بر اشیاء تاریخی را نمی‌توان به‌درستی محاسبه کرد. آیا می‌توان به کمک روش‌های الکتروشیمی به عنوان یک ابزار سنجش برای بررسی شرایط موزه‌ای استفاده کرد.

در این مقاله به‌طور کلی نقش و اهمیت، نقاط ضعف و قدرت روش‌های الکتروشیمیایی در موارد فوق‌الذکر در حوزه حفاظت و مرمت اشیاء تاریخی پرداخته می شود. هدف از این مقاله رویکردی جدید به کاربرد شیوه‌های الکتروشیمیایی و مزیت‌ها و معایب آن در مرمت و حفاظت آثار تاریخی است.

واژگان کلیدی: حفاظت، مرمت، الکتروشیمیایی، اشیاء تاریخی فلزی، خوردگی.

فصلنامه دانش حفاظت و مرمت

ویژه‌نامه: سال اول، شماره ۱
تابستان.۱۳۹۶
صفحات ۵۰- ۵۸

https://journal.richt.ir/kcr

نویسنده مسئول
حمیدرضا بخشنده‌فرد
عضو هیئت علمی دانشکده مرمت
دانشگاه هنر اصفهان. ایران

رایانامه
Hr.bakhshan@aui.ac.ir

مقاله منتخب دهمین همایش دو سالانه حفاظت و مرمت اشیا فرهنگی و تاریخی و تزئینات وابسته به معماری
دسترسی به این مقاله برای همگان آزاد است. هرگونه استفاده غیر تجاری از آن در صورت ارجاع مناسب، مجاز شناخته می‌شود.

مقدمه

یکی از مهم‌ترین مسائلی که همواره مرمتگران آثار تاریخی فلزی با آن مواجه هستند، خوردگی این‌گونه آثار است که نتیجه فعل و انفعال شی تاریخی با محیط قرارگیری آن است. از دهه ۷۰ م. کاربرد روش‌های علمی و صنعتی برای جلوگیری از این تغییرات مورد استفاده قرار گرفته است. تقریباً حدود ۴۰ سال است، روش‌های الکتروشیمیایی در زمینه درمان الکتروشیمیایی اشیاء و برداشتن آنیون‌های کلرایدی از میان لایه‌های خوردگی اشیاء زیرخاکی و اشیاء به‌دست آمده از محیط‌های دریایی استفاده می‌شود (MacLeod, Pennec& Robbiola, 1995 Bertholon, Blengino & Lacoudre1995; North,1987). این روش احیاء الکتروشیمیایی نتایج موفقیت‌آمیزی برای درمان اشیاء سربی پوشیده شده با ترکیبات کربناتی و اکسیدسرب داشته است (Degrigny& Le Gall,1999; Rocca,Mirambet & Steinmetz, ۲۰۰۴). بر اساس بررسی‌های به دست آمده از سال ۱۹۸۰ م. به بعد از روش‌های الکتروشیمیایی نیز به‌منظور انتخاب و یا توسعه راهبردهای حفاظتی برای مشخص کردن فرایندهای خوردگی و ارزیابی سیستم‌های محافظتی جدید استفاده شده است (Adriaens, De Bisschop, Dowsett& Schotte, 2008).

کاربرد روش‌های الکتروشیمیایی در حفاظت و مرمت: امروزه به لحاظ شرایط کنترل نشده در نگهداری اشیاء موزه‌ای، توجه و علاقه به این‌گونه روش‌های علمی و فنی برای محافظت اشیاء تاریخی- فرهنگی افزایش یافته است. برای شرح و توضیح این نوع مرمت‌های فنی و علمی می‌توان آن‌ها را به سه دسته تقسیم‌بندی به‌صورت مثالی بیان نمود:

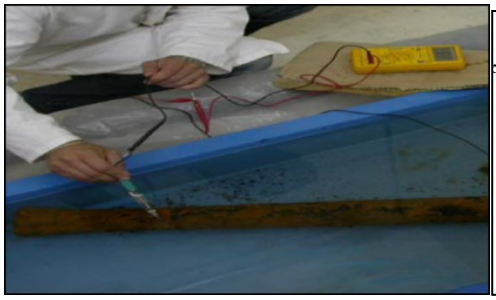
۱) استفاده از روش‌های الکتروشیمی ساکن برای واکنش‌پذیری لایه‌های خوردگی در اشیاء.

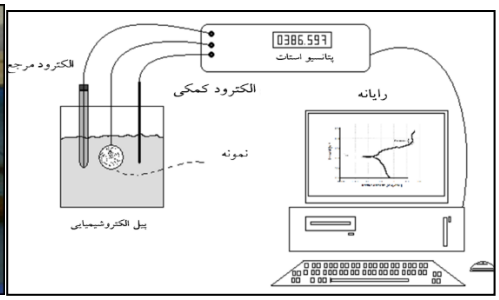
۲) کاربرد روش‌های الکتروشیمی در ارزیابی و تشخیص عملکرد مواد جدید برای مرمت اشیاء.

۳) بررسی شرایط محیط‌های موزه‌ای و محل‌های نگهداری اشیاء تاریخی به کمک روش‌های الکتروشیمی.

استفاده از روش‌های الکتروشیمی ساکن برای واکنش‌پذیری لایه‌های خوردگی در اشیاء

اندازه‌گیری‌های E_{corr} در حین نگهداری و تثبیت اشیاء در محلول‌های رقیق KOH و NaOH برای نظارت بر تثبیت و درمان اشیاء آهنی از طریق آنالیز منظم کلر خارج شده بسیار حائز اهمیت است. در واقع رویکرد اخیر می‌تواند به ما کمک کند، در چه زمانی میزان است خلاف کلریدها کاهش یافته و باید محلول را عوض کنیم. اندازه‌گیری‌های E_{corr} بستگی به رفتار سطح اشیاء دارد. پتانسیل خوردگی اطلاعاتی در مورد ضخامت لایه خوردگی و امکان دسترسی به انواع کلریدها می‌دهد. این اطلاعات مبین آن است که آیا پدیده روئین شدن در باقی‌مانده فلز رخ داده یا نه؟ البته اندازه‌گیری‌ها E_{corr} نمی‌تواند به تنهایی جایگزین شیوه‌های نگهداری و تثبیت از طریق شناسایی کلریدهای خارج شده، شود. نظارت بر E_{corr} در واحد زمان یک راه ساده و ایمن برای تثبیت و نگهداری اشیاء آهنی در محلول‌های NaOH و KOH است؛ اما تحقیقات بیشتر نشان می‌دهد محصولات خوردگی تحت‌تأثیر آنیون‌های هیدروکسیدها و کلریدهای خارج شده است. این‌گونه دانسته‌ها می‌تواند در بهینه کردن شیوه مرمت به‌کار گرفته شود. در مرمت اشیاء آهنی تاریخی ابتدا توده‌های خاک و رسوبات از سطح اثر برداشته شده و سپس در محلول‌های ۱٪ از NaOH یا KOH قرار داده می‌شود. شکل (۱) نشان‌دهنده چگونگی قرائت پتانسیل خوردگی در طی مراحل کلرزدایی و مرمت است.





شکل ۱. طرح‌واره شیوه عملی برای کنترل الکتروشیمیایی یک نمونه تاریخی

شکل ۲. نشان‌دهنده چگونگی قرائت پتانسیل خوردگی به کمک الکترود مرجع در طی مراحل کلرزدایی (Degrigny,C.2010)

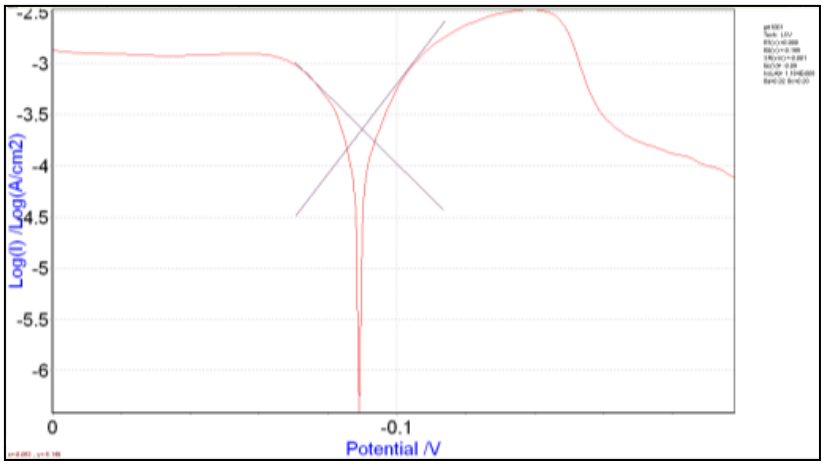
کاربرد روش‌های الکتروشیمی در ارزیابی و تشخیص عملکرد مواد جدید برای مرمت اشیاء

یکی دیگر از جنبه‌های کاربردی روش‌های الکتروشیمیایی، استفاده از آزمون‌های پتانسیودینامیک (potentiodynamic) در ارزیابی بازدارنده‌های خوردگی است. به کمک دستگاه الکتروشیمی اطلاعاتی نظیر پتانسیل، سرعت خوردگی ضریب شیب آندی و کاتدی، پتانسیل و دانسیته جریانی که در آن خوردگی به وقوع می‌پیوندد را به‌دست می‌آورند. دستگاه مشتمل بر سه الکترود ۱) الکترود کاری ۲) الکترود مرجع ۳) الکترود کمکی است. روش اندازه‌گیری به این صورت است که جریان آندی یا کاتدی توسط الکترود کار اعمال می‌شود و شدت جریان به‌وسیله آمپرمتر اندازه گیری می‌شود. پتانسیل نمونه نیز نسبت به یک الکترود مرجع مقایسه و به‌وسیله مدار پتانسیومتر تعیین می‌شود. سرعت تغییر پتانسیل بر حسب زمان نیز قابل تنظیم است. این روش پتانسیل، اعمال و جریان خوانده می‌شود و رسم نمودار به‌طور پیوسته انجام می‌شود. در این روش برای رسم نمودار ابتدا نمونه برای زمان مشخصی جهت به تعادل رسیدن در محیط قرار می‌گیرد. پس از به تعادل رسیدن E_{corr} داریم؛ سپس ازE_{corr} با نرخ روبشی مشخصی پتانسیل را اعمال می‌کنیم، از E_{corr} پتانسیل را کاهش داده به‌مقدار مشخصی در پتانسیل کاتدی رسانده و سپس با نرخ روبش مشخص در جهت دیگر پتانسیل را اعمال کرده و نمودارهای پلاریزاسیون را رسم می‌کنیم. از منحنی‌های تافل پارامترهای سینتیکی از قبیل دانسیته جریان خوردگی I_{corr} و پتانسیل خوردگیE_{corr} و شیب خطهای تافلی(b_a,b_c) را می‌توان استخراج کرد. مقایسه مقادیر پارامترهای حاصل از بررسی خوردگی در محلول شاهد نسبت به مقادیر مربوط به محلول حاوی بازدارنده راهی برای درک بهتر چگونگی عملکرد بازدارنده بر روی سطح فلز است. از مقایسه دانسیته خوردگی حاصل از خورده شدن فلز در محلول شاهد نسبت به محلول حاوی بازدارنده در صد بازدارندگی با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود.(Schweitzer, 2004) :

$$IE(\%)=(1-(\frac{Icorr}{I0corr}))\times ۱۰۰ \qquad (۱)$$

در این رابطه I_{corr} و I^{o}_{corr} به ترتیب دانستیه‌های جریان خوردگی در غیاب و حضور بازدارنده خوردگی است. 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 و مختلط) مفید است. تشخیص نوع بازدارنده از روی نتایج حاصل از رسم منحنی‌های تافل به‌صورت زیر به‌دست می‌آید (شکل۳).

- در بازدارنده‌های کاتدی جریان شاخه‌های کاتدی در حضور بازدارنده نسبت به شاهد کاهش می‌یابد. در حالی‌که تغییر چندانی در جریان شاخه‌های آندی مشاهده نمی‌شود، همچنین پتانسیل خوردگی به‌طور قابل ملاحظه‌ای به سمت پتانسیل‌های منفی جابجا می‌شود.
- در بازدارنده‌های آندی در حضور بازدارنده جریان شاخه‌های آندی نسبت به شاهد کاهش یافته درصورتی‌که جریان‌های کاتدی برای محلول شاهد و محلول‌های حاوی بازدارنده تقریباً یکسان است. در ضمن پتانسیل خوردگی محلول حاوی بازدارنده نسبت به پتانسیل محلول شاهد به سمت مقادیر مثبت‌تر جابه‌جا می‌شود.
- درصورتی‌که جریان هر دو شاخه‌های کاتدی و آندی در حضور بازدارنده نسبت به محلول شاهد کاهش یابد و همچنین تغییر در پتانسیل خوردگی ناچیز باشد، بازدارنده از نوع مختلط است.



شکل ۳. انتخاب چهار نقطه روی منحنی شیب منحنی تافل برای محاسبه داده‌های موردنظر

چهار حالت برای تغییرات در شیب خطهای تافلی در حضور بازدارنده امکان پذیر است:

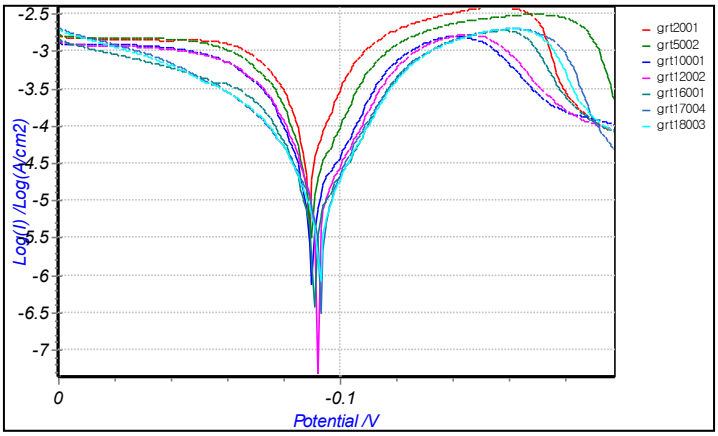
الف) شیب‌های تافلی (b_c, b_a) تقریباً به نسبت شاهد ثابت است و بازدارنده تغییری در مکانیسم خوردگی هیچ یک از واکنش‌های کاتدی و آندی ایجاد نکرده و فقط عمل پوشش سطح را انجام داده است.

ب) با افزایش بازدارنده تغییر چندانی در مقدار شیب b_c مشاهده نمی‌شود، ولی مقدار b_a تغییر می‌کند، این حالت به تغییر در مکانیسم فرایند انحلال آندی مربوط است؛ درحالی‌که بازدارنده خوردگی سازوکار واکنش آزاد شدن گاز هیدروژن را تغییر نمی‌دهد.

ج) با افزایش بازدارنده به محیط اسیدی مقدارb_a تغییر نمی‌یابد اما مقدار b_c تغییر می‌یابد. این نتیجه به‌دلیل تأثیر بازدارنده بر روی سینتیک واکنش آزاد شدن گاز هیدروژن است، درحالی‌که بازدارنده تغییری در مکانیسم انحلال آندی ایجاد نکرده است.

د) شیب‌های خطوط تافلی (b_c, b_a) هر دو با افزایش بازدارنده تغییر می‌کند. این نتیجه بیانگر این است که بازدارنده بر روی مکانیسم هر دو واکنش کاتدی و آندی تأثیر می‌گذارد.

برای مثال منحنی‌های به‌دست آمده از آزمون پلاریزاسیون تافل برای مس در محلول ۰/۵ مولار سدیم کلرید را در غیاب و در حضور غلظت‌های ۲۰۰،۵۰۰،۱۰۰۰،۱۲۰۰،۱۶۰۰،۱۷۰۰،۱۸۰۰ ppm از یک بازدارنده مورد بررسی را نشان می‌دهد. (شکل ۴). مقادیر β_a،β_c، I_{corr}،E_{corr} در تمام غلظت‌های مورد بحث و راندمان بازدارندگی محاسبه و در جدول (۱) نشان داده شده است.

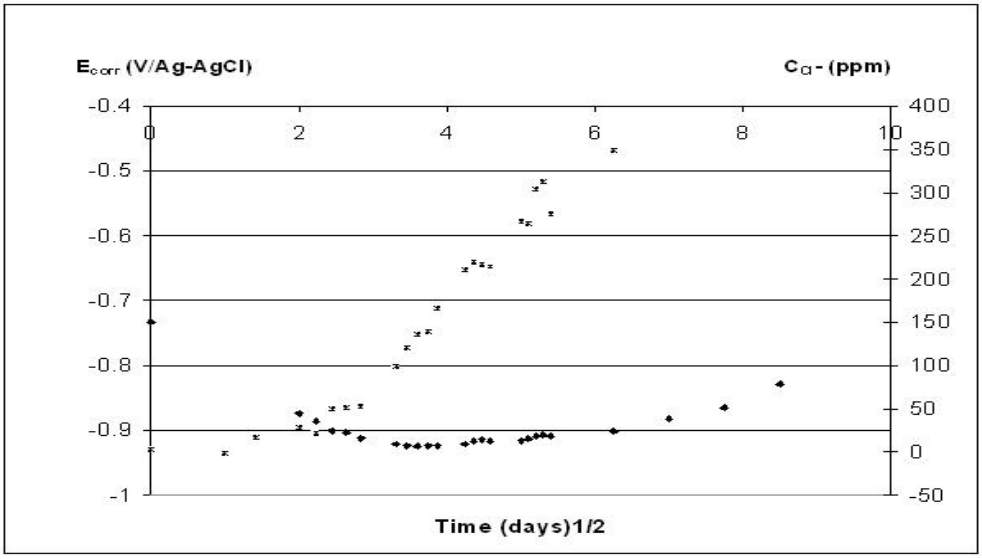


شکل ۴. منحنی‌های حاصل از آزمون پلاریزاسیون تافل مس در محلول ۰/۵ مولار سدیم کلرید در غیاب و در حضور غلظت‌های مختلف از یک بازدارنده

جدول.۱ پارامترهای خوردگی و کارایی بازدارنده برای مس در محلول سدیم کلرید ۰/۵ مولار در حضور غلظت‌های مختلف یک بازدارنده

غلظت بازدارنده ppm	الکترود SCE -E cor_r (V) پتانسیل خوردگی	Rp (ohm)	i_{corr} (μA /cm²) دانسیته جریان تبادلی	Icorr (μA/cm2) دانسیته جریان خوردگی	$_a\beta$ (mV/decade) شیب تافل آندی	cβ (mV/decade) شیب تافل کاتدی	C.R (mpy) سرعت خوردگی	E % راندمان بازدارنده
۰	۰/۰۹۱	۲۴/۱۷	۸۹۹/۴	۱۵۷۸	۰/۰۰۶۵	۰/۰۰۷۲۷	۱/۴ ± ۲۱۷/۴	۰/۰۰
۱۰۰	۰/۰۸۹	۳۲/۶۱	۶۶۶/۸	۱۱۷	۰/۰۱۰۷	۰/۰۸۹۴	۳/۹±۱۶۱/۲	۲۵/۸
۵۰۰	۰/۰۹۰	۸۱/۰۲	۲۶۸	۴۷۰/۷	۰/۰۱۳۳	۰/۰۰۹۴۹	۳/۸±۶۴/۸۶	۷۰/۵
۱۰۰۰	۰/۰۹۰	۱۵۵/۵۰	۱۳۹	۲۴۵/۳	۰/۰۱۶۱	۰/۰۱۳۱	۲/۵±۳۳/۸۰	۸۴/۷
۱۸۰۰	۰/۰۹۳	۳۴۵/۴۰	۶۲۹	۱۱۰۴	۰/۰۲۴۹	۰/۰۳۱۲	۲/۳±۱۵/۲۱	۹۳/۰

می‌توان از شیوه‌های الکتروشیمیایی به همراه سایر روش‌ها برای تعیین دقیق‌تر زمان درمان یک اثر تاریخی در استخلاف یون‌های مخرب استفاده نمود. از جمله این روش‌ها می‌توان استفاده همزمان از pH متری، بررسی بصری و ثبت دیجیتال به کمک منبع نوری LED و بررسی مراحل اکسیداسیون و احیاء و سایر روش‌ها را نام برد. برای مثال با استفاده همزمان از روش pH متری و الکترود مرجع در محلول درمانی می‌توان در اتخاذ تصمیم مناسب و درمان شیء تاریخی در بهترین و کم‌خطرترین زمان ممکن بهره برد. تصویر ۵ نموداری از بررسی همزمان یون‌های کلرید خارج شده در روش درمانی هیدروکسید سدیم در مورد یک شیء آهنی را نشان می‌دهد.



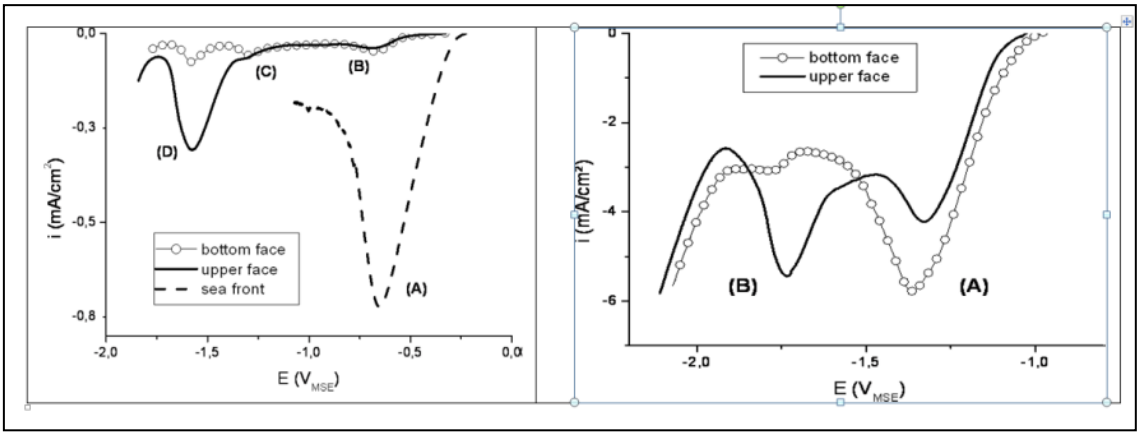
شکل ۵. بررسی تغییرات میزان پتانسیل خوردگی و غلظت یون‌های کلرید خارج شده در روش درمانی کاربرد محلول ۱٪ هیدروکسید سدیم در زمان معین را نشان می‌دهد. (♦) Ecorr,()غلظت یون‌های کلرید. (Degrigny, C, 2010)

بررسی شرایط محیط‌های موزه‌ای و محل‌های نگهداری اشیاء تاریخی

یکی از مسائلی که همواره ذهن دانشمندان و محققانی که در زمینه محیط موزه فعالیت دارند را به خود معطوف داشته بررسی شرایط موزه، عوامل آسیب‌رسان و وجود آلاینده‌های موجود در آن است. این‌طور تصور می‌شود که قرارگیری اشیاء تاریخی در ویترین‌های نمایش موزه‌ای روشی مناسب بوده و دیگر آلودگی‌ها به فضای ویترین راه ندارند، اما چنین نیست به جهت آن‌که آلاینده‌ها در مقیاس خیلی کم می‌توانند یکی از مهم‌ترین عوامل برای تخریب آثار تاریخی باشند، تعیین و شناسایی آن‌ها به لحاظ حساسیت و هزینه بالا اغلب دور از دسترس است. به‌علاوه روش‌های معمول منجر به شناسایی آلاینده‌ها در میزان کم (یک قسمت در بیلیون) می‌شود که به‌سختی می‌توان میزان آسیب‌رسانی آن‌ها را تعیین کرد. زیرا اثرات سینرژیسم و هم‌افزایی این ترکیبات در مخلوط شدن با یکدیگر و اثرات سطحی آن‌ها بر اشیاء تاریخی را نمی‌توان به‌درستی محاسبه کرد. به کمک روش‌های الکتروشیمی می‌توان به بررسی شرایط موزه‌ای و محل‌های نمایش اشیاء پرداخت. در این شیوه از کوپن‌های فلزی برای ارزیابی محیط موزه‌ای استفاده می‌شود. این کوپن‌های فلزی در جاهای مختلف موزه داخل و خارج ویترین های نمایش قرار داده شده و محصولات تشکیل شده بر سطح آن‌ها به کمک این روش ارزیابی می‌شود. به‌نظر می‌رسد از بین روش‌های ارزیابی محیطی، ارزیابی‌های الکتروشیمیایی ابزاری سودمند در این زمینه است. به کمک احیاء محصولات تشکیل شده روی چنین سطوحی، امکان تصمیم‌گیری بر روی کل سطح اثر از روی شواهد وجود دارد. به‌علاوه به‌جهت حساسیت بالای این شیوه در تخمین و اندازه‌گیری لایه‌های بسیار نازک سطح، پیش‌بینی نرخ واکنش را میسر می‌کند. در این شیوه از چند فلز مانند نقره با خلوص بالا، مس و سرب کوپن‌هایی به اندازه‌ای مشخص تهیه می‌شود و سپس به کمک مواد ساینده سطوح آن‌ها به‌خوبی پولیش شده تا به صورت یکنواخت درآید. برای آن‌که برآورد دقیق‌تری از شرایط این کوپن‌ها به‌دست آید؛ آن‌ها را در یک قاب از جنس پلکسی‌گلاس تحت زاویه ۴۵ درجه قرار داده می‌شود. سپس قاب‌های پلکسی‌گلاس حاوی تعداد دو کوپن از هر جنس در اتاق‌های نمایش، مخزن و در داخل و خارج ویترین‌های نمایش قرار داده می‌شود. برای این کار بررسی و ارزیابی دو طرف کوپن‌ها به‌طور مجزا انجام می‌شود در این شیوه از سیم پلاتین به عنوان الکترود کمکی و از الکترود سولفات جیوه به عنوان الکترود مرجع استفاده می‌شود و از محلول‌های سیترات سدیم برای بررسی کوپن‌های نقره‌ای، استات سدیم برای کوپن‌های مسی و از سسکویی کربنات سدیم برای بررسی کوپن‌های سربی به عنوان محلول الکترولیت استفاده می‌شود. در این روش از ارزیابی ولت‌متری رویشی خطی استفاده می‌شود و مقادیر از سمت منفی در حدود ۲- میلی ولت شروع می‌کنیم. کدر شدن سطح کوپن‌های مورد آزمایش به سختی با چشم غیرمسلح قابل رؤیت است، اما به آسانی توسط آزمون الکتروشیمیایی آشکار بوده و پیک‌های شاخص و تیزی را نشان می‌دهد. مقدار پتانسیل جایی که هر پیک آغاز می‌شود؛ مشخصه یک ترکیب معین است و ناحیه زیر پیک به‌دست آمده مربوط به بار الکتریکی درگیر در واکنش و برآورد مقدار محصول تشکیل شده در این واکنش است. این نتایج را از کوپن‌ها پس از یک سال قرارگیری در معرض شرایط موزه‌ای به‌دست می‌آورند. در مورد کوپن‌های نقره خالص، معمولاً چهار نوع ترکیب می‌توان شناسایی نمود. در مورد کوپن‌هایی

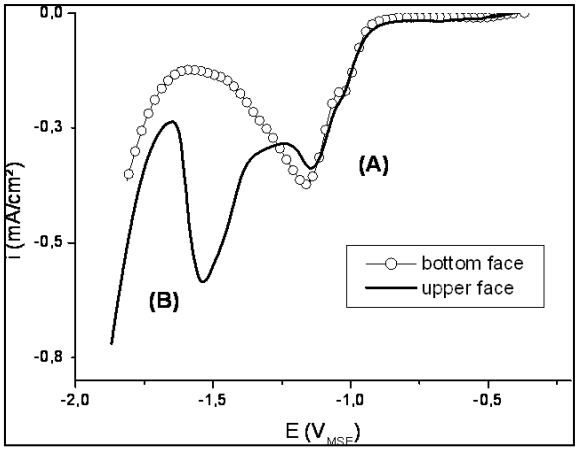
که محوطه‌های های باز نزدیک دریا می‌توان کلرید نقره را تشخیص داد. امکان ندارد چنین ترکیبی را بتوان در درون محیط موزه یافت. سه ترکیب معمول در این محیط اکسید نقره، سولفید نقره و ترکیب سولفید مس و نقره است. در چنین مواردی با مقایسه منحنی‌های ثبت شده در مورد هر دو طرف از کوپن‌ها به طور قابل ملاحظه‌ای می‌توان ترکیب سولفید مس و نقره را یافت که این موضوع احتمالاً بیان‌کننده خوردگی انتخابی ناشی از ترکیب ذرات ریز ماده باشد. در بررسی به کمک روش ولت‌متری جارویی خطی (LSV)، امکان بررسی و ارزیابی تغییرات سطوح کوپن‌های مسی وجود دارد که عموماً با یک یا دو پیک مشخص است. در حالی که یک پیک منفی در روی سطح کوپن دیده می‌شود و همچنین در کوپن‌های سربی نیز رفتاری مشابه سایر کوپن‌ها دیده می‌شود. از طرفی یک پیک کاهشی پهن در مورد تمامی کوپن‌ها دیده می‌شود که در روی سطح رویی بیشتر قابل رؤیت است. این پیک خصوصاً در کوپن‌هایی که در ویترین‌ها و گنجه‌های چوبی قرار داشته است، به‌صورت بسیار پهن دیده می‌شود. آزمون‌های تکمیلی انجام شده نیز موید وجود غلظت بالای اسید استیک در چوب بوده و توضیحی بر واکنش آن بر سرب است. برآورد نرخ کدر شدن در طی زمان در معرض قرارگیری از نواحی زیر پیک‌های احیاء انجام می‌شود (شکل‌های ۶ تا ۸).

میزان بار الکتریکی تحت تأثیر نسبت موادی است که در واکنش شرکت می‌کند. بعضاً در ویترین‌های نمایش میزان قابل توجهی اسید استیک وجود دارد که در کوپن‌های سربی قابل رؤیت است. در این مورد نقره خالص کم‌ترین و سرب بیشترین واکنش‌پذیری را دارا است. در مورد کوپن‌های نقره باید متذکر شد، حساسیت بالای آن مربوط به ذرات رسوب کرده روی سطح کوپن‌هاست. در واقع می‌توان گفت دو طرف کوپن‌های قرار گرفته در درون ویترین‌های نمایش از نظر واکنش پذیری و کدر شدن مانند آن‌هایی که در فضای اتاق قرار دارند و تفاوت چندانی ندارند؛ اما برعکس، به‌نظر می‌رسد سطح کوپن‌های مسی کمتر حساس بوده، ولی نرخ واکنش‌پذیری عمومی بالاتری دارند. سرب از هر دوی این‌ها فعال‌تر است و این مربوط به تمایل طبیعی آن است. بار الکتریکی در کوپن‌های سربی بالاتر است و در شرایط خاص مانند قرارگیری در درون گنجه‌های حاوی اسیدهای آلی مقدار آن بسیار بالاست. طبیعت شیمیایی ترکیبات تشکیل شده در نقره خالص را می‌توان تعیین نمود؛ از طرفی می‌توان به کمک روش‌های مکمل مانند استفاده از روش دستگاهی پراش اشعه ایکس صحت آن را تأیید کرد؛ اما در مورد کوپن‌های مسی و سربی حتی اگر پیک‌ها تیز و مشخص هم باشد، امکان تشخیص آن وجود ندارد.



شکل ۶. (سمت راست بالا) یک نمونه از پیک ثبت شده از سطح کوپن‌های سربی در ۰/۱ مولار محلول سسکویی کربنات سدیم پس از در معرض قرارگیری در محیط.

شکل ۷. (سمت چپ بالا) یک نمونه از پیک ثبت شده از سطح کوپن‌های نقره خالص در محلول ۰/۱ مولار نیترات سدیم پس از در معرض قرارگیری در محیط.



شکل ۸. (سمت چپ پایین) یک نمونه از پیک ثبت شده از سطح کوپن‌های مسی در محلول ۰/۱ مولار استات سدیم پس از در معرض قرارگیری در محیط (Costa,V & M. Dubus, 2007)

نتیجه‌گیری

در پرتوی تجربیات اخیر، این روش می‌تواند برای درمان اشیاء تاریخی فلزی راهی ایمن و اثربخش باشد. همان‌طور که قبلاً ذکر شد از روش‌های پتانسیودینامیک‌های الکتروشیمیایی می‌توان به‌منظورهای زیر بهره برد:

۱) مشخص کردن تغییرات سطحی به‌خصوص سطوح نازک ایجاد شده در مرمت‌های قبلی؛

۲) ارزیابی رفتار (اندازه‌گیری مقاومت) بازدارنده‌های خوردگی و همچنین پوشش‌دهنده‌های استفاده شده بر یک اثر فلزی.

۳) اجرای حداقل تثبیت و زدایش عوامل مخرب با استفاده از احیاء اکسیدهای فلزی به فلز در صورتی که تمامیت شی به خطر نیافتد.

۴) کمک به ثبات اشیاء فلزی در محیط موزه‌ای که تحت تأثیر کلریدها فعال درونی قرار گرفته‌اند.

۵) امکان ارزیابی شرایط محیطی به کمک کوپن‌های فلزی و استفاده از روش فنی الکتروشیمیایی وجود دارد. از آن‌جایی که فلزات بلافاصله پس از قرار گرفتن در محیط واکنش می‌کنند. بنابر این بررسی اثرات هم‌افزایی و حساسیت بالا و تعیین معتبر و مناسب کیفی و کمی شرایط سطحی آن‌ها می‌تواند بسیار در این امر راه‌گشا باشد.

در مجموع می‌توان گفت بهتر است برای تداوم استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی برای حفاظت از اشیاء فلزی چگونگی کاربرد این روش‌ها مورد تجدیدِ نظر قرار گیرد. به‌منظور غلبه بر خطاهای جدی و پیشگیری از بروز اشتباهات مرتکب شده در روند مرمت‌های گذشته دستورالعمل‌های زیر پیشنهاد می‌شود:

الف) احترام به معیار حداقل مداخله، به‌منظور کم‌ترین آسیب‌رسانی به اثر در مراحل درمان

ب) برای درک علمی مسئله خوردگی و اصول روش الکتروشیمیایی

ج) استفاده از روش‌های دستگاهی مکمل به‌منظور بررسی نتایج حاصل از درمان در فلزات

د) به‌کارگیری این شیوه‌ها در کنار استفاده از شیوه‌های قدیمی‌تر و بررسی مشکلات، ویژگی‌های آن‌ها

س) بررسی و تشخیص آسیب‌های وارده و استفاده از شیوه‌های آنالیز غیر تخریبی؛ زیرا امکان تغییرات در اشیاء به‌واسطه کاربرد روش‌های الکتروشیمیایی در آثار تاریخی فلزی وجود دارد، بنابراین باید به‌درستی این روش‌ها مورد نقد و ارزیابی قرار گیرد.

امروزه می‌توان گفت به دلایل متعدد تقریباً هیچ‌یک از موزه‌ها و بخش‌های مرمت برای اجرای درمان‌های الکتروشیمیایی اشیاء از شیوه‌های کنترلی مانند پتانسیودینامیک استفاده نمی‌کنند.

سپاسگزاری

نگارنده بر خود فرض می‌داند مراتب سپاس خود را از جناب آقای دکتر فرهنگ مظفر ریاست دانشگاه هنر اصفهان و نیز جناب آقای دکتر صالحی کاخکی ریاست وقت دانشکده مرمت به سبب حمایت و فراهم کردن بستر مناسب پژوهش، کمال تشکر را دارد.

منابع

Costa, V., & Dubus, M. (2007). Impact of the environmental conditions on the conservation of metal artifacts: an evaluation using electrochemical techniques. *Museum Microclimates, Padfield T, Ed. The National Museum of Denmark*, 63-65.

MacLeod I, Pennec S & Robbiola, L. (1995). Metal 95, *Proceedings of the ICOM-CC Metal WG Interim meeting*, Semur-en-AuxoisFrance.

North, N. A. (1987). Conservation of metals. In *Conservation of marine archaeological objects* (pp. 207-252). Butterworth-Heinemann.

PE, P. A. S. (2006). *Corrosion of linings & coatings: cathodic and inhibitor protection and corrosion monitoring*. CRC press.

Rocca, E., & Mirambet, F. (2010). The electrochemical techniques for the diagnosis and restoration treatments of technical and industrial heritage: three examples of metallic artefacts. *Journal of Solid State Electrochemistry*, *14*, 415-423.