

Corrosion Inhibitors: Existing Challenges and Evaluation of Optimization Potential

Parastoo Naeimi Taraei^{*1}, Seyed Mohammad Amin Emami², Abolghasem Dolati³

1. Research Expert, Research Centre for Conservation of Cultural Relics, Research Institute of Cultural Heritage and Tourism, Tehran, Iran.
2. Professor, Faculty of Conservation and Restoration, Art University of Isfahan, Isfahan, Iran.
3. Professor, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

Abstract

Various chemical and natural substances have been employed to control corrosion in historical metal artifacts. However, the use of these substances has not always been effective and has occasionally led to secondary issues. This article reviews the existing challenges associated with corrosion inhibitors and investigates factors influencing the selection of materials to optimize corrosion control conditions. Based on available data, a multifunctional derivative of phosphonic acid with active phosphorus and nitrogen centers was selected. Its effectiveness in controlling corrosion of iron artifacts was evaluated through electrochemical impedance and polarization measurements, as well as microscopic methods. The results demonstrate the material's ability to reduce corrosion rates at very low concentrations with minimal impact on the artifacts' appearance, marking a significant step toward their preservation. Furthermore, the potential for optimizing corrosion control conditions through the use of complementary materials alongside phosphonic acid derivatives, leveraging their synergistic effects, is discussed.

Keywords: Corrosion Control, Organic Inhibitor, Active Phosphorus Center, Phosphonic Acid.



Knowledge and
Conservation Restoration

Special Issue.No.1
September 2019
Pages 1-8

<https://journal.richt.ir/kcr>

Corresponding Author
ParastooNaeimiTaraei

Email
p.naeimi@richt.ir

Copyright © 2020, Knowledge of Conservation and Restoration. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution noncommercial 4.0. International License which permits copy and redistribute the material just in noncommercial usages, provided the original work is properly cited.

بازدارنده‌های خوردگی: مشکلات موجود و ارزیابی امکان بهینه‌سازی شرایط

پرستو نعیمی طرئی^{۱*}، سید محمدامین امامی^۲، ابوالقاسم دولتی^۳

۱. کارشناس پژوهشی پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی- فرهنگی، پژوهشگاه میراث فرهنگی و گردشگری. ایران

۲. دانشیار دانشکده مرمت، دانشگاه هنر اصفهان. ایران.

۳. استاد دانشگاه صنعتی شریف. ایران.

چکیده

مواد شیمیایی و طبیعی متنوعی برای کنترل خوردگی آثار فلزی تاریخی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. با این حال، استفاده از این مواد در همه شرایط مؤثر نبوده و گاهی مشکلات جانبی به همراه داشته است. در این مقاله، ضمن بررسی مشکلات موجود در استفاده از بازدارنده‌های خوردگی تاکنون، تحقیقاتی بر عوامل مؤثر در انتخاب مواد برای امکان بهینه‌سازی شرایط کنترل خوردگی انجام شده است. بر اساس اطلاعات موجود، مشتقی چند چنگالی از فسفونیک اسید با مراکز فعال فسفر و نیتروژن انتخاب شد و با انجام آزمایش‌های اندازه‌گیری امپدانس و پلاریزاسیون الکتروشیمیایی و بهره‌گیری از روش‌های میکروسکوپی، قابلیت این ماده در کنترل خوردگی آثار آهنی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان‌دهنده توانایی این مواد در کاهش نرخ خوردگی در غلظت‌های بسیار کم و با کمترین تأثیر بر ظاهر آثار است، که گامی مهم در مسیر حفاظت از این آثار محسوب می‌شود. همچنین، امکان بهینه‌سازی شرایط کنترل خوردگی آثار فلزی با استفاده از مواد مکمل در کنار مشتقات فسفونیک اسید برای بهره‌گیری از اثرات هم‌افزایی آن‌ها وجود دارد.

واژگان کلیدی: کنترل خوردگی، بازدارنده آلی، مرکز فعال فسفر، فسفونیک اسید.



فصلنامه دانش حفاظت و مرمت

ویژه‌نامه: شماره ۱

تابستان ۱۳۹۸

صفحات ۸-۱

<https://journal.richt.ir/kcr>

نویسنده مسئول

پرستو نعیمی طرئی

رایانامه

p.naeimi@richt.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

باوجود اهمیت کنترل شرایط محیط نگهداری آثار فلزی در مخازن، ظاهر شدن خوردگی‌های میکروبی در سطوح کم اکسیژن و آب‌زدایی (Dehydration) و ایجاد ترک در لایه‌های خوردگی در هر سیستم طراحی‌شده با رطوبت نسبی کم ممکن است (Scott & Eggert, 2009). علاوه بر این سرعت خوردگی به میزان زیادی از هدایت یونی فاز آبی متأثر از یون‌های کلرید تأثیر می‌گیرد. در نتیجه عمل درمان باید به‌گونه‌ای انتخاب شود که تأثیر یون‌های کلرید را به حداقل ممکن کاهش دهد. یکی از روش‌های درمان مؤثر در این رابطه استفاده از ممانعت‌کننده‌های خوردگی (Corrosion Inhibitor) است. مواد شیمیایی و طبیعی متنوعی برای کنترل خوردگی آثار فلزی تاریخی به‌کار گرفته شده‌اند. با این حال، بررسی‌ها نشان می‌دهد که استفاده از این مواد در همه شرایط مؤثر نبوده و یا مشکلات جانبی به همراه داشته است (جدول ۱). باوجود سمی بودن بسیاری از این مواد، مطالعاتی نیز در راستای جایگزینی آن‌ها با عصاره‌های طبیعی و مواد سازگار با محیط انجام‌شده است؛ هرچند این رویکردها نیز با چالش‌ها و محدودیت‌های خاصی همراه بوده‌اند (جدول ۲). باوجود مطالعات پیشین، امکان ارزیابی شرایط و برنامه‌ریزی هدفمند برای انتخاب آثار فلزی با رویکرد تصحیح و بهینه‌سازی شرایط کنترل خوردگی وجود دارد، که مقاله حاضر به بررسی این موضوع می‌پردازد.

جدول ۱. خلاصه محدودیت‌ها و مزایای استفاده از برخی مواد مورد استفاده در درمان آثار تاریخی پایه مس و آهن (Scott & Eggert, 2009; Selwyn & Argyropoulos, 2005; Wilthew, 1985; Argyropoulos et al, 2007; Carlin & Keith, 1996; Abu-Baker & Fischer, 2014; Hu et al, 2007; Turgoose, 1982; Gilberg & seeley, 1981; Rimmer, Watkinson & Wang, 2012; Wagner, Hausler, Wagner, 2012; Scott, 2002; Golfomitsou & Merkel, 2004; Cano & Lafuente, 2013; Faltermeier, 1998)

نام ماده	فلز	نتایج عملکرد
هیدروکسیل آمین	آهن	امکان اکسید شدن کاتیون‌های آهن II. امکان مورد تهاجم واقع شدن مگنتیت
اتیلن دی آمین	آهن	مضر به دلیل تشکیل کمپلکس‌های محلول بایون‌های آهن II
هیدرازین	آهن	تبدیل آکازانیت به مگنتیت لیکن سرطان‌زا
بنزوتتری آزول	آهن و مس	سمی، غیرمؤثر برای آثار به شدت خورده شده و در شرایط اسیدی، تیرگی سطح آثار مس، کارایی کمتر برای درمان آلیاژهای مس نسبت به مس خالص
تانیک اسید	آهن	تغییر در ظاهر آثار با تشکیل لایه کمپلکس تانات سیاه
سدیم نیتريت و سدیم کرومات	آهن	دارای غلظت بحرانی و مفید تنها برای محیط نسبتاً خنثی
فسفات، برات و بنزوات	آهن	مؤثر تنها در حضور اکسیژن حل شده
تیواوره	آهن	در غلظت‌های بالا مؤثر لیکن برای سلامتی انسان و آبزیان بسیار خطرناک
۲-آمینو-۵-مرکاپتو-۱،۳،۴-تتراهیدرو-۲H-بنزوتیازول (AMT)	مس	عدم مهار کامل کلرید مس، حساس به رطوبت، سمی، ایجاد تغییر رنگ
۱-فنیل-۵-مرکاپتوتترازول	مس	مؤثر در محیط اسیدی و غیر مؤثر در محیط کلریدی
۵و۶ دی متیل بنزیمیدازول	مس	احتمال واکنش این ماده با محصولات خوردگی مفید و تشکیل کمپلکس
۲-مرکاپتو بنزیمیدازول، ۲-مرکاپتو بنزوکسازول، ۲-مرکاپتو بنزوتیازول	مس	بازده ممانعت‌کنندگی بالا لیکن همراه با تغییر رنگ سطح آثار
سولفیت سدیم قلیایی	آهن	حذف اکسیژن بدون تأثیر بر روی محصولات خوردگی. تبدیل شیمیایی ترکیبات شامل کلرید به حالت آزاد و غیرفعال و حذف سریع این یون‌ها در حالت احیا. مؤثر در تبدیل آکازانیت به گوئیت و هماتیت.
مولیبدنات	چدن	تشکیل فیلم پایدار بر سطح نمونه‌ها، افزایش مقاومت به خوردگی در طول فرآیند نمک‌زدایی.

روش تحقیق

در این تحقیق، عوامل مؤثر بر انتخاب مواد برای دستیابی به شرایط بهینه کنترل خوردگی مورد بررسی قرار گرفتند. بر اساس اطلاعات گردآوری‌شده، مشتقی چند چنگالی از فسفونیک اسید انتخاب شد و با انجام آزمایش‌های اندازه‌گیری امپدانس و پلاریزاسیون الکتروشیمیایی مدل EG&G و همچنین بهره‌گیری از شیوه‌های میکروسکوپی نوری (استرومیکروسکوپ مدل Leika Wild M8 و میکروسکوپ نوری

مدل Olympus PMG3)، قابلیت ماده انتخابی در کاهش نرخ خوردگی آهن نسبتاً فریتی ارزیابی شد. ترکیب آلیاژی کوپن فلزی مورد استفاده برای آزمایش‌ها از طریق روش تجزیه کوانتومتری تعیین گردید. نمونه‌ها از بخش مانت شده و از نقطه مقابل سطح سوراخ شده بودند تا اتصال الکتریکی لازم برای هدایت الکترون‌ها فراهم شود. آماده‌سازی نمونه‌ها با استفاده از ورق‌های کاربید سیلیسیم با مش‌های ۲۰۰ تا ۲۰۰۰ انجام شد.

جدول ۲. خلاصه محدودیت‌ها و مزایای برخی مواد سازگار با محیط‌زیست و طبیعی در درمان آثار تاریخی پایه مس و آهن (وطن‌خواه و همکاران، ۱۳۹۰؛ وطن‌خواه و همکاران، ۱۳۹۱)

(Rocca & Mirambet, 2007; Hollner et al, 2010; Mirambet et al, 2010; Scott et al 2009; Degriy, 2010; Joseph et al, 2011; Joseph et al, 2012; Abu-Baker et al, 2013; Cano & Lafuente, 2013)

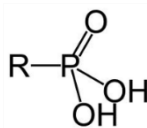
نام ماده	جنس اثر	نتیجه عملکرد
سالیسیلادکسیم	مس	تشکیل کمپلکس‌های سبز رنگ
سیستین	مس	تشکیل تکه‌های خاکستری بر سطح محصولات خوردگی آثار برنزی
عصاره مریم گلی دارویی	مس	اثربخشی کمتر نسبت به بنزوتتری آزول و ۲- آمینو ۵- مرکاپتو ۱ و ۳ و ۴ تیادiazول
عصاره چای سبز	مس	روند بازدارندگی خوردگی مطلوب‌تر نسبت به عصاره مریم گلی، محدودیت کلی عصاره‌ها: طبیعت پیچیده این مواد و تغییر زیاد مواد استخراجی با توجه به منابع اولیه گیاهان و عدم پایداری طولانی مدت
لیکور سیاه شامل لیگنین	آهن	دارای pH قلیایی و مؤثر در بازدارندگی خوردگی آثار آهنی.
کربوکسیلات‌های سدیم	آهن و مس	عدم توانایی نفوذ به حدفاصل فلز/اکسید و مناسب برای آثار فلزی دارای رسوبات سبک، ایجاد لکه‌های سفید در آلیاژ برنج، ایجاد فیلمی بسیار نازک در ابعاد نانومتری بر سطح
عصاره Opuntia ficus indica	آهن-مس	مؤثر بر نمونه‌های جدید و نامشخص در رابطه با نمونه‌های تاریخی
قارچ بیواریا باسینا (Beauveria bassiana) برای تولید اگزالات‌های فلزی	آهن و مس	عدم تشکیل لایه‌ای هموزن و یکنواخت بر سطح آثار آهنی، تبدیل ترکیبات خوردگی به اگزالات مس پایدار در محیط اسیدی، تشکیل پاتین محافظ پایدار در مورد مس.

بحث و تحلیل

کندکنندگی خوردگی توسط بازدارنده‌ها از دو سازوکار اصلی ناشی می‌شود: تشکیل لایه محافظ و غیرفعال کردن سطح فلز یا کاهش عوامل مهاجم محیطی. خصوصیات کلی یک ماده مؤثر به عنوان بازدارنده خوردگی شامل غلظت کم مورد نیاز، پایداری در چرخه‌های مجدد، صرفه اقتصادی و سازگاری با محیط‌زیست است. تقسیم‌بندی‌های متعددی برای بازدارنده‌های خوردگی در منابع وجود دارد که بر اساس ترکیب شیمیایی (آلی یا معدنی)، نوع محیط خوردنده‌ای که بازدارنده در آن مؤثر است (اسیدی، خنثی، قلیایی، محیط‌های کلریدی) یا دامنه کاربرد آن‌ها ارائه شده است (Cano & Lafuente, 2013). برخی از مواد مورد استفاده برای کنترل خوردگی فلزات تاریخی، به‌ویژه آلیاژهای آهن در محیط‌های خنثی و قلیایی، ترکیبات معدنی هستند (جدول ۱). بازدارندگی این ترکیبات در محیط خنثی عمدتاً از طریق تشکیل فیلم‌های پسیو و غیرفعال از اکسیدها و نمک‌ها حاصل می‌شود، اما اثر پایدار این مواد محدود بوده و در نهایت می‌تواند به ادامه فرآیندهای خوردگی کمک کند.

بازدارنده‌های آلی عمدتاً در محیط‌های اسیدی برای کنترل خوردگی آثار فلزی مورد استفاده قرار گرفته‌اند (جدول ۱ و ۲). این مواد می‌توانند با ایجاد پیوند با اتم‌های فلز، فیلم غیرفعال بر سطح فلز تشکیل دهند. بهترین بازدارنده‌های اسیدی، ترکیبات آلی شامل گروه‌های عاملی حاوی نیتروژن، گوگرد، اکسیژن و فسفر هستند (Sachin et al., 2009: 15). باین وجود ظرفیت ممانعت کنندگی بازدارنده‌های مختلف با وجود عناصر فسفر، گوگرد، نیتروژن و اکسیژن متغیر ($P > S > N > O$) است. (Akbarzadeh, Mohamad Ibrahim & Abdul Rahim, 2011). بر این اساس، ترکیبات آلی دارای مراکز فعال فسفر توانایی بالایی در بازدارندگی خوردگی دارند. ترکیبات فسفر دار با قابلیت تشکیل شلات‌های آهنی قادر به متوقف ساختن واکنش‌های اکسیداتیو، به‌ویژه بر روی آهن، هستند، هرچند تاکنون کمتر مورد توجه پژوهشگران حفاظت از آثار فلزی قرار گرفته‌اند. بنابراین، انتخاب یک ماده برای بررسی کندکنندگی خوردگی می‌تواند به صورت هدفمند و با

توجه به ساختار مولکولی، تعداد مراکز فعال و چگالی الکترونی اتم‌های دهنده انجام شود (Praveen & Venkatesha, 2009). مشتقات فسفونیک اسید، به‌عنوان ترکیبات فسفردار، گزینه مناسبی برای مطالعات اولیه ارزیابی کنترل خوردگی، به‌ویژه آثار آهنی، محسوب می‌شوند.



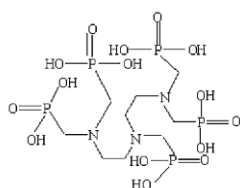
شکل ۱. ساختار مولکولی پایه فسفونیک اسیدها

این اثر می‌تواند ناشی از تشکیل کمپلکس با یون‌های فلزی باشد و در نتیجه بر بازده ممانعت‌کنندگی خوردگی مؤثر واقع شود. علاوه بر این، این مواد اغلب موجب پلاریزاسیون هر دو واکنش کاتدی و آندی شده و به‌عنوان بازدارنده‌های مختلط مطرح هستند. بسیاری از سیستم‌های حفاظتی در طول زمان اثر خود را از دست می‌دهند. پایداری سینتیکی بازدارنده‌ها با سرعت تشکیل و ضخامت فیلم محافظ و پایداری ترمودینامیکی آن مرتبط با ثابت واکنش تشکیل کمپلکس تعیین می‌شود. با ثابت تشکیل کمپلکس پایین، فیلم محافظ پایدار فلز/بازدارنده شکل نمی‌گیرد (Cano & Lafuente, 2013).

فسفونات‌ها با یک یا چند گروه $R-PO(OH)_2$ (شکل ۱)، پایداری شیمیایی خوبی داشته، محلول در آب هستند و به‌عنوان یک گروه از واکنشگرهای شلات‌ساز قادر به تشکیل کمپلکس‌های قوی با یون‌های فلزی هستند. نوع جذب بازدارنده‌های آلی (شیمیایی، فیزیکی یا ترکیبی) بر ظرفیت بازدارندگی آن‌ها مؤثر است و فرآیند جذب به خواص الکترونی مولکول‌ها، طبیعت سطح فلز، دمای واکنش و پتانسیل الکتروشیمیایی در حد فاصل فلز/محلول بستگی دارد (Khaled, 2010).

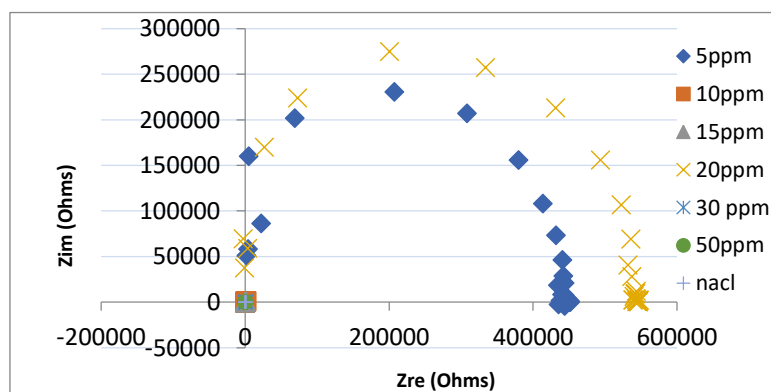
جذب شیمیایی می‌تواند از طریق برهم‌کنش بین اربیتال‌های p بازدارنده و اربیتال‌های d اتم‌های سطح فلز صورت گیرد که منجر به تشکیل بهتر فیلم محافظ روی سطح فلز می‌شود (Deepa Rani & Selvaraj, 2010). فسفونیک اسیدها توانایی جذب فیزیکی و شیمیایی با سطح فلز را دارند. رطوبت عامل اصلی خوردگی آثار آهنی است و استفاده از موادی با قابلیت آب‌گریزی به‌عنوان بازدارنده بر سطح این فلزات می‌تواند روند خوردگی را کاهش دهد. به‌طور کلی، فلزات پوشش داده‌شده با فسفونات‌ها افزایش خاصیت آب‌گریزی نشان می‌دهند و این خاصیت می‌تواند با افزایش طول شاخه آلکیل در این ترکیبات تقویت شود. شکل شیمیایی بازدارنده‌های آلی به pH محیط بستگی دارد و تغییر آن می‌تواند جذب، حلالیت و توان تشکیل کمپلکس را تحت تأثیر قرار دهد. همچنین امکان کاهش توانایی بازدارنده‌ها توسط آنیون‌های مهاجم مانند کلرید وجود دارد که ناشی از رقابت جذب بر سطح فلز و تشکیل کلرید آهن به‌جای کمپلکس فلز-بازدارنده‌هاست. این موضوع در انتخاب بازدارنده برای کنترل خوردگی آثار تاریخی که در آن‌ها تجمع کلرید و تشکیل اسید در حفرات، ریزترک‌ها و لایه‌های داخلی باعث افزایش اسیدیته می‌شود، اهمیت ویژه‌ای دارد.

کارایی مطلوب مشتقات فسفونیک اسید به‌تنهایی یا همراه با سایر مواد برای کنترل خوردگی فلزات ازجمله مس و به‌ویژه آهن و آلیاژهای آن‌ها در محیط‌های اسیدی، خنثی و قلیایی گزارش شده است (Kavipriya et al., 2012). بسیاری از ترکیبات بازدارنده مورد استفاده در درمان آثار تاریخی در جدول ۱، سمی بوده و برای سلامت مضر هستند، درحالی‌که فسفونات‌ها ترکیباتی سازگار با محیط‌زیست هستند و حتی دارای خواص دارویی بالقوه و یافت شده در موجودات مختلف از جمله پروکاریوت‌ها، باکتری‌ها، قارچ‌ها، نرم‌تنان و حشرات می‌باشند. یکی از مشکلات استفاده از بازدارنده‌های معمول در حفاظت آثار فلزی با شدت خوردگی بالا این است که بازدارنده توانایی نفوذ به حفاصل فلز/اکسید را ندارد و بنابراین بازدارندگی مفید حاصل نمی‌شود (Scott & Eggert, 2009). در بسیاری از موارد برای دستیابی به اثر مطلوب، از غلظت بالای بازدارنده‌های آلی استفاده می‌شود، که می‌تواند باعث تغییر ترکیب شیمیایی یا رنگ فلز شود. استفاده از مواد با کارایی بالا در غلظت کم می‌تواند این مشکل را کاهش دهد. توانایی کندکنندگی خوردگی مشتقات فسفونیک اسید به دلیل اثر بالا در غلظت‌های کم در بسیاری از مطالعات گزارش شده و امکان بهینه‌سازی شرایط موجود فراهم است. بر این اساس، یکی از مشتقات فسفونیک اسید چند چنگاله، یعنی دی‌اتیلن‌تری‌آمین پنتامتیلن فسفونیک اسید، با در نظر گرفتن ساختار مولکولی مناسب و وجود اتم‌های دهنده الکترون متعدد (شکل ۲)، برای تشکیل کمپلکس با کاتیون‌های فلزی و دستیابی به حداکثر کارایی در کندکنندگی خوردگی مورد آزمایش‌های مقدماتی قرار گرفته است.



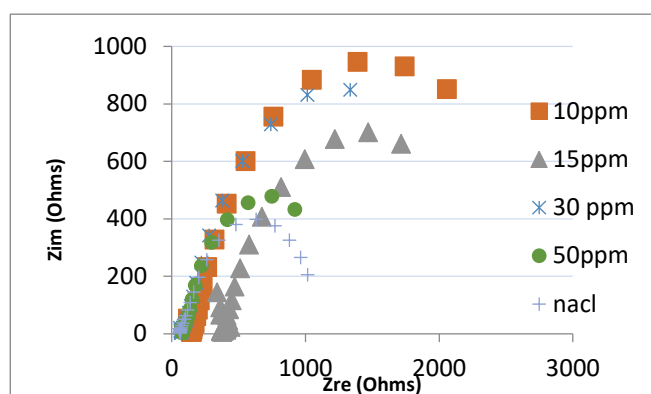
شکل ۲. ساختار مولکولی دی‌اتیلن‌تری‌آمین پنتامتیلن فسفونیک اسید

تعیین شرایط بهینه برای دستیابی به حداکثر ظرفیت بازدارندگی در محیط شبیه‌سازی‌شده با استفاده از نمونه‌های کوپن تهیه‌شده از آلیاژ مشابه نمونه‌های فلزات تاریخی امکان‌پذیر است. در این راستا، از نمونه‌های آهن مطالعاتی تقریباً خالص با ساختار فریتی و مقادیر بسیار اندک پرلیت در مرزخانه‌ها و با ناخالصی‌های به دام افتاده در زمینه فلزی، مشابه بسیاری از آثار آهنی موجود، برای آزمایش‌های اولیه استفاده شده است. محلول‌هایی با غلظت‌های بسیار کم (۵۰ ppm-۵ ppm) از دی‌اتیلن‌تری‌آمین پنتامتیلن فسفونیک اسید با استفاده از آب مقطر تهیه‌شده و تأثیر آن‌ها بر روند کندکنندگی خوردگی نمونه‌ها با اندازه‌گیری‌های امپدانس الکتروشیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفته است. داده‌ها با رسم منحنی‌های نایکوئیست (در محدوده فرکانس ۱۰ mHz تا ۱۰۰ kHz و با دامنه ۱۰ mV پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری) تحلیل و نتایج مقایسه شده‌اند.



شکل ۳. منحنی نایکوئیست برای غلظت‌های مختلف از محلول دی‌اتیلن‌تری‌آمین پنتامتیلن فسفونیک اسید و در شرایط کلریدی (۵٪ سدیم کلرید)

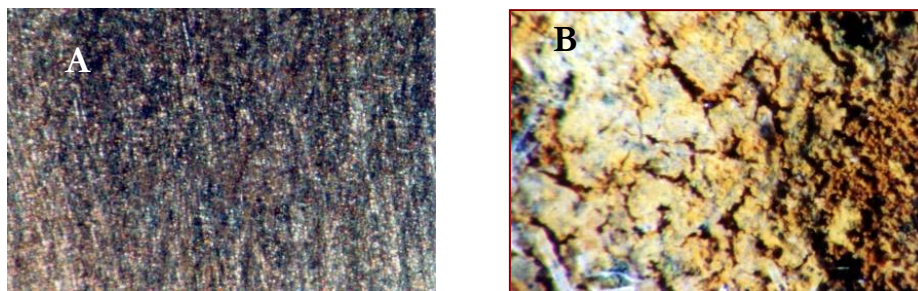
با توجه به اهمیت آنیون‌های کلریدی در خوردگی آثار تاریخی، محلول کلریدی (۵٪ کلرید سدیم) به‌عنوان محلول پایه برای تمامی غلظت‌ها استفاده شد و دمای محلول‌ها در تمامی آزمایش‌ها یکسان و در محدوده ۲۲-۲۳ درجه سانتی‌گراد تنظیم گردید. نتایج اندازه‌گیری‌های امپدانس نشان‌دهنده افزایش بسیار چشمگیر مقاومت نمونه‌ها در غلظت‌های ۵ و ۲۰ ppm بود، به‌طوری‌که رسم منحنی‌های نایکوئیست برای این دو غلظت در سایر غلظت‌ها امکان‌پذیر نبود (شکل ۳). با این حال، داده‌های الکتروشیمیایی نشان دادند که سایر غلظت‌های مورد آزمایش نیز نسبت به محلول شاهد کلریدی بدون بازدارنده، افزایش مقاومت قابل توجهی دارند (شکل ۴).



شکل ۴. منحنی نایکوئیست برای غلظت‌های مختلف از محلول دی‌اتیلن‌تری‌آمین پنتامتیلن فسفونیک اسید و در شرایط کلریدی (۵٪ سدیم کلرید)

مطالعات مشابه با استفاده از اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی و رسم منحنی‌های پلاریزاسیون نیز انجام شد که نتایج آن‌ها با داده‌های امپدانس همخوانی نسبی داشت. نتایج حاصل، نشان‌دهنده توانایی بالای این ماده، به‌ویژه در غلظت‌های ایتیوم، در کند کردن روند خوردگی آهن است. نتایج مطالعات سطحی با استفاده از استروئیکروسکوپ نشان داد که میزان تشکیل محصولات اکسیدی روی نمونه‌های غوطه‌ور در محلول بازدارنده مورد مطالعه نسبت به کوپن شاهد به‌طور قابل توجهی کمتر است (شکل ۵)، که تأییدی بر کارایی این سیستم در شرایط خورنده کلریدی است. بدیهی است که انتخاب یک سیستم ضد خوردگی باید بر اساس ارزیابی حضور و توزیع

محصولات خوردگی روی سطح فلز صورت گیرد، زیرا این امر می‌تواند ظرفیت حفاظت را کاهش یا افزایش دهد (Rocca & Mirambet, 2007).



شکل ۵. تصویر لوپ نمونه بعد از غوطه‌وری در محلول ۵٪ کلرید سدیم (A) و بدون (B) دی‌اتیلن تری آمین پنتامتیلن فسفونیک اسید (۳۰ppm)

در مورد آثار فلزی تاریخی، علاوه بر کاهش و کنترل نرخ خوردگی، حفظ ارزش‌های ثبت‌شده اثر و تضمین تشکیل فیلم یکنواخت و بدون تخلخل پایدار نیز ضروری است. آزمایش‌های انجام‌شده گام نخست در این مطالعات به‌شمار می‌رود و بررسی‌های دقیق‌تر در آینده مورد نیاز است. با توجه به قابلیت بالای بازدارنده در غلظت‌های کم، امکان بهینه‌سازی شرایط از طریق اثر هم‌افزایی با افزودنی‌های دیگر وجود دارد. برخی از این افزودنی‌ها می‌توانند خصوصیات سطحی فلز را بهبود بخشیده و جذب بازدارنده را افزایش دهند (Golfomitsou & Merkel, 2004). نتایج مختلف نشان می‌دهد که مشتقات فسفونیک اسید توانایی بالایی به‌عنوان ماده پایه در کنار سایر ترکیبات آلی و معدنی برای افزایش کارایی بازدارندگی خوردگی دارند (Kavipriya et al., 2012).

نتیجه‌گیری

با توجه به موارد فوق، انتخاب مواد آلی برای کنترل خوردگی آثار فلزی می‌تواند بر اساس ساختار مولکولی، مراکز فعال و چگالی الکترونی اتم‌های دهنده الکترون به‌طور هدفمند انجام شود و شرایط کنترل خوردگی را بهینه کند. مطالعات نشان می‌دهد که مشتقات فسفونیک اسید، به‌ویژه دی‌اتیلن تری آمین پنتامتیلن فسفونیک اسید با مراکز فعال فسفر متعدد، به‌عنوان ترکیبی چند چنگالی، توانایی بالایی در تشکیل کمپلکس با کاتیون‌های آهن دارند و می‌توانند مقاومت آهن به خوردگی را حتی در غلظت‌های بسیار پایین به‌طور چشمگیری افزایش دهند. استفاده از غلظت‌های کم، تأثیر این ماده بر ظاهر اثر را حداقل کرده و به دلیل کنترل خوردگی مختلط در محیط‌های اسیدی و کلریدی، شرایط محافظتی بهینه‌ای فراهم می‌کند. علاوه بر این، مشتقات فسفونیک اسید سازگار با محیط بوده و امکان افزایش کارایی آن‌ها با افزودن مواد دیگر با خاصیت هم‌افزایی وجود دارد.

تشکر و قدردانی

بدین‌وسیله مراتب تشکر و قدردانی خود را از جناب آقای دکتر کامران احمدی، رئیس محترم پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی، جناب آقای محمود قاسمی در بخش فلزشناسی پژوهشکده و جناب آقای مهندس قطبی برای حمایت‌ها و زحمات ارزشمندشان ابراز می‌دارم.

منابع

وطن‌خواه، غلامرضا؛ بخشنده‌فرد، حمیدرضا؛ گل‌عذار، محمدعلی و سبزه‌علیان، محمدرضا. (۱۳۹۱). عصاره چای سبز (کاملین سین‌سبز): بازدارنده گیاهی غیرسمی برای کنترل خوردگی در آثار تاریخی مسی. *دوفصلنامه علمی-پژوهشی مرمت آثار و بافت‌های تاریخی-فرهنگی*، ۲(۴)، ۸۵-۹۵.

وطن‌خواه، غلامرضا؛ بخشنده‌فرد، حمیدرضا؛ گل‌عذار، محمدعلی و سبزه‌علیان، محمدرضا. (۱۳۹۱). عصاره مریم‌گلی دارویی به‌عنوان بازدارنده خوردگی طبیعی برای درمان اشیای تاریخی مسی. *دوفصلنامه علمی-پژوهشی مرمت آثار و بافت‌های تاریخی-فرهنگی*، ۲(۱)، ۴۱-۵۴.

Abu-Baker, A. N., & Fischer, P. M. (2014). Analysis and conservation of an Iron Age dagger from Tall Abu Al-Kharaz, Jordan Valley: A case study. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 14(2), 365-374.

- Abu-Baker, A. N., Macleod, I. D., Sloggett, R., & Taylor, R. (2013). A comparative study of salicylaldoxime, cysteine and benzotriazole as inhibitors for the active chloride-based corrosion of copper and bronze artifacts. *European Scientific Journal*, 9(33), 228–251.
- Akbarzadeh, E., Mohamad Ibrahim, M. N., & Abdul Rahim, A. (2011). Corrosion inhibition of mild steel in near neutral solution by Kraft and Soda lignins extracted from oil palm empty fruit bunch. *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 5396–5416.
- Argyropoulos, V., Giannoulaki, M., Michalakakos, G. P., & Siatou, A. (2007). A survey of the type of corrosion inhibitors and protective coatings used for the conservation of metal objects from museum collections in the Mediterranean basin. *International Conference on Conservation Strategies for Saving Indoor Metallic Collections (CSSIM)*, Cairo.
- Cano, E., & Lafuente, D. (2013). Corrosion inhibitors for the preservation of metallic heritage artefacts. In P. Dillmann, A. Adriens, E. Angelini, & D. Watkinson (Eds.), *Corrosion and conservation of cultural heritage artefacts* (pp. 570–594). European Federation of Corrosion. <https://doi.org/10.1533/9781782421573>
- Carlin, W., & Keith, D. H. (1996). An improved tannin-based corrosion inhibitor-coating system for ferrous artefacts. *International Journal of Nautical Archaeology*, 25(1), 38–45.
- Deepa Rani, P., & Selvaraj, S. (2010). Emblica officinalis (Amla) leaves extract as corrosion inhibitor for copper and its alloy (Cu-27Zn) in natural sea water. *Archives of Applied Science Research*, 2(6), 140–150.
- Degrigny, C. (2010). Temporary protection of large metal technical and scientific equipment in uncontrolled atmospheres. *Bulletin of the Research on Metal Conservation*, 30, 5.
- Faltermeier, R. B. (1998). A corrosion inhibitor test for copper-based artifacts. *Studies in Conservation*, 44(2), 121–128.
- Gilberg, M. R., & Seeley, N. J. (1981). The identity of compounds containing chloride ions in marine iron corrosion products: A critical review. *Studies in Conservation*, 26(2), 50–56.
- Golfomitsou, S., & Merkel, J. F. (2004). Synergistic effects of corrosion inhibitors for copper and copper alloy archaeological artefacts. In *Proceedings of Metal 2004* (pp. 344–368). National Museum of Australia.
- Hollner, S., Mirambet, F., Rocca, E., & Reguer, S. (2010). Evaluation of new non-toxic corrosion inhibitors for conservation of iron artefacts. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 45(5), 362–366.
- Hu, G., Lu, G., Xu, C., & Wu, X. (2007). Inhibitive effects of molybdenate on iron artifacts during desalination process. *Corrosion and Protection*, 04.
- Joseph, E., Cario, S., Simon, A., Wörle, M., Mazzeo, R., Junier, P., & Job, D. (2011). Protection of metal artifacts with the formation of metal–oxalates complexes by *Beauveria bassiana*. *Frontiers in Microbiology*, 2, 270. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2011.00270>
- Joseph, E., Simon, A., Prati, S., Wörle, M., Job, D., & Mazzeo, R. (2011). Development of an analytical procedure for evaluation of the protective behaviour of innovative fungal patinas on archaeological and artistic metal artefacts. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399(9), 2899–2907.
- Kavipriya, K., Rajendran, S., Sathiyabama, J., & Suriya Prabha, A. (2012). A critical review of corrosion inhibition by phosphonic acids. *European Chemical Bulletin*, 1(9), 366–374.
- Khaled, K. F., Elhabib, O. A., El-mghraby, A., Ibrahim, O. B., & Ibrahim, M. A. M. (2010). Inhibitive effect of thiosemicarbazone derivative on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. *Journal of Materials and Environmental Science*, 1(3), 139–150.
- Mirambet, F., Reguer, S., Rocca, E., Hollner, S., & Testemale, D. (2010). A complementary set of electrochemical and X-ray synchrotron techniques to determine the passivation mechanism of iron treated in a new corrosion inhibitor solution specifically developed for the preservation of metallic artefacts. *Applied Physics A*, 99(2), 341–349.
- Praveen, B. M., & Venkatesha, T. V. (2009). Metol as corrosion inhibitor for steel. *International Journal of Electrochemical Science*, 4, 267–275.
- Rimmer, M., Watkinson, D., & Wang, Q. (2012). The efficiency of chloride extraction from archaeological iron objects using deoxygenated alkaline solutions. *Studies in Conservation*, 57(1), 29–41.
- Rocca, E., & Mirambet, F. (2007). Corrosion inhibitors for metallic artifacts temporary protection. In P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo, & H. Matthiesen (Eds.), *Corrosion of metallic heritage artifacts: Investigation, conservation and prediction for long-term behavior* (pp. 308–334). European Federation of Corrosion Publications.
- Sachin, H. P., Moinuddin Khan, M. H., Raghavendra, S., & Bhujangaiah, N. S. (2009). L-Dopa as corrosion inhibitor for mild steel in mineral acid medium. *The Open Electrochemistry Journal*, 1, 15–18.
- Scott, D. A. (2002). *Copper and bronze in art: Corrosion, colorants, conservation*. The Getty Conservation Institute.
- Scott, D. A., & Eggert, G. (2009). *Iron and steel in art: Corrosion, colorants, conservation*. Archetype Publications.
- Selwyn, L. S., & Argyropoulos, V. (2005). Removal of chloride and iron ions from archaeological wrought iron with sodium hydroxide and ethylenediamine solutions. *Studies in Conservation*, 50(2), 81–100.
- Turgoose, S. (1982). Post-excavation changes in iron antiquities. *Studies in Conservation*, 27(3), 97–101.
- Wagner, U., Hausler, W., & Wagner, F. E. (2012). The stabilization of archaeological iron objects: Mössbauer μ XRD studies. *Hyperfine Interactions*, 208, 111–116. <https://doi.org/10.1007/s10751-011-0409-2>
- Wilthew, P. T. (1985). Corrosion inhibitors in acid stripping of iron. In S. Keene (Ed.), *Corrosion inhibitors in conservation* (Occasional Papers No. 4, pp. 23–25). The United Kingdom Institute for Conservation.