

تعیین مدت زمان مناسب کاربرد سسکویی کربنات سدیم جهت پاکسازی و استخراج یون کلرید در درمان اشیاء برنزی تاریخی به کمک روش الکتروشیمیایی

حمیدرضا بخشنده فرد^{۱*}، محبوبه بی غم^۲

^۱ استادیار گروه مرمت آثار تاریخی، دانشکده مرمت، دانشگاه هنر اصفهان

^۲ کارشناسی ارشد مرمت اشیاء تاریخی و فرهنگی، دانشکده مرمت، دانشگاه هنر اصفهان

* نویسنده مسئول: hr.bakhshan@au.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۲/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۲/۲۶

چکیده

اشیاء تاریخی برنزی مدفون در زیر خاک و یا محیط‌های دریایی در معرض هجوم یون کلرید قرار می‌گیرند؛ این آنیون‌ها باعث خوردگی اشیاء برنزی می‌شوند. درمان اینگونه آثار به دو طریق تثبیت و پاکسازی انجام می‌شود. اما متأسفانه باید گفت در بیش‌تر مواقع عدم نظارت مستقیم حفاظت‌گر به هنگام درمان عامل تخریب بسیاری از اشیاء برنزی است. بنابر این برای کنترل زمان مناسب و جلوگیری از آسیب به شی، استفاده از یک روش علمی مانند استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی ضروری به نظر می‌رسد. روش‌های الکتروشیمیایی در درمان اشیاء بزرگ همچون توپ‌های توپخانه‌ای و لنگرها و همچنین اشیاء ترکیبی چرم، چوب، منسوجات که به‌طور کامل قابلیت غوطه‌ور شدن در هنگام درمان را ندارند و همچنین اشیایی که امکان تشخیص ترکیب مواد متشکله آن وجود ندارد؛ می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. به دلیل امکان نظارت مستقیم در مراحل درمان اشیاء، از این روش برای ارزیابی کاربرد محلول سسکویی کربنات سدیم در درمان نمونه‌های برنزی استفاده شد. با استفاده از دستگاه پتانسیواستات و با روش پلاریزاسیون رویش خطی مقادیر پتانسیل خوردگی در طول زمان و پارامترهای تافل اندازه‌گیری شدند و با مقایسه pH، غلظت یون کلرید، مقاومت محلول، روش درمان ارزیابی شد. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد، هنگام کاربرد سسکویی کربنات سدیم و در حین مراحل درمان، با استخراج یون کلرید، پتانسیل خوردگی افزایش می‌یابد. زمانی که محلول الکتروولیت از یون کلرید اشباع شود، به سمت مقادیر منفی تمایل پیدا کرده و در این مرحله باید محلول الکتروولیت تعویض شود؛ درمان تا جایی ادامه می‌یابد که مقادیر یون کلرید کاهش و مقدار پتانسیل خوردگی ثابت بماند.

کلمات کلیدی: اشیاء برنزی تاریخی، خوردگی فعال، روش‌های الکتروشیمیایی، پتانسیل خوردگی، درمان، سسکویی کربنات سدیم؛

Determining The Appropriate Time For Usage of Sodium Sesquicarbonate for Cleaning and Extraction of Chloride Ion in Treatment of Historical Bronze Objects by Electrochemical Method

H.R. Bakhshandehfard^{1*}, M. Begham²

¹ Assist. Prof., Department of Conservation of Historic Properties, Art University of Isfahan, Iran

² M.A. Faculty of Conservation, Art University of Isfahan, Iran

* Corresponding Author: hr.bakhshan@aui.ac.ir

Submission: 2017, 05, 06 Acceptance: 2018, 03, 17

Abstract

Bronze artifacts are attacked by the chloride ion that placed in marine environments or buried under the soil, which results in corrosion. Bronze can be treated using two approaches, stabilization and cleaning corrosion products. The main reason for deterioration of most bronze artifacts is the lack of direct supervision during the treatment. Therefore, there is a need for a scientific approach such as the electrochemical technique. Electrochemical methods for the treatment of large objects such as artillery and anchors as well as combination of leather, wood, textiles which are not completely immersed during treatment, also objects that do not recognize the composition of the ingredients can be used.

Because of the direct observation capability of the technique, this method is used for monitoring the effect of sodium sesquicarbonate on treating bronze objects. The potentiostat was used along with the linear sweep voltammetry technique to measure the corrosion potential values and tafel parameters over time. Through comparison of the pH values chloride concentration, solution resistance, and the treatment method itself were evaluated. The results of this study show that Sodium sesquicarbonate extracts the chloride ion and increases the corrosion potential. If the electrolyte solution is saturated with the chloride ion the corrosion potential will approach negative values and the solution needs to be renewed. The treatment is to be conducted only while the corrosion potential is constant or while the chloride ion concentration is decreasing.

Keywords: Bronze Artifacts, Active Corrosion, Electrochemical Methods, Corrosion Potential, Treatment, - Sodium Sesquicarbonate;

۱ - مقدمه

آثار برنزی تاریخی کشف شده از محیط‌های دریایی و زمینی اغلب دچار بی‌ثباتی خاص شیمیایی و دچار تغییرات در پاتین طبیعی و رشد خوردگی فعال به دلیل وجود یون کلرید می‌شوند. اشیاء برنزی به دلیل قرار گرفتن در محیط‌های دریایی و یا خشک حاوی یون‌های تهاجمی مثل کلرید، دچار خوردگی می‌شوند. بنابراین درمان آثار برنزی تاریخی به دو دلیل عمده انجام می‌شود: ۱- تثبیت بخشی از پاتین در مقابل تغییرات به وجود آمده در شرایط محیطی نامساعد ۲- بهبود وضعیت ظاهری اثر که به دلیل قرار گرفتن لایه‌های خوردگی، تیره و کدر شده‌اند [۱]. از بین بردن لایه‌های خوردگی و تثبیت آلیاژهای برنزی تاریخی یک فرایند وقت‌گیر و مشکل‌است. اما بدون حفاظت، آثار تاریخی نابود شده و اطلاعات تاریخی مهم از بین می‌رود [۲]. محققان بر این باورند که تاریخ گذشته یک شی ممکن است، در مورد قدمت و مبدأ خود اطلاعاتی با ارزشی را در اختیار ما قرار دهد که این اطلاعات در تعیین اعتبار و اصالت آن مفید خواهند بود. عملیات حفاظت و مرمت نباید بر شکل ظاهری و طبیعی اشیاء تأثیر منفی بگذارد. حفاظت گر آثار باید عملیات را به گونه‌ای انجام دهد که از یک سو اطلاعات اشیاء تا حد ممکن بدون تغییر باقی‌مانده و از سوی دیگر این اشیاء پایداری شیمیایی خود را از دست ندهند. در برخی آثار، یک لایه خوردگی ممکن است حاوی اطلاعات تاریخی با ارزشی مانند خط یا نقش باشد، بنابراین باید این اطلاعات حفظ شود و از تخریب ناآگاهانه آن جلوگیری کرد [۳]. استفاده از محلول‌های مناسب در زمان مناسب و توجه به سلامت حفاظت‌گر می‌تواند گام مهمی در حفاظت این آثار باشد و استفاده از این مواد باید با دقت و نظارت انجام شود. اهداف این تحقیق بهینه‌سازی شیوه مرمت و تعیین مدت زمان مناسب پاکسازی و کلرزدایی در محلول درمانی به کمک روش الکتروشیمیایی برای اشیاء برنزی که دچار بیماری برنز شده‌اند و ترویج استفاده صحیح از روش الکتروشیمیایی در حفاظت اشیاء برنزی در موزه‌ها و کارگاه‌های مرمت است. تشخیص روش حفاظت و انتخاب درمان مناسب پرسش‌های مهمی هستند که باید پاسخ داده شود. حضور لایه‌های پاراکامیت و نانتو کیت می‌تواند نشانه‌ای از خوردگی فعال و بیماری برنز در اشیاء برنزی باشد. بروز این بیماری سبب پوسته پوسته شدن سطح اصلی شده و محصول خوردگی غیرمخرب کوپریت را در اثر از بین می‌برد [۴]. بنابراین حذف لایه‌های خوردگی مخرب و استخراج یون کلرید به عنوان مهم‌ترین مرحله حفاظت اشیاء برنزی تاریخی محسوب می‌شود. استفاده از محلول‌های نامناسب و عدم دقت در هنگام درمان عامل اصلی تخریب اشیاء به دست آمده از کاوش‌های باستان‌شناسی است. در اغلب موارد علاوه بر پاکسازی مکانیکی، از روش‌های شیمیایی برای استخراج یون کلرید و کنترل خوردگی استفاده می‌شود؛ به کارگیری شیوه‌های نادرست

می‌تواند به جنبه‌های تاریخی و زیبایی‌شناسی شی آسیب بزند. زیرا در این روش‌ها زمان غوطه‌وری شی در الکترولیت قابل کنترل نیست، نظارت غیرمستقیم بوده و به لحاظ نفوذ یون کلرید در خلل و فرج شی هیچ تصویری از واکنش‌های جانبی بالقوه وجود ندارد، بنابراین نیاز به رویکردی علمی و دقیق برای کنترل خوردگی و مهار بیماری برنز و تعیین زمان مناسب برای توقف مراحل درمان اشیاء ضروری است. [۵] برای ارزیابی میزان کاهش یون کلرید و زمان مناسب توقف درمان در اشیاء برنزی از روش‌هایی مانند تعیین غلظت کلرید در محلول با استفاده از آنالیز حجمی استفاده می‌شود [۶]. امروزه روش‌های الکتروشیمیایی به طور گسترده توسط محققین مرمت برای بررسی مکانیسم‌های خوردگی و همچنین مطالعه روش‌های درمانی استفاده می‌شود. اما متأسفانه به دلایل متعدد کمتر در موزه‌ها و کارگاه‌های مرمت برای اجرای درمان‌های الکتروشیمیایی از شیوه‌های کنترل استفاده می‌شود. برای تضمین یک برنامه‌ریزی مناسب حفاظت از آثار و برای اطمینان از کارآیی و دوام درمان جهت از بین بردن محصولات خوردگی و استخراج یون کلرید نظارت دقیق لازم است. نظارت سیستماتیک تضمین می‌کند که غوطه‌وری شی برنزی در الکترولیت به چقدر زمان نیاز دارد. با این روش روند تخریب در اشیاء بسیار کمتر است. با تکیه بر دانش نظری الکتروشیمیایی و روش‌های تحلیلی به صورت موازی می‌توان به درک کامل رفتار آثار برنزی هنگام کلرزدایی دست یافت. این روش، درمان زود هنگام اشیاء برنزی در الکترولیت را هشدار می‌دهد، سطح شی در حین عملیات درمان مورد بررسی قرار می‌گیرد و زمان غوطه‌وری شی برنزی در محلول الکترولیت معین و یون کلرید در شی به‌طور منظم کنترل شده و در زمان و هزینه صرفه‌جویی می‌شود و نیز حفاظت‌گر را قادر می‌سازد که زمان مناسب برای تعویض محلول درمانی را تعیین کند [۷]. با استفاده از دستگاه پتانسیوستات می‌توان هنگام غوطه‌وری شی در محلول درمان، نظارت و کنترل داشت. در این روش با اندازه‌گیری پارامترهای تافل می‌توان روند درمان را با تحلیل‌های مناسب ارزیابی کرد. پارامترهای تافل شامل پتانسیل خوردگی، جریان خوردگی، شیب کاتدی و آنودی، سرعت خوردگی و مقاومت پلاریزاسیون است. یکی از این پارامترهای بسیار مهم پتانسیل خوردگی است که اندازه‌گیری آن می‌تواند به حفاظت‌گر هنگام نظارت بر درمان کمک نماید. مواد متعددی در درمان آثار مورد استفاده قرار می‌گیرند. یکی از موادی که در کلر زدایی آثار تاریخی برنزی سسکویی کربنات سدیم (Na_2CO_3) هدف اول زدایش کامل کلرید مس است. هدف دوم می‌تواند تبدیل همه کلرید مس به برخی مواد غیرفعال مانند اکسید مس و هدف سوم تجزیه نانتو کیت (CuCl) است. برای تحقق هدف اول، باید تمامی مواد معدنی بر روی شی زدوده شوند، این نوع زدودن

درمان استفاده کرده است [۱۲]. همچنین کوئولو و همکارانش در سال ۲۰۱۰ از روش پتانسیومتری برای کنترل درمان یک توپ آهنی قرن ۱۸ استفاده کردند [۱۳]. کرفورد و همکارانش از این روش برای مطالعه آثار تاریخی به دست آمده از محیط‌های آبی استفاده کردند [۱۴]. دومدنچ کاربو از الکتروشیمیایی را برای تعیین ترکیب محیط اثر (هوا، آب، خاک) در سایت حفاری و تنظیم ترکیب محیط در اثر تاریخی موجود یا مکان آن در موزه‌ها استفاده کرد [۱۵]. همچنین او و همکارانش از ولتاژمتری برای آنالیز نافل برای شناسایی محصولات خوردگی استفاده کردند [۱۶]. وی در مقاله‌ای به تشریح جنبه‌های کاربردی الکتروشیمیایی در زمینه آثار و اشیاء تاریخی پرداخته است [۱۷]. در کاری دیگر از روش ولتاژمتری برای مطالعه اشیاء سربی استفاده کرده است [۱۸]. مونتویو و همکارانش در سال ۲۰۱۷ برای آنالیز سکه‌های برنزی به دست آمده از یک معبد از روش ولتاژمتری استفاده کرده‌اند [۱۹]. دوماجو و همکارانش از ولتاژمتری برای شناسایی لایه‌های خوردگی در اشیاء برنزی استفاده کرده‌اند [۲۰].

۲ - مواد و روش تحقیق

نمونه‌های تاریخی

با توجه به اهداف تحقیق، ۱۲ عدد خرده نمونه‌های برنزی تاریخی - مطالعاتی مکشوفه از حفاری‌های باستان‌شناسی متعلق به موزه ملی ایران انتخاب و به دو گروه متشکل از پاتین کوپریت، تری هیدروکسی کلرید مس و پاتین مالاکیت، تری هیدروکسی کلرید مس تقسیم شدند تا بتوان مقایسه‌ای بین داده‌های به دست آمده از این پاتین‌ها انجام شود. شکل ۱ تقسیم نمونه‌ها به دو گروه کوپریتی و مالاکیتی بر اساس وجود این دو نوع پاتین بر روی سطحی‌ترین قسمت نمونه بوده است. لازم به ذکر است وجود تری هیدروکسی کلرید مس در این دو گروه به کمک آنالیز فازی (XRD) اثبات شد.

مواد مورد نیاز برای انجام آزمایش

در این پژوهش از سسکویی کربنات سدیم برای کلرزدایی نمونه‌های تاریخی استفاده شد. برای تهیه سسکویی کربنات سدیم از محلول‌های آبی هم مول از بی کربنات سدیم و کربنات سدیم استفاده شد [۸]. در این آزمون اشیاء مورد نظر در سسکویی کربنات سدیم کربنات ۵٪ غوطه‌ور شده و در طول انجام مراحل درمان به طور مستمر رنگ اشیاء و رنگ محلول درمان محلول کنترل شد.

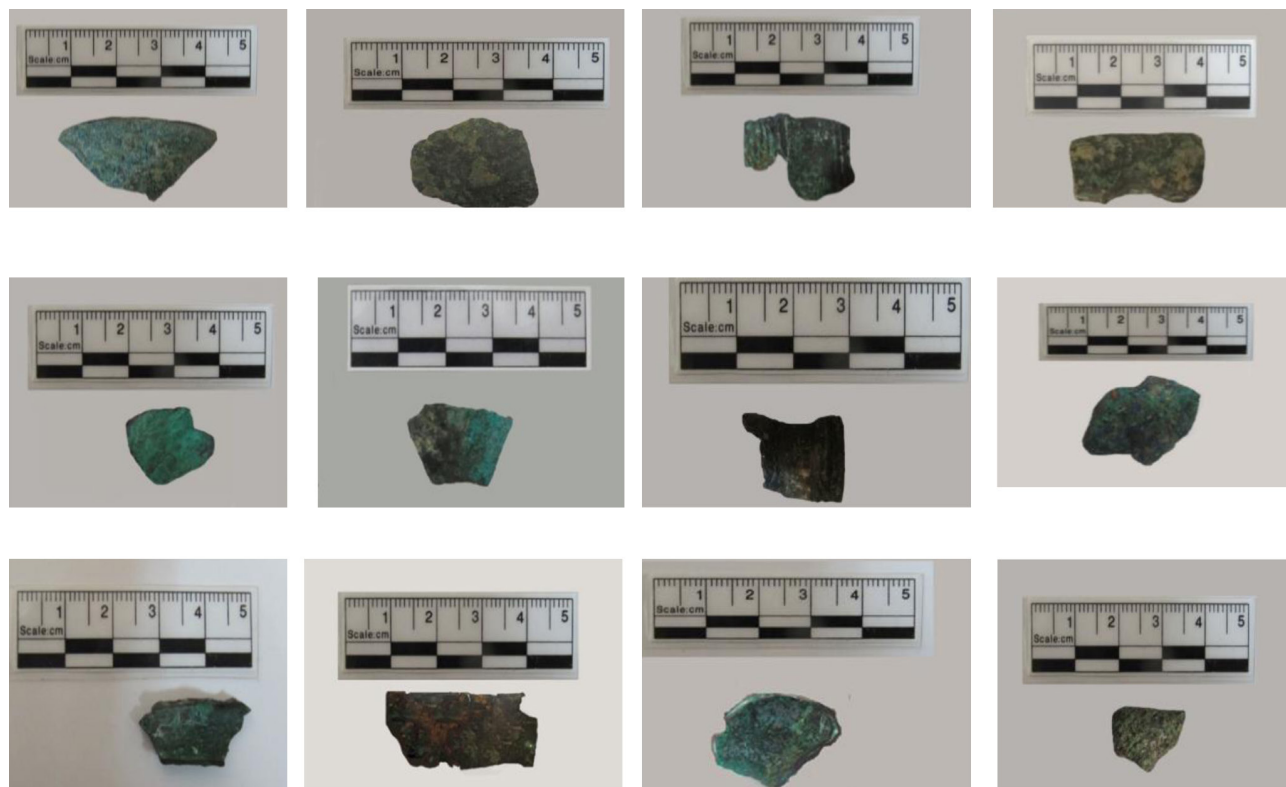
همیشه ممکن نیست، اما زمانی که امکان آن وجود دارد، می‌توان از چندین عملیات متناوب با استفاده از مواد شیمیایی مناسب مواد معدنی سطح را از بین برد و سپس عمل شستشوی شدید را انجام داد. برای هدف دوم، می‌توان عمل تبدیل کلرید مس خطرناک به اکسید مس بی خطر را بدون تغییر در ظاهر ماده و از طریق خیس کردن آن برای مدت طولانی در تغییرات سسکویی کربنات سدیم آبی انجام داد. هیدروکلریک اسید که در واکنش کلرید مس با آب شکل گرفته، توسط کربنات خنثی می‌شود. وقتی که برنزه‌ها و دیگر آلیاژهای مسی در یک محلول سسکویی - کربنات سدیم قرار می‌گیرند، یون‌های هیدروکسیل محلول قلیایی عکس‌العمل شیمیایی با کلرید مس غیرقابل حل دارند و بدین ترتیب اکسید مس تشکیل می‌دهند و هرنوع اسید هیدروکلریدی از محصول به دست آمده را با هیدرولیز خنثی می‌کنند تا کلریدهای سدیم قابل حل تولید کنند. کلریدها از بین می‌روند و هر دفعه محلول تغییر می‌کند شستشوهای متوالی تا زمانی ادامه دارد که کلریدها پاک شوند. محلول آبی رقیق سسکویی کربنات سدیم به آرامی نانوکیست را از سطح شی برنزی حذف می‌کند [۵]. تحقیقات نشان داد که بر روی سطح اشیایی که با این روش درمان شده بودند، با گذشت زمان نقاط بدنمایی ایجاد شده که اصطلاحاً به آن ماده معدنی کالکوناترونیت گفته می‌شود. محققان بر این باور بودند که این ماده‌ی معدنی در نتیجه‌ی تبلور دوباره‌ی مالاکیت که نقش لایه‌ی محافظ طبیعی را بر روی سطح اثر تاریخی ایفا کرده، به وجود می‌آید [۸]. اودی و هوکس معتقدند که هنگامی که رسوب کالکوناترونیت ناشی از حل شدن نمک محلول در میان لایه‌های خوردگی بر روی شی شکل می‌گیرد، محلول را بایستی تعویض کرد [۹]. گاهی از روش سسکویی کربنات سدیم بعد از استفاده از لایه‌بردار یا معرف پاک‌کننده استفاده می‌شود. در موزه استرالیای غربی پس از لایه‌برداری با استفاده از اسیدسیتریک، از روش غوطه‌ورسازی در یک محلول سسکویی کربنات سدیم استفاده شده است. با این عمل، نه تنها کلریدهای بیشتری از بین می‌روند و اسید خنثی می‌شود بلکه به‌عنوان یک کمپلکس سترات مس (II) شرایط مناسبی برای از بین بردن مقادیر قابل توجهی از مس را فراهم خواهد کرد [۱۰]. تحقیقاتی در مورد استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی انجام شده است. روگر و همکارانش در سال ۲۰۰۴ و ۲۰۰۵، برای تعیین مکانیسم خوردگی و ویژگی‌های محصولات خوردگی اشیاء آهنی از روش الکتروشیمیایی استفاده نمودند [۱۱]. در سال ۲۰۱۰ کاستا و همکارانش با استفاده از یک سلول الکترولیتی بسیار کوچک برای کنترل مراحل

روش

با استفاده از منحنی‌های پلاریزاسیون تافل و ارزیابی پتانسیل خوردگی (E_{corr}) می‌توان روند درمان را در اشیاء برنزی مورد تجزیه و تحلیل کیفی و کمی قرار داد. به کمک نتایج به دست آمده از تغییرات پتانسیل خوردگی، در سطح فلز می‌توان بر روش درمان نظارت کرد. درک تأثیر پارامترها در مقدار E_{corr} ضروری است، زیرا بررسی این پارامترها در جلوگیری از هرگونه پاکسازی بیش از حد نمونه‌های تاریخی بسیار حائز اهمیت بوده و باعث موفقیت در مراحل درمان خواهد شد. البته باید گفت مدت زمان پاکسازی وابسته به مقدار محصولات خوردگی و میزان یون کلرید در شی دارد، بنابراین کاهش ناگهانی محصولات خوردگی، تغییرات برگشت‌ناپذیر روی سطح فلزی ایجاد می‌کند. در این پژوهش از دستگاه پتانسیواستات SAMA 500 در آزمایشگاه متالوگرافی دانشکده مرمت دانشگاه هنر اصفهان برای انجام پلاریزاسیون و گردآوری پارامترهای تافل استفاده شد. الکتروود کار (WE) از نمونه‌های مورد نظر و الکتروود کمکی (AE) از جنس پلاتین و الکتروود مرجع (RE) الکتروود اشباع کالومل ($Hg/Hg_2Cl_2/sat KCl$: (SCE) است. اندازه‌گیری‌های E_{corr} شی فلزی بر اساس اندازه‌گیری پتانسیل الکتروود مرجع صورت گرفته است.

برای اطمینان از روش انتخابی و آیا این که این روش در واقعیت برای رسیدن به هدف مورد نظر مناسب است، آزمایش با چند مطالعه جهت امکان‌سنجی آغاز شد تا منحنی تافل نرمالی به دست آید. در همه ی آزمون‌ها $E_p = 0/4$ و $E_p = 0/1$ انتخاب شدند و در دمای ۱۸ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۶۵٪ هر آزمون با پنج بار تکرار انجام و در نهایت برای کاهش خطا و کنترل شرایط، میانگین آن‌ها انتخاب شد. میانگین تعداد دفعات برای پلاریزاسیون منحنی در نظر گرفته شد. لازم به ذکر است چگالی (pcu) نمونه‌ها هم در نتایج ارائه شده، آمده است.

آزمون اول: محلول سدیم کلرید ۰/۵ مولار به عنوان الکتروولیت و مس به عنوان الکتروود کار و منحنی C-W_۱ به عنوان میانگینی از تعداد دفعات پلاریزاسیون
آزمون دوم: بررسی الکتروود کار مس در محلول نمکی ۰/۵ مولار NaCl محلول به مدت پنج دقیقه میانگین انتخاب شد.
آزمون سوم: بررسی الکتروود کار مس قرار گرفته در محلول نمکی ۰/۵ مولار NaCl محلول به مدت ۱۰ دقیقه.
آزمون چهارم: بررسی الکتروود کار مس قرار گرفته در محلول نمکی ۰/۵ مولار NaCl به مدت ۲۴ ساعت،



شکل ۱ - خرده نمونه‌های برنزی تاریخی حاوی محصولات خوردگی کلریدی از موزه ملی ایران (نگارندگان)

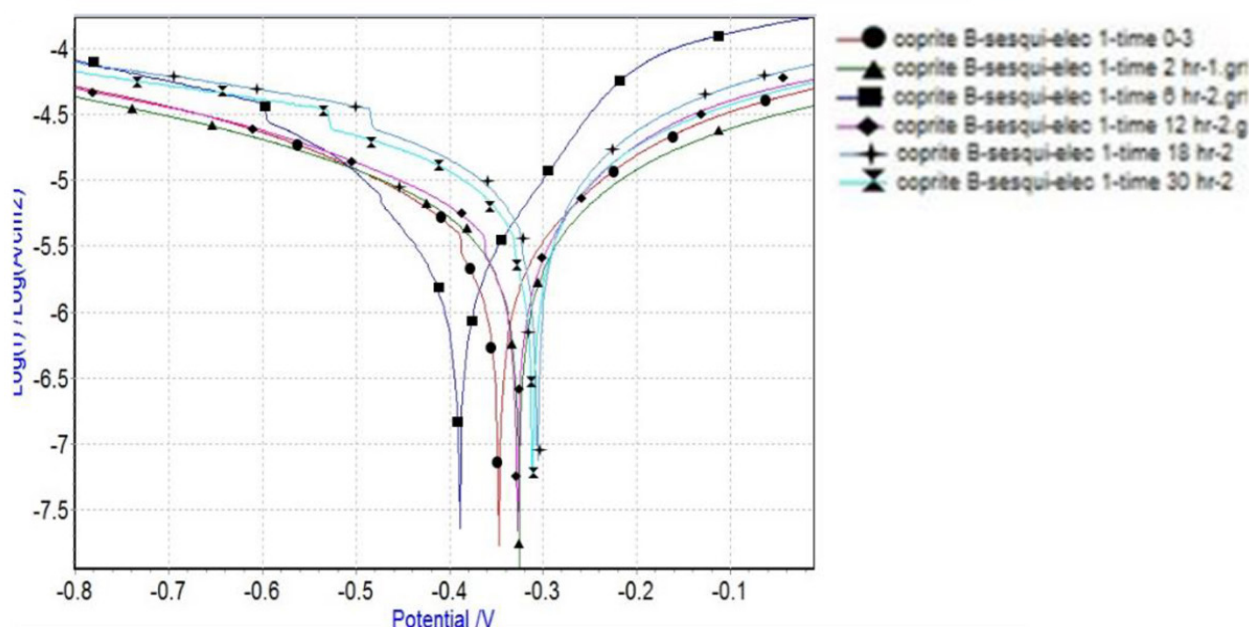
۳- نتایج و بحث

بررسی رفتار نمونه‌های پاتین مالاکیتی درحین درمان

منحنی پلاریزاسیون نمونه مالاکیتی B:

در این آزمون اشیاء پاتین مالاکیتی به لحاظ اختلافی که از نظر چگالی (p_{cu}) و میزان مغز فلزی داشتند، به دو دسته B و C تفکیک و سپس آزمون پلاریزاسیون بر روی آن‌ها انجام شد. بررسی نتایج منحنی پلاریزاسیون شکل (۲) نشان می‌دهد، این نمونه در مقایسه با نمونه بعدی چگالی پایین تری داشته و مغز فلزی آن کمتر است E_{corr} ابتدا افزایش می‌یابد؛ دوباره

در ساعت ششم کاهش و دوباره بعد از ۱۲ ساعت به سمت مقادیر مثبت می‌رود. این افزایش E_{corr} در ساعت هجدهم با شدت بیش‌تری افزایش می‌یابد و در ۳۰ ساعت بعد این مقدار ثابت می‌ماند. با توجه به جدول ۱ با گذر زمان E_{corr} به سمت مقادیر مثبت می‌رود و چگالی جریان خوردگی هم کاهش می‌یابد تا این که در ۳۰ ساعت بعد این مقدار ثابت می‌ماند. سرعت افزایش E_{corr} در این بازه زمانی دو ساعت تا ۱۸ ساعت با سرعت زیادی اتفاق می‌افتد. تا این که در ۲۴ ساعت بعد سرعت افزایش بسیار کم است که در ۳۰ ساعت بعد غوطه وری این مقدار ثابت



شکل ۲ - منحنی پلاریزاسیون نمونه مالاکیتی B در سسکوپی کربنات ۵٪ سدیم (نگارندگان)

جدول ۱ - پارامترهای تافل به دست آمده برای نمونه مالاکیتی B در سسکوپی کربنات سدیم ۵٪ (نگارندگان)

زمان (ساعت)	Area (cm ²)	p_{cu} (g/cm ³)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	i_{corr} (μA)	E_{corr} (V)	β_c (v/decade)	β_a (v/decade)	Rp (ohm)	C.R (mpy)
شروع	۲/۲۳	۴/۱	۰/۱۸۰	۰/۴۰۳	-۰/۳۴۷	۰/۰۱۱	۰/۰۱۳	۴۰۵۷	۰/۰۰۳۱
۲ ساعت	۲/۲۳	۴/۱	۰/۱۶۹	۰/۳۷۹	-۰/۳۲۵	۰/۰۱۱	۰/۰۱۱	۶۸۷۳	۰/۰۰۱۸
۶ ساعت	۲/۲۳	۴/۱	۰/۱۷۲	۰/۳۸۵	-۰/۳۸۹	۰/۰۱۰	۰/۰۱۳	۶۳۷۸	۰/۰۰۳۹
۱۲ ساعت	۲/۲۳	۴/۱	۰/۱۶۰	۰/۳۵۷	-۰/۳۲۷	۰/۰۰۵	۰/۰۰۸	۳۰۴۵	۰/۰۰۱۹
۱۸ ساعت	۲/۲۳	۴/۱	۰/۱۵۵	۰/۳۴۶	-۰/۳۰۶	۰/۰۰۸	۰/۰۰۵	۴۳۴۵	۰/۰۰۱۷
۲۴ ساعت	۲/۲۳	۴/۱	۰/۱۵۱	۰/۳۳۸	-۰/۳۰۴	۰/۰۰۸	۰/۰۰۵	۵۱۳۹	۰/۰۰۱۶
۳۰ ساعت	۲/۲۳	۴/۱	۰/۱۴۷	۰/۳۲۸	-۰/۳۰۴	۰/۰۰۹	۰/۰۰۷	۴۵۸۷	۰/۰۰۱۶

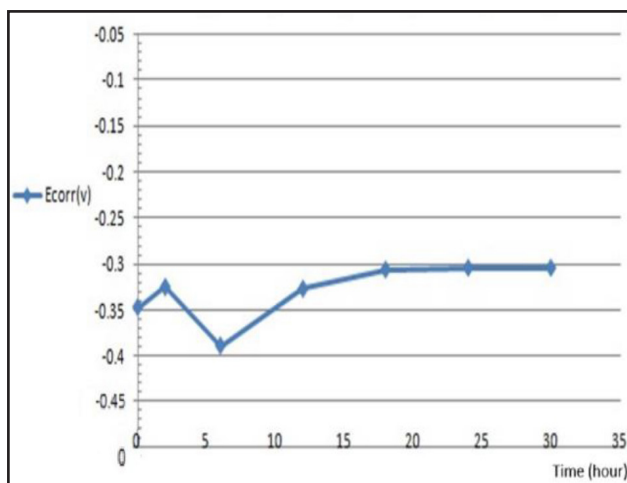
ساعت بعد افزایش بسیار ناچیز است و در ۳۰ ساعت بعد ثابت می ماند. با توجه به شکل (۵)، مقاومت از ساعت ششم مقداری کاهش می یابد و در ۱۲ ساعت بعد این کاهش شدید است و تا ۱۸ ساعت بعد ادامه دارد تا این که در ۲۴ ساعت بعد تغییری ناچیزی پیدا می کند و در ۳۰ ساعت بعد ثابت می ماند.

مقایسه پارامتر E_{corr} ، pH، غلظت یون کلرید و مقاومت

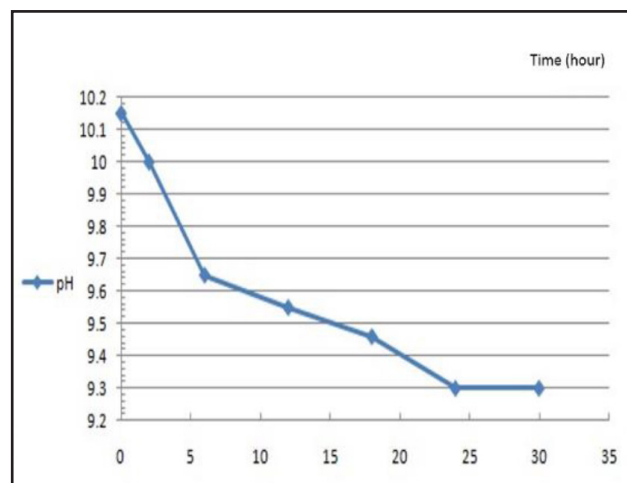
با توجه به شکل (۶)، غلظت یون کلرید از ساعت دوم مقداری افزایش می یابد و در ساعت ششم این افزایش زیاد است و تا

می ماند. سرعت خوردگی با مثبت تر شدن E_{corr} کاهش می یابد و به موازات آن جریان خوردگی کاهش یافته است.

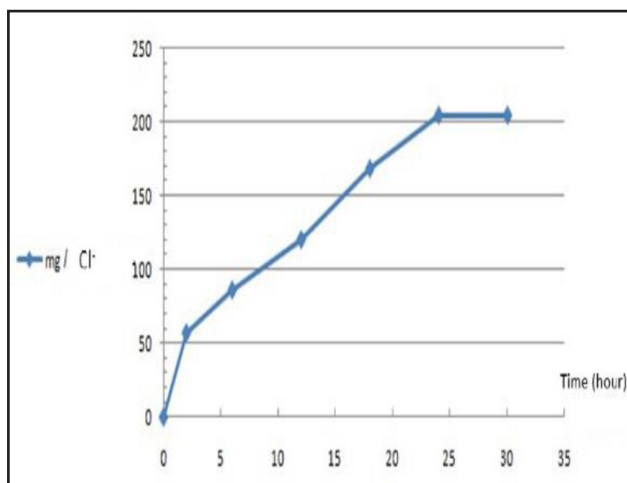
pH با توجه به شکل (۳) در ساعت دوم بسیار ناچیز تغییر کرده است و در ساعت ششم این تغییر چشم گیر است و تا ۲۴ ساعت بعد این افزایش با سرعت یکنواخت ادامه دارد؛ در ۳۰ ساعت بعد این مقدار ثابت می ماند. با توجه به شکل (۴) E_{corr} از ساعت دوم افزایش می یابد و در شش ساعت بعد کاهش و مجدداً در ۱۲ ساعت بعد افزایش شدت پیدا می کند و این سرعت افزایش تا ۱۸ ساعت بعد ادامه دارد ولی در ۲۴



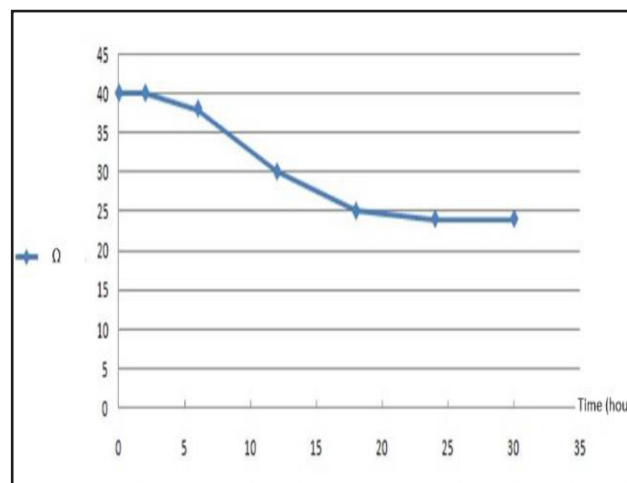
شکل ۴ - نمودار تغییرات E_{corr} برای نمونه مالاکیت B در سسکوئی کربنات سدیم ۵٪ (نگارندگان)



شکل ۳ - نمودار تغییرات pH برای نمونه مالاکیت B در سسکوئی کربنات سدیم ۵٪ (نگارندگان)



شکل ۶ - نمودار تغییرات غلظت یون کلرید برای نمونه مالاکیت B در سسکوئی کربنات سدیم ۵٪ (نگارندگان)



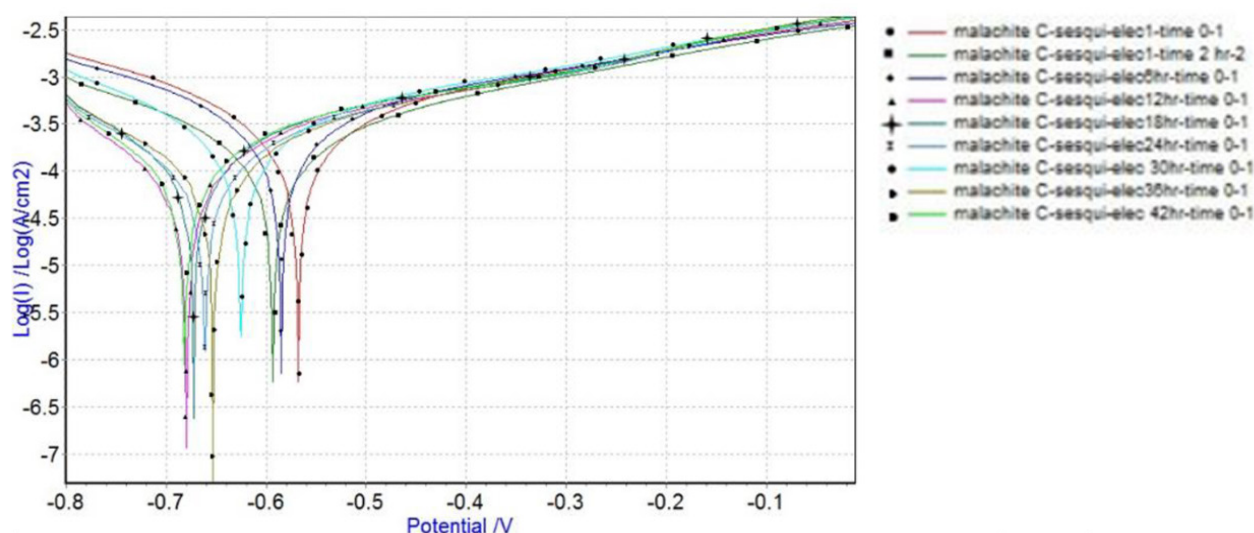
شکل ۵ - نمودار تغییرات مقاومت برای نمونه مالاکیت B در سسکوئی کربنات سدیم ۵٪ (نگارندگان)

منحنی پلاریزاسیون نمونه مالاکیتی C الکترولیت اول

این نمونه در مقایسه با نمونه قبلی چگالی بالاتری داشته و مغز فلزی آن بیشتر است. با توجه به شکل (۷) E_{corr} ، تا ساعت ششم کاهش می‌یابد و در ۱۲ ساعت بعد به‌طور آهسته افزایش می‌یابد و این افزایش با یک سرعت یکنواختی تا ۲۴ ساعت بعد ادامه دارد ولی در ۳۰ ساعت بعد این مقدار به شدت افزایش می‌یابد و در ۳۶ ساعت بعد E_{corr} کاهش می‌یابد و تا ۴۲ ساعت بعد این کاهش با سرعت پایین ادامه دارد. با توجه به جدول (۲)، E_{corr} در ساعت دوم کاهش می‌یابد. این کاهش به علت به تعادل نرسیدن نمونه در

الکترولیت است که در ساعت ششم این مقدار با سرعت پایینی افزایش می‌یابد و این افزایش تا ۳۰ ساعت بعد از غوطه وری با سرعت یکنواخت ادامه دارد.

به‌همین صورت سرعت خوردگی و چگالی جریان خوردگی کاهش می‌یابند. در این بازه زمانی β_a افزایش یافته و در ۳۶ ساعت بعد E_{corr} کاهش (منفی) و β_a افزایش می‌یابد و سرعت کاهش E_{corr} بعد از ۳۶ ساعت شدید است و با ادامه روند درمان این مقدار همچنان کاهش پیدا می‌کند. در این زمان سرعت خوردگی و چگالی جریان خوردگی افزایش می‌یابد.

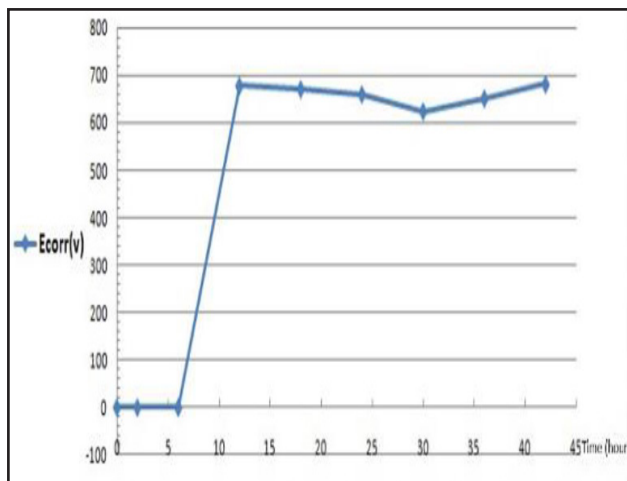


شکل ۷ - منحنی پلاریزاسیون نمونه مالاکیت C در سسکوپی کربنات سدیم ۵٪ - الکترولیت اول (نگارندگان)

جدول ۲ - پارامترهای تافل برای نمونه مالاکیت C در سسکوپی کربنات سدیم ۵٪ - الکترولیت اول (نگارندگان)

زمان (ساعت)	Area (cm ²)	ρ_{peu} (g/cm ³)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	i_{corr} (μA)	E_{corr} (V)	β_c (v/decade)	β_a (v/decade)	R_p (ohm)	C.R (mpy)
شروع	۲/۴	۷	۰/۲۱۷	۰/۵۲۱	-۰/۵۶۷	۰/۰۱۳	۰/۰۱۳	۵۳/۹۳	۰/۲۴۴
۲ ساعت	۲/۴	۷	۰/۲۲۰	۰/۵۲۹	-۰/۵۹۳	۰/۰۱۷	۰/۰۱۲	۷۵/۵۵	۰/۲۴۸
۶ ساعت	۲/۴	۷	۰/۲۱۶	۰/۵۲۲	-۰/۵۸۵	۰/۰۱۷	۰/۰۱۲	۴۸/۶۰	۰/۲۴۵
۱۲ ساعت	۲/۴	۷	۰/۲۱۲	۰/۵۱۱	-۰/۵۷۹	۰/۰۱۹	۰/۰۱۱	۱۱۷	۰/۲۴۳
۱۸ ساعت	۲/۴	۷	۰/۲۰۷	۰/۴۹۹	-۰/۵۷۲	۰/۰۱۹	۰/۰۱۱	۸۲	۰/۲۴۰
۲۴ ساعت	۲/۴	۷	۰/۱۸۵	۰/۴۴۵	-۰/۵۶۱	۰/۰۲۰	۰/۰۱۰	۹۵/۳۲	۰/۲۳۸
۳۰ ساعت	۲/۴	۷	۰/۱۸۰	۰/۴۳۴	-۰/۵۲۵	۰/۰۲۳	۰/۰۱۰	۵۷/۶۷	۰/۲۳۳
۳۶ ساعت	۲/۴	۷	۰/۱۸۵	۰/۴۴۵	-۰/۶۵۲	۰/۰۲۲	۰/۰۱۹	۱۰۴/۹	۰/۲۹۰
۴۲ ساعت	۲/۴	۷	۰/۱۹۴	۰/۴۶۷	-۰/۶۸۲	۰/۰۱۹	۰/۰۲۰	۹۶/۴۴	۰/۳۰۰

۳۶ ساعت بعد کاهش ناگهانی E_{corr} اتفاق می افتد و با سرعت بیشتری تا ۴۲ ساعت بعد ادامه دارد. با توجه به شکل (۱۰)، مقاومت در ساعت ششم مقداری کاهش یافته و در ۱۸ ساعت بعد این کاهش بیش تر می شود و در ۳۶ ساعت بعد تا ۴۲ ساعت بعد کاهش با شیب کمتری صورت می گیرد. با توجه به شکل (۱۱)، در ۶ ساعت اول مقداری افزایش می یابد و در ۱۲ ساعت بعد این مقدار با شیب زیاد افزایش و در ۳۰ ساعت بعد این مقدار بیشتر تر می شود در ۳۶ ساعت بعد تا ۴۲ ساعت این مقدار به طور خیلی ناچیزی افزایش دارد.

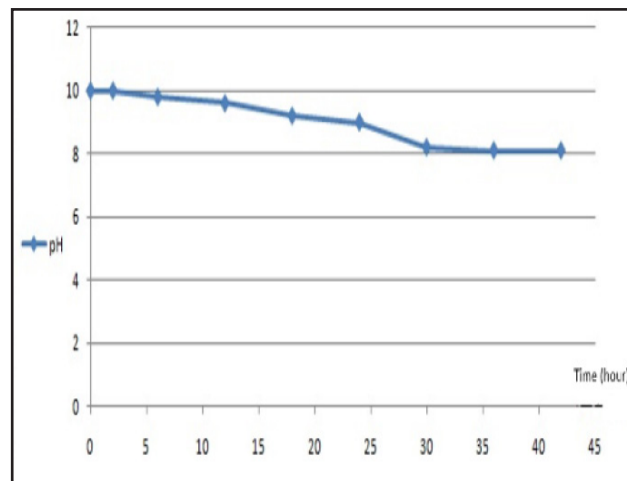


شکل ۹ - نمودار تغییرات E_{corr} در بازه زمانی برای نمونه مالاکیت C در سسکوپی کربنات سدیم ۵٪ - الکترولیت اول (نگارندگان)

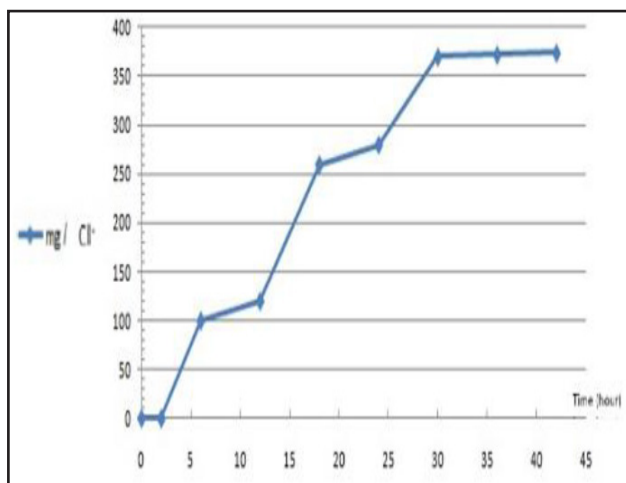
مقایسه پارامتر pH ، E_{corr} ، غلظت یون کلرید و مقاومت

باتوجه به شکل (۸) pH در دو ساعت اول تغییری نمی کند در ساعت ششم کاهش ناچیزی پیدا می کند ولی در ۱۸ ساعت بعد سرعت کاهش، بیش تر می شود و تا ۲۴ ساعت بعد با همین سرعت، کاهش ادامه دارد، ۳۰ ساعت بعد کاهش شدیدتر می شود؛ ولی تا پایان درمان به طور یکنواخت و آهسته کاهش می یابد.

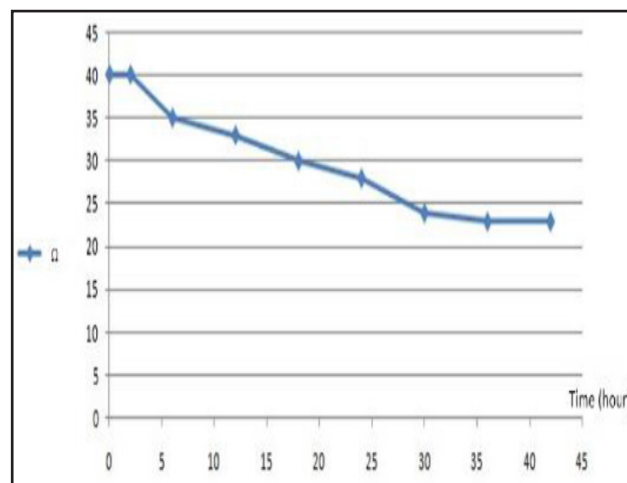
با توجه به شکل (۹) E_{corr} از ساعت ششم افزایش یافته و با شیب ملایم این افزایش تا ۲۴ ساعت بعد غوطه وری ادامه دارد و در ۳۰ ساعت بعد افزایش با سرعت بیش تری صورت می گیرد. در



شکل ۸ - نمودار تغییرات pH در بازه زمانی برای نمونه مالاکیت C در سسکوپی کربنات سدیم ۵٪ - الکترولیت اول (نگارندگان)



شکل ۱۱ - نمودار تغییرات غلظت یون کلرید در بازه زمانی برای نمونه مالاکیت C در سسکوپی کربنات سدیم ۵٪ - الکترولیت اول (نگارندگان)

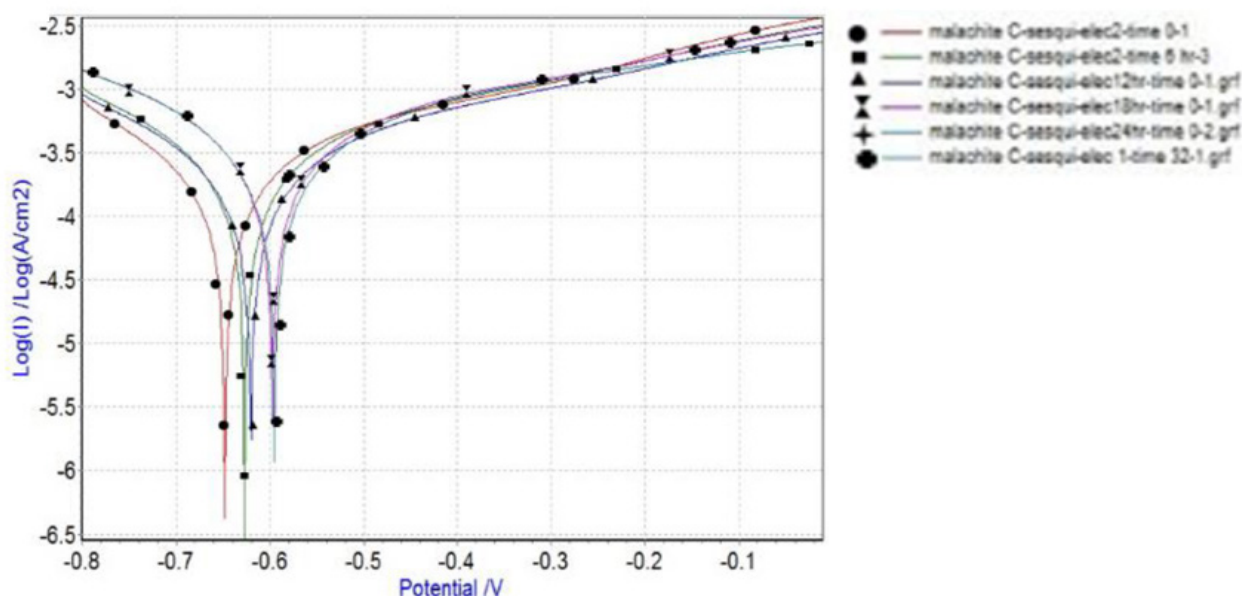


شکل ۱۰ - نمودار تغییرات مقاومت در بازه زمانی برای نمونه مالاکیت C در سسکوپی کربنات سدیم ۵٪ - الکترولیت اول (نگارندگان)

(۳)، E_{corr} در ساعت دوم افزایش می‌یابد و تا ساعت ششم این افزایش با یک سرعت آهسته‌ای ادامه دارد ولی در ۱۲ ساعت بعد این مقدار با سرعت زیادی افزایش می‌یابد و در ۱۸ ساعت بعد مجدداً سرعت افزایش، شیب کمی پیدا می‌کند. در این افزایش I_{corr} ، i_{corr} ، β_a و سرعت خوردگی هم کاهش می‌یابد تا این که در ۲۴ ساعت بعد غوطه‌وری این مقدار ثابت می‌ماند.

منحنی پلاریزاسیون نمونه مالاکیتی C - الکترولیت دوم

با توجه به شکل (۱۲)، از ساعت دوم E_{corr} با سرعت زیادی افزایش می‌یابد و با سرعت پایین تا شش ساعت بعد ادامه دارد و در ۱۲ ساعت بعد این سرعت، افزایش می‌یابد. در ۱۸ ساعت بعد این سرعت افزایش با شیب خیلی پایینی ادامه دارد تا این که تا ۲۴ ساعت بعد این مقدار ثابت می‌ماند. با توجه جدول

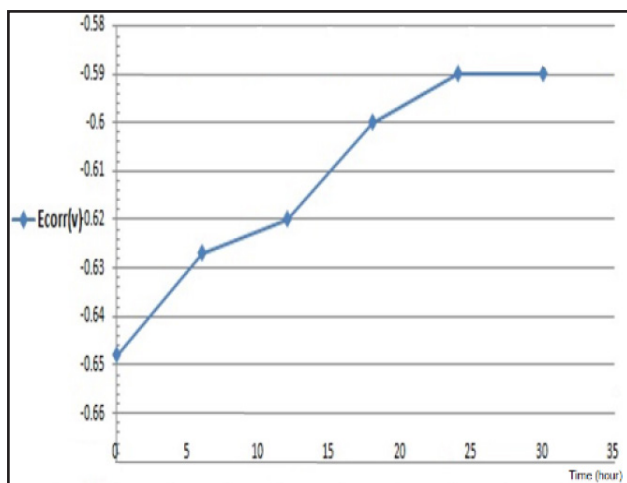


شکل ۱۲ - منحنی پلاریزاسیون نمونه مالاکیتی C در سسکوپی کربنات سدیم ۵٪ - الکترولیت دوم (نگارندگان)

جدول ۳ - پارامترهای تافل برای نمونه مالاکیتی C در سسکوپی کربنات سدیم ۵٪ - الکترولیت دوم (نگارندگان)

زمان (ساعت)	Area (cm ²)	ρ_{cu} (g/cm ³)	I_{corr} (μ A/cm ²)	i_{corr} (μ A)	E_{corr} (V)	β_c (v/decade)	β_a (v/decade)	R_p (ohm)	C.R (mpy)
شروع	۲/۴	۷	۰/۱۱۰	۰/۴۰۳	-۰/۶۴۸	۰/۰۱۳	۰/۰۱۱	۶۵/۳۱	۰/۱۸۹۵
۶ ساعت	۲/۴	۷	۰/۱۰۹	۰/۳۹۷	-۰/۶۲۷	۰/۰۱۰	۰/۰۱۱	۵۸/۱۴	۰/۱۸۶۴
۱۲ ساعت	۲/۴	۷	۰/۱۰۳	۰/۳۷۵	-۰/۶۲۰	۰/۰۱۱	۰/۰۱۰	۶۵/۵۲	۰/۱۷۶۲
۱۸ ساعت	۲/۴	۷	۰/۹۷	۰/۳۵۶	-۰/۵۹۷	۰/۰۰۸	۰/۰۱۰	۴۵/۵۵	۰/۱۶۷۳
۲۴ ساعت	۲/۴	۷	۰/۹۶	۰/۳۴۹	۰/۵۹۵	۰/۰۰۷	۰/۰۱۲۰	۴۹/۵۷	۰/۱۶۴۲
۳۰ ساعت	۲/۴	۷	۰/۹۶	۰/۳۴۹	۰/۵۹۵	۰/۰۰۷	۰/۰۱۲۱	۴۹/۵۷	۰/۱۶۴۲

تا این که در ۲۴ ساعت بعد غوطه‌وری این مقدار ثابت می‌ماند. با توجه به شکل (۱۵) مقاومت در ساعت دوم مقداری کاهش می‌یابد و این کاهش سرعت پایینی دارد تا در ۱۲ ساعت بعد مقداری شیب بیشتری پیدا می‌کند و در ۱۸ ساعت این مقدار کاهش می‌یابد تا ۲۴ ساعت بعد ادامه دارد. شکل (۱۶)، غلظت یون کلرید در دو ساعت بعد غوطه‌وری افزایش می‌یابد و در ۱۲ ساعت بعد این مقدار سرعت افزایش زیاد بسیار زیاد می‌شود و تا ۱۸ ساعت با یک شیب آهسته ادامه دارد و در ۲۴ ساعت بعد این مقدار ثابت می‌ماند.

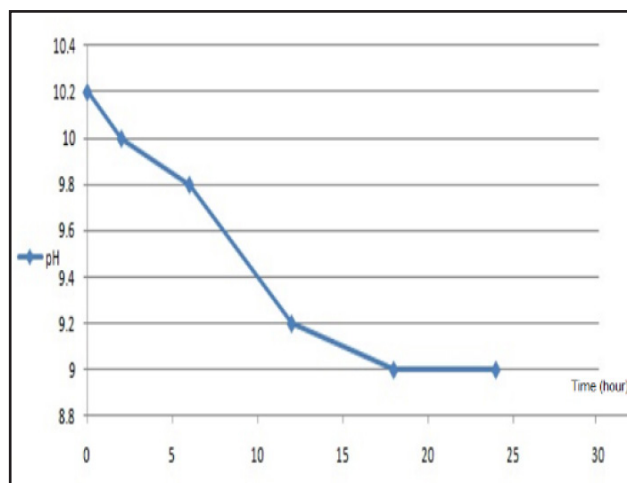


شکل ۱۴ - نمودار تغییرات E_{corr} در بازه زمانی برای نمونه مالاکیت C در سسکویی کربنات سدیم ۵٪ - الکترولیت دوم (نگارندگان)

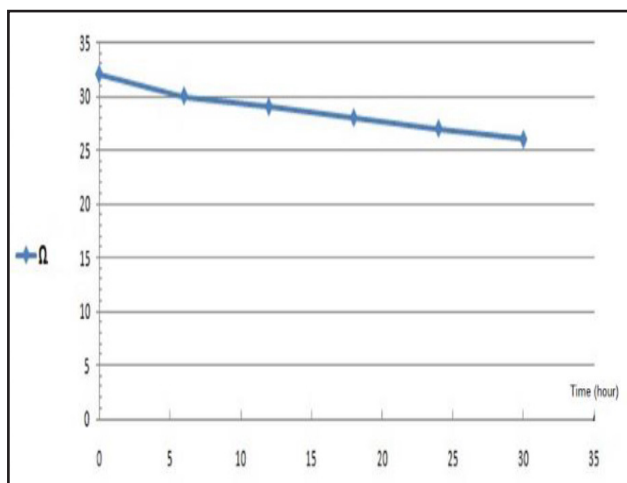
مقایسه پارامتر E_{corr} ، pH، غلظت یون کلرید و مقاومت

با توجه به شکل (۱۳)، در ساعت دوم مقدار کاهش می‌یابد و با همین سرعت تا شش ساعت بعد ادامه دارد و در ۱۲ ساعت بعد سرعت کاهش زیاد می‌شود و بعد از آن کاهش ناچیزی صورت می‌گیرد و در ۲۴ ساعت این مقدار ثابت می‌ماند.

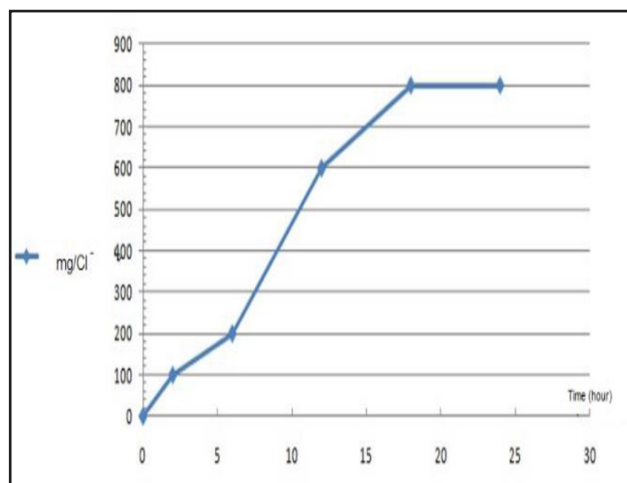
با توجه به شکل (۱۴) E_{corr} در ساعت دوم افزایش می‌یابد و تا ساعت ششم این افزایش با یک سرعت آهسته‌ای ادامه دارد ولی در ۱۲ ساعت بعد این مقدار با سرعت زیادی افزایش می‌یابد و در ۱۸ ساعت بعد مجدداً سرعت افزایش، شیب کمی پیدا می‌کند.



شکل ۱۳ - نمودار تغییرات pH در بازه زمانی برای نمونه مالاکیت C در سسکویی کربنات سدیم ۵٪ - الکترولیت دوم (نگارندگان)



شکل ۱۶ - نمودار تغییرات غلظت یون کلرید در بازه زمانی برای نمونه مالاکیت C در سسکویی کربنات سدیم ۵٪ - الکترولیت دوم (نگارندگان)



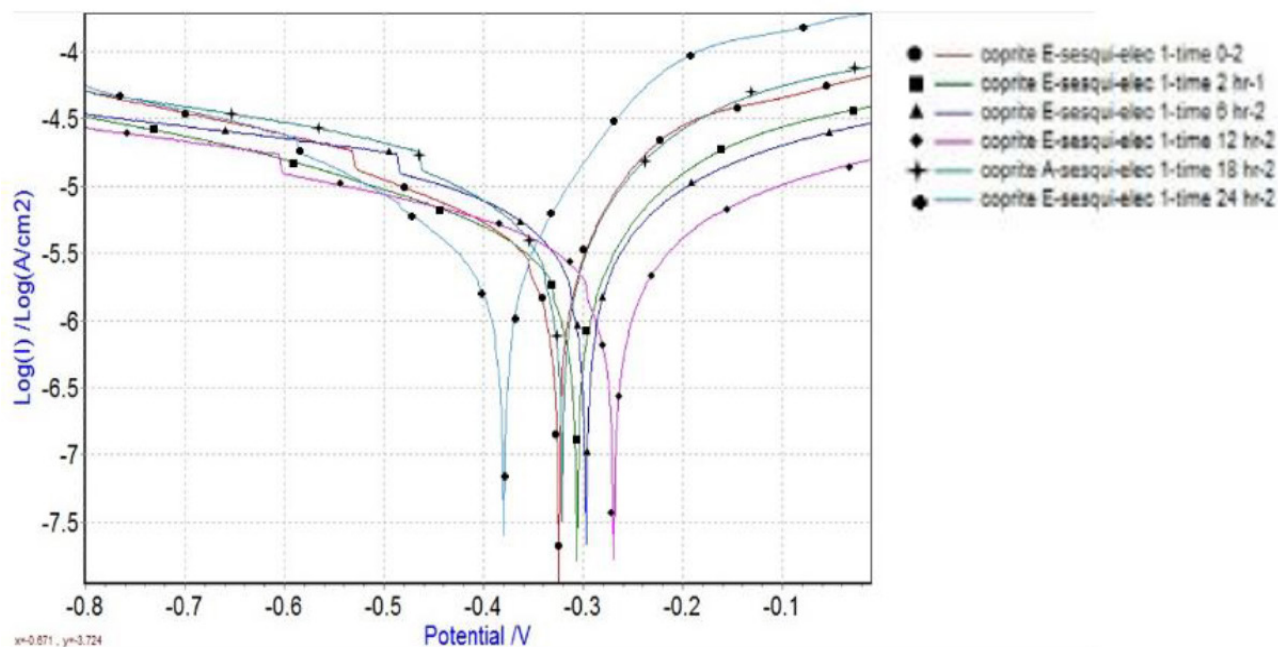
شکل ۱۵ - نمودار تغییرات مقاومت در بازه زمانی برای نمونه مالاکیت C در سسکویی کربنات سدیم ۵٪ - الکترولیت دوم (نگارندگان)

بررسی رفتار نمونه‌های پاتین کوپرتی در حین درمان

منحنی پلاریزاسیون نمونه کوپرتی E - الکترولیت اول

با توجه به شکل (۱۷)، E_{corr} از ساعت دوم افزایش می‌یابد و تا ساعت ششم افزایش با شیب زیادی ادامه دارد. در ۱۲ ساعت بعد با شیب آهسته افزایش یافته و در ۱۸ ساعت بعد به شدت کاهش می‌یابد و این کاهش با سرعت تقریباً زیاد تا ۲۴ ساعت بعد ادامه دارد. با توجه جدول ۴، E_{corr} در ساعت دوم افزایش می‌یابد و تا ساعت ششم این افزایش با یک سرعت زیادی ادامه دارد ولی در

۱۲ ساعت بعد این مقدار با سرعت کمتری افزایش می‌یابد و در ۱۸ ساعت بعد E_{corr} به‌طور ناگهانی کاهش یافته و تا ۲۴ ساعت بعد این کاهش با یک سرعت تقریباً بالای ادامه پیدا می‌کند. در این افزایش β_a ، i_{corr} ، I_{corr} و سرعت خوردگی هم کاهش می‌یابند ولی در ۱۸ ساعت بعد β_a ، i_{corr} ، I_{corr} افزایش می‌یابند و تا ۲۴ ساعت بعد با سرعت بیش‌تری ادامه پیدا می‌کنند. سرعت خوردگی در ۱۸ ساعت بعد با کاهش E_{corr} بسیار افزایش می‌یابد و با ادامه غوطه‌وری این سرعت خوردگی بیش‌تر می‌شود.



شکل ۱۷ - منحنی پلاریزاسیون نمونه کوپرتی E در سسکوپی کربنات سدیم ۵٪ - الکترولیت اول (نگارندگان)

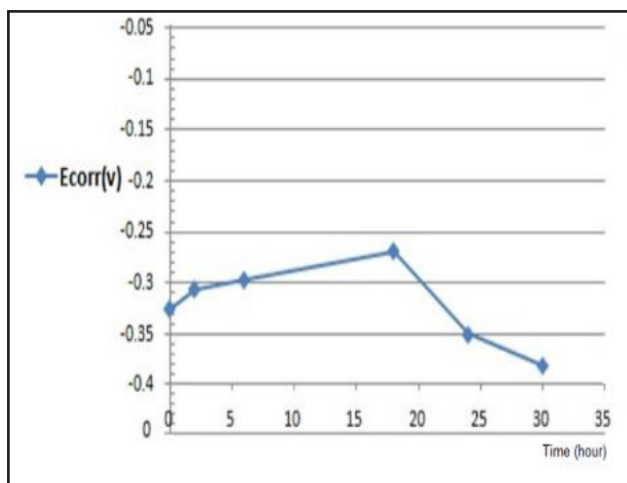
جدول ۴ - پارامترهای تافل برای نمونه کوپرتی E در سسکوپی کربنات سدیم ۵٪ - الکترولیت اول (نگارندگان)

زمان (ساعت)	Area (cm ²)	pcu (g/cm ³)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	i_{corr} (μA)	E_{corr} (V)	β_c (v/decade)	β_a (v/decade)	R_p (ohm)	C.R (mpy)
شروع	۳/۲۹	۳/۹۳	۰/۳۱۴	۱/۰۳۴	-۰/۳۲۵	۰/۰۱۲	۰/۰۱۳	۲۳۸۳	۰/۰۱۰۲
۲ ساعت	۳/۲۹	۳/۹۳	۰/۲۳۹	۰/۷۸۷	-۰/۳۰۶	۰/۰۱۳	۰/۰۱۱	۳۳۱۷	۰/۰۰۷۸
۶ ساعت	۳/۲۹	۳/۹۳	۰/۲۳۰	۰/۷۵۸	۰/۲۹۷	۰/۰۱۲	۰/۰۰۹	۲۳۹۰	۰/۰۰۷۵
۱۲ ساعت	۳/۲۹	۳/۹۳	۰/۲۲۱	۰/۷۲۹	-۰/۲۶۹	۰/۰۱۱	۰/۰۰۸	۴۱۰۶	۰/۰۰۷۲
۱۸ ساعت	۳/۲۹	۳/۹۳	۰/۳۲۱	۱/۱۵۱	-۰/۳۵۰	۰/۰۱۹	۰/۰۰۸	۱۸۵۲	۰/۰۱۱۴
۲۴ ساعت	۳/۲۹	۳/۹۳	۰/۴۸۶	۱/۶۰۲	-۰/۳۸۰	۰/۰۰۹	۰/۰۰۷	۲۵۵۱	۰/۰۱۲۲

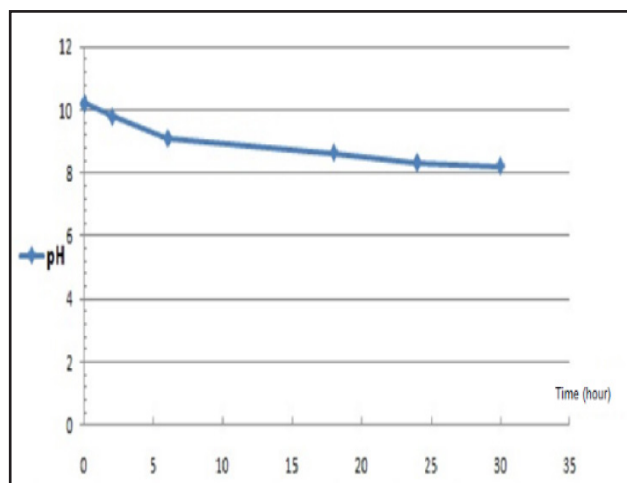
ساعت بعد این کاهش با یک سرعت تقریباً بالایی ادامه دارد. با توجه به شکل (۲۰) مقاومت در ساعت دوم بسیار کم کاهش یافته و در ساعت ششم با سرعت زیادی ادامه دارد و در ۱۲ ساعت بعد این سرعت کمتر می‌شود در ۱۸ ساعت بعد به طور ناچیزی کاهش می‌یابد و تا ۲۴ ساعت ادامه دارد. با توجه به شکل (۲۱) در ساعت دوم مقدار کلرید وارد محلول می‌شود و در ساعت ششم این مقدار شش برابر می‌شود و در ۱۲ ساعت بعد افزایش غلظت با سرعت پایین‌تری ادامه دارد و در ۲۴ ساعت بعد مقدار غلظت تقریباً ثابت می‌ماند.

مقایسه پارامتر E_{corr} ، pH، غلظت یون کلرید و مقاومت

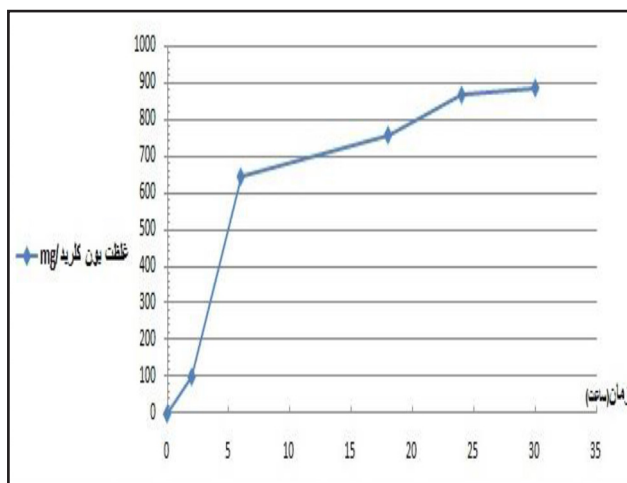
با توجه به شکل (۱۸) pH در ساعت دوم به طور ناچیز کاهش می‌یابد و در ساعت ششم با شیب تقریباً زیادی کاهش ادامه دارد و تا ۱۲ ساعت بعد با سرعت پایین‌تری کاهش صورت می‌گیرد و در ۱۸ ساعت بعد این کاهش بسیار ناچیز است تا ۲۴ ساعت بعد ادامه دارد. با توجه به شکل (۱۹) E_{corr} در ساعت دوم افزایش یافته، تا ساعت ششم این افزایش با یک سرعت زیادی ادامه پیدا می‌کند ولی در ۱۲ ساعت بعد این مقدار با سرعت کمی افزایش می‌یابد. در ۱۸ ساعت بعد E_{corr} به‌طور ناگهانی کاهش می‌یابد و تا ۲۴



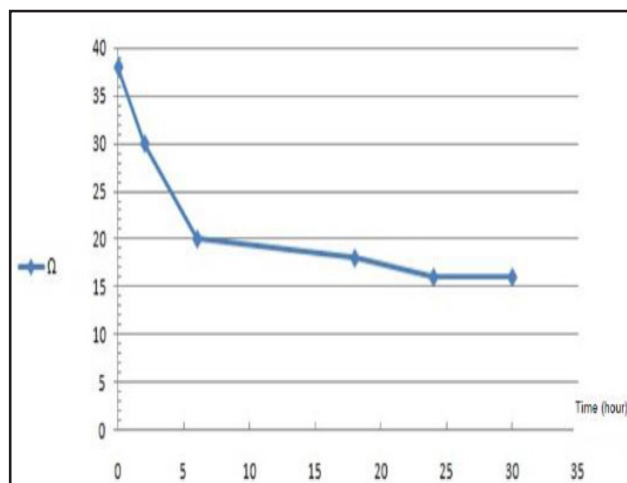
شکل ۱۹ - نمودار تغییرات E_{corr} در بازه زمانی برای نمونه کوپریت E در سسکوپی کربنات سدیم ۵٪ - الکترولیت اول (نگارندگان)



شکل ۱۸ - نمودار تغییرات pH در بازه زمانی برای نمونه کوپریت E در سسکوپی کربنات سدیم ۵٪ - الکترولیت اول (نگارندگان)



شکل ۲۱ - نمودار تغییرات غلظت یون کلرید در بازه زمانی برای نمونه کوپریت E در سسکوپی کربنات سدیم ۵٪ - الکترولیت اول (نگارندگان)



شکل ۲۰ - نمودار تغییرات مقاومت در بازه زمانی برای نمونه کوپریت E در سسکوپی کربنات سدیم ۵٪ - الکترولیت اول (نگارندگان)

و سرعت خوردگی هم کاهش می‌یابد. در ۲۴ ساعت بعد این پارامترها تقریباً ثابت مانده‌اند یا تغییر ناچیزی دارند.

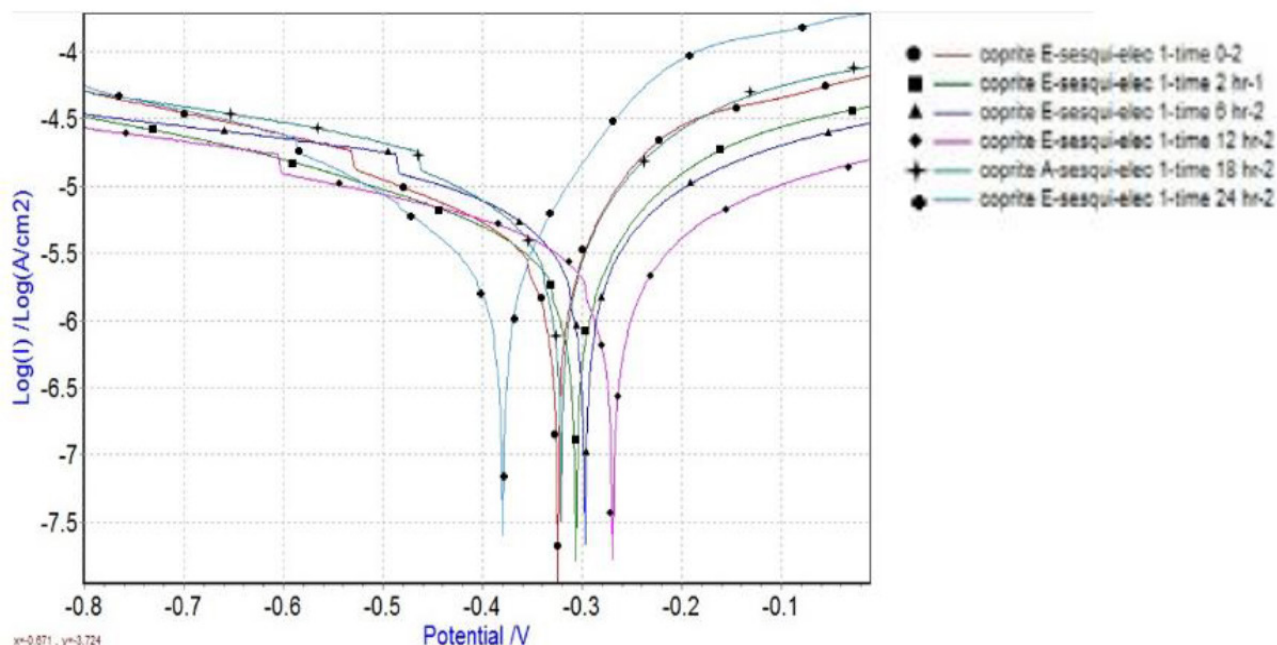
مقایسه پارامتر E_{corr} ، pH، غلظت یون کلرید و مقاومت

با توجه به شکل (۲۳) pH در ساعت دوم مقدار ناچیزی کاهش می‌یابد و در ساعت ششم این سرعت کمی افزایش پیدا می‌کند ولی در ۱۲ ساعت بعد کاهش با سرعت پایین تر صورت می‌گیرد و در ۱۸ ساعت بعد مجدداً افزایش می‌یابد و در ۲۴ ساعت بعد این مقدار تقریباً ثابت است. با توجه به شکل (۲۴) در ساعت دوم E_{corr} افزایش

منحنی پلاریزاسیون نمونه کوپریتی E - الکترولیت دوم

با توجه به شکل (۲۲) در ساعت دوم E_{corr} افزایش می‌یابد و این افزایش با سرعت یکنواختی تا ۱۲ ساعت بعد ادامه دارد. ۱۸ ساعت بعد افزایش E_{corr} با شیب زیادی صورت می‌گیرد و در ۲۴ ساعت این مقدار ثابت باقی می‌ماند.

با توجه به جدول (۵) در ساعت دوم افزایش می‌یابد و تا ۱۲ ساعت بعد این افزایش با یک سرعت یکنواختی ادامه دارد ولی در ۱۸ ساعت بعد این مقدار با سرعت زیادی افزایش می‌یابد و در ۲۴ ساعت بعد این مقدار ثابت باقی می‌ماند. در این افزایش I_{corr} ، i_{corr} ، β_a



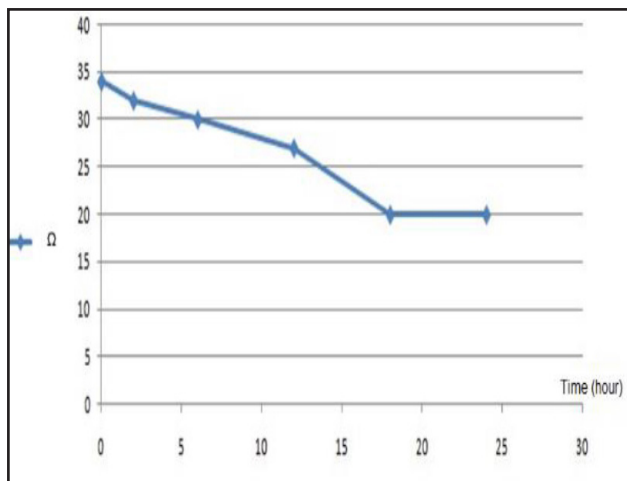
شکل ۲۲ - منحنی پلاریزاسیون نمونه کوپریت E در سسکوپی کربنات سدیم ۵٪ - الکترولیت دوم (نگارندگان)

جدول ۵ - پارامترهای تافل برای نمونه کوپریت E در سسکوپی کربنات سدیم ۵٪ - الکترولیت دوم (نگارندگان)

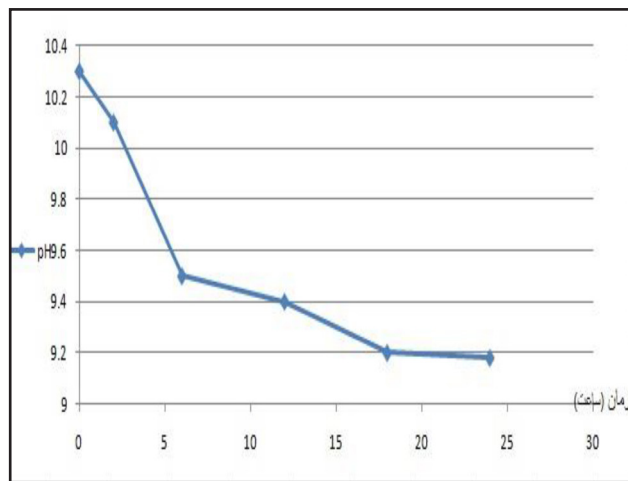
زمان (ساعت)	Area (cm ²)	ρ_{Cu} (g/cm ³)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	i_{corr} (μA)	E_{corr} (V)	β_c (v/decade)	β_a (v/decade)	R_p (ohm)	C.R (mpy)
شروع	۳/۲۹	۳/۹۳	۰/۴۱۰	۱/۳۵۲	-۰/۳۰۱	۰/۰۱۴	۰/۰۱۲	۲۱۵۷	۰/۰۱۳۴
۲ ساعت	۳/۲۹	۳/۹۳	۰/۲۷۳	۰/۸۹۸	-۰/۲۹۳	۰/۰۱۲	۰/۰۱۲	۳۱۴۲	۰/۰۰۸۹
۶ ساعت	۳/۲۹	۳/۹۳	۰/۲۳۴	۰/۷۷۲	-۰/۲۷۲	۰/۰۱۲	۰/۰۱۳	۳۱۴۲	۰/۰۰۷۷
۱۲ ساعت	۳/۲۹	۳/۹۳	۰/۲۲۶	۰/۷۴۶	-۰/۲۶۱	۰/۰۱۱	۰/۰۱۳	۳۵۴۲	۰/۰۰۷۴
۱۸ ساعت	۳/۲۹	۳/۹۳	۰/۱۰۵	۰/۳۴۸۰	-۰/۱۸۳	۰/۰۱۰	۰/۰۱۴	۹۲۲۶	۰/۰۰۳۴
۲۴ ساعت	۳/۲۹	۳/۹۳	۰/۱۰۴	۰/۳۴۵	-۰/۱۸۳	۰/۰۱۰	۰/۰۱۵	۲۱۵۰	۰/۰۰۳۴

کاربرد این روش در حین عملیات درمانی بر روی اشیای مورد مطالعه را می توان به صورت زیر جمع بندی و نتیجه گیری کرد: بررسی رفتار نمونه های پاتین مالاکیته که چگالی کمتری (pcu) دارند، نشان می دهد، با افزایش E_{corr} غلظت یون کلرید افزایش می یابد و هرچه این افزایش بیش تر باشد، غلظت هم افزایش می یابد تا جایی که مقدار یون کلرید و E_{corr} ثابت می ماند. pH و مقاومت هم با افزایش E_{corr} با همان سرعت کاهش می یابند و با ثابت شدن E_{corr} این دو پارامتر هم با سرعت ناچیزی تغییر می کنند و یا تقریباً ثابت می مانند. چون نمونه دارای کلرید زیادی نیست، بازه زمانی کمتری برای کلرزدایی نیاز است و بدون این که محلول الکترولیت از یون کلرید اشباع شود، کلرزدایی به پایان می رسد. نتایج بررسی

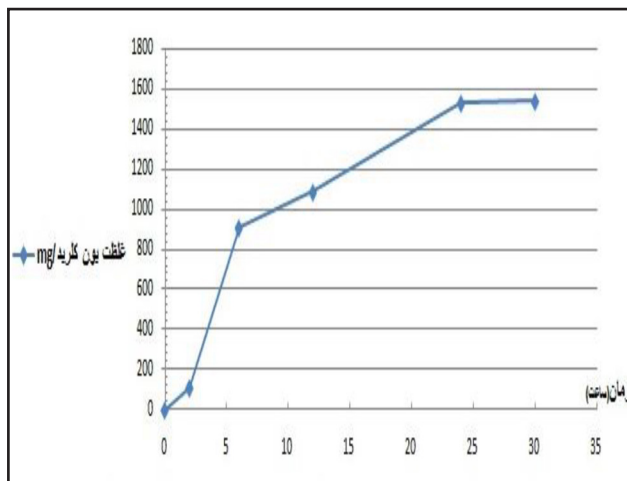
می یابد و این افزایش با سرعت یکنواختی تا ۱۲ ساعت بعد ادامه دارد. ۱۸ ساعت بعد افزایش E_{corr} با شیب زیادی صورت می گیرد و در ۲۴ ساعت این مقدار ثابت باقی می ماند. با توجه به شکل (۲۵) مقاومت در ساعت دوم با سرعت آهسته کاهش می یابد و این کاهش تا ۱۲ ساعت بعد به طور یکنواخت ادامه دارد. ۱۸ ساعت بعد، این مقدار با شیب خیلی زیاد کاهش می یابد و در ۲۴ ساعت این مقدار ثابت می ماند. با توجه به شکل (۲۶) غلظت یون کلرید در ساعت دوم افزایش می یابد. در ساعت ششم این مقدار خیلی بیش تر می شود و در ۱۸ ساعت بعد این مقدار دو برابر می شود. ۲۴ ساعت بعد این مقدار ثابت باقی می ماند. به طور کلی نتایج حاصل از آزمون های پلاریزاسیون تافل و نحوه



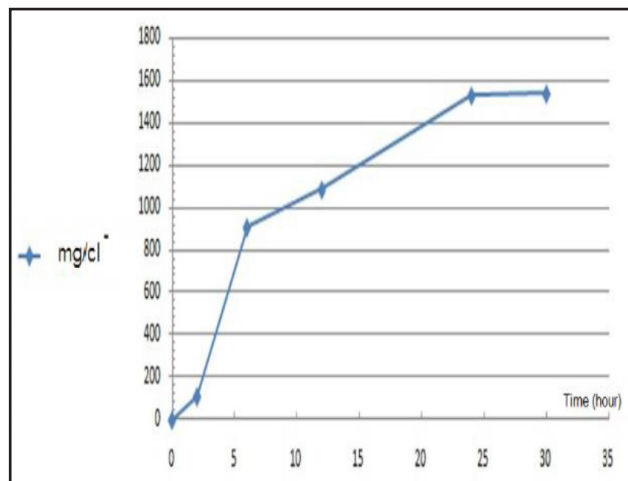
شکل ۲۴ - نمودار تغییرات E_{corr} در بازه زمانی برای نمونه کوپریت E درسکویی کربنات سدیم ۵٪ - الکترولیت دوم (نگارندگان)



شکل ۲۳ - نمودار تغییرات pH در بازه زمانی برای نمونه کوپریت E درسکویی کربنات سدیم ۵٪ - الکترولیت دوم (نگارندگان)



شکل ۲۶ - نمودار تغییرات غلظت یون کلرید در بازه زمانی برای نمونه کوپریت E درسکویی کربنات سدیم ۵٪ - الکترولیت دوم (نگارندگان)



شکل ۲۵ - نمودار تغییرات مقاومت در بازه زمانی برای نمونه کوپریت E درسکویی کربنات سدیم ۵٪ - الکترولیت دوم (نگارندگان)

نمونه مالاکیتی که چگالی بالاتری داشته و مغز فلزی آن بیشتر است به هنگام کاربرد الکترولیت اول نشان می‌دهد در ساعت دوم با افزایش E_{corr} ، pH، مقاومت و غلظت یون کلرید، تغییری نیافته اند. در ساعت ششم با ادامه افزایش E_{corr} ، pH و مقاومت مقدار ناچیزی کاهش می‌یابد و غلظت یون کلرید مقداری افزایش می‌یابد و نشان دهنده آن است که کلرزدایی در این زمان شروع شده است. در ۱۸ ساعت بعد شیب افزایش E_{corr} بیش‌تر می‌شود در نتیجه pH و مقاومت با سرعت بیش‌تری کاهش می‌یابد و مقدار غلظت یون کلرید بیش‌تر شده است. در ۳۰ ساعت بعد E_{corr} ، افزایش شدیدی پیدا می‌کند که در این صورت غلظت یون کلرید هم شدیداً افزایش یافته و مقاومت و pH با سرعت زیاد کاهش می‌یابد. در ۳۶ ساعت بعد با کاهش ناگهانی E_{corr} ، غلظت یون کلرید به طور ناچیزی کاهش می‌یابد و تا ۴۲ ساعت بعد تقریباً ثابت می‌ماند. مقاومت و pH هم کاهش بسیار کمی پیدا می‌کنند. علت این رفتار؛ با افزایش غلظت یون کلرید در ۳۰ ساعت بعد، محلول از کلرید اشباع می‌شود و E_{corr} به سمت مقادیر منفی می‌رود و سرعت خوردگی افزایش می‌یابد که غلظت یون کلرید در این ساعت تقریباً ثابت است و کلرزدایی انجام نمی‌شود. بنابراین باید محلول الکترولیت را تعویض کرد. با افزایش زمان غوطه وری نشست مجدد نمک‌های مس بر روی اشیاء در محلول سسکوپی کربنات سدیم اتفاق می‌افتد و باعث تغییرات در محصولات خوردگی مس می‌شود و انحلال محصولات خوردگی و نشست مجدد نمک‌های مس به صورت کریستال‌های نمک کربنات مس سدیم هیدراته در شکاف‌های شی وجود دارد. این واکنش، لایه محصولات خوردگی را تغییر می‌دهد [۱۰]. بنابراین باید محلول عوض شده تا از نشست زیاد این نمک‌ها جلوگیری نمود و نتایج حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون در تعویض محلول درمانی (الکترولیت دوم) در همین نمونه نشان می‌دهد، در دو ساعت اول با افزایش E_{corr} مقداری کلرید از نمونه وارد محلول می‌شود و pH و مقاومت هم ناچیز افزایش پیدا می‌کنند. با افزایش آهسته E_{corr} ، pH و مقاومت هم با همین سرعت افزایش می‌یابد ولی غلظت یون کلرید با سرعت بیش‌تری افزایش پیدا می‌کند. در ۱۲ ساعت بعد با افزایش زیاد E_{corr} غلظت یون کلرید هم سه برابر می‌شود و pH و مقاومت هم افزایش بیش‌تری پیدا می‌کنند. در ۱۸ ساعت بعد همچنان غلظت یون کلرید بیش‌تر می‌شود. و در ۲۴ ساعت بعد با ثابت ماندن E_{corr} غلظت یون کلرید هم ثابت می‌ماند. pH و مقاومت هم تغییر بسیار ناچیزی پیدا می‌کنند. اگر اندازه‌گیری

پتانسیل خوردگی بر اساس زمان تغییر نکند در این حالت ترکیب شیمیایی سطح شیء ثابت خواهد ماند [۶] بنابراین باید درمان با سسکوپی کربنات سدیم را در این وضعیت متوقف کرد. نتایج حاصل از بررسی منحنی پلاریزاسیون نمونه کوپرتی (I) به هنگام کاربرد محلول درمانی اول (الکترولیت اول) در ساعت دوم با افزایش E_{corr} مقدار ناچیزی pH و مقاومت کاهش می‌یابد و مقداری هم کلرید وارد محلول می‌شود و نشان دهنده این است که با شروع افزایش E_{corr} ، کلرزدایی شروع می‌شود. در ساعت ششم E_{corr} افزایش زیادی دارد. بنابراین غلظت یون کلرید سه برابر می‌شود. pH و مقاومت هم با شیب زیادی کاهش می‌یابد. در ۱۸ ساعت بعد با کاهش E_{corr} ، غلظت یون کلرید بسیار کم افزایش می‌یابد و pH مقاومت هم به طور ناچیزی کاهش یافته و این تغییرات تا ۲۴ ساعت بعد تقریباً ثابت هستند و یا تغییرات بسیار ناچیزی دارند. دلیل تغییرات کم در این پارامترها در زمانی که E_{corr} کاهش می‌یابد این است که محلول الکترولیت از کلرید اشباع شده است و در صورت وجود نمونه در این محلول باعث خوردگی نمونه می‌شود و مقدار سرعت خوردگی در این ساعت مؤید این مطلب می‌باشد. بنابراین باید الکترولیت را تعویض کرد. نتایج حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون در تعویض محلول درمانی (الکترولیت دوم) در همین نمونه نشان می‌دهد، در ساعت دوم با افزایش E_{corr} ، pH، به مقدار ناچیزی افزایش می‌یابد. مقاومت و pH هم با سرعت پائینی کاهش می‌یابد. در ساعت ششم با ادامه روند افزایش E_{corr} و تغییرات سه پارامتر دیگر با سرعت بیش‌تر ادامه دارد. ۱۸ ساعت بعد با افزایش شدید E_{corr} ، pH، با سرعت بیش‌تری کاهش می‌یابد و غلظت یون کلرید هم بسیار زیاد است. ولی در ۲۴ ساعت بعد با ثابت ماندن E_{corr} ، غلظت یون کلرید هم تقریباً ثابت می‌ماند. در پایان می‌توان گفت نظر به اینکه محلول سسکوپی کربنات سدیم حدود ۱۰ است. در این سطح قلیایی، کلرید مس (I) ناپایدار بوده و به کوپریت تغییر می‌یابد. اسید هیدروکلریک آزاد شده از طریق کربنات خنثی می‌شود و کلرید سدیم را شکل می‌دهد بنابراین با ادامه روند درمان با سسکوپی کربنات سدیم، کلر از شی خارج و وارد محلول می‌شود و در طول زمان pH کاهش می‌یابد. تغییر پتانسیل خوردگی می‌تواند حاکی از تغییر شکل لایه پاتین اولیه یا رشد خوردگی فعال باشد تغییرات احتمالی برای این رفتارها، بر طبق ماهیت لایه خوردگی متفاوت است. همچنین با نظارت و کنترل E_{corr} می‌توان پیشنهادهایی برای سرعت بخشیدن به تثبیت‌سازی به همراه بازبینی میزان کلرید استخراج شده ارائه داد.

نتیجه گیری

نتایج حاصل از کاربرد روش های الکتروشیمیایی در درمان نمونه های تاریخی به کمک سسکویی کربنات سدیم ۵٪ را می توان به شرح زیر خلاصه نمود:

- ۱- برای نظارت بهتر بر مراحل درمان بایستی همزمان با به دست آوردن E_{corr} ، pH، غلظت یون کلرید و مقاومت محلول اندازه گیری شود.
- ۲- با شروع کلرزدایی، E_{corr} افزایش می یابد و سرعت افزایش کلرزدایی بستگی به نمونه دارد. چون تفاوت وسیعی بین محتوای کلرید به دلیل شرایط محیطی در نمونه ها وجود دارد. همچنین لایه های خوردگی در هر نمونه متفاوت می باشد، بنابراین در بعضی از نمونه که کلر بر روی لایه های سطحی باشد سریع تر استخراج می شود و در نمونه هایی که یون کلرید در مغز نمونه ها نفوذ کرده باشد با سرعت پایین تری صورت می گیرد.
- ۳- هرچه سرعت استخراج یون کلرید بیش تر باشد، تغییرات E_{corr} شیب بیش تری دارد ولی اگر با سرعت آهسته ای کلر از شی خارج شود E_{corr} هم با سرعت پایینی افزایش می یابد. علت افزایش E_{corr} ، به خاطر وجود یون کلرید است که وارد محلول می شود و پلاریزاسیون آندی اتفاق می افتد و هر چه پتانسیل خوردگی مثبت تر شود یعنی کلرید بیش تری وارد محلول شده است و باعث خوردگی می شود. بنابراین تعیین زمان مناسب جهت تعویض محلول با اندازه گیری E_{corr} میسر است.
- ۴- در زمانی که محلول الکترولیت از یون کلرید اشباع می شود، پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر منفی می رود و این نشان می دهد که کلرزدایی صورت نمی گیرد و رفتار نمونه در محلول تغییر کرده است و اتفاقاتی بر روی نمونه صورت می گیرد. بنابراین نمونه را باید در یک الکترولیت جدید قرار داد، تا کلر زدایی با دقت بیشتری انجام شود. در الکترولیت جدید تغییرات E_{corr} با سرعت بیش تری صورت می گیرد که مقدار E_{corr} مؤید این مطلب می باشد. کلرزدایی تا جایی ادامه پیدا می کند که E_{corr} ثابت می ماند و مقدار غلظت یون کلرید هم در این زمان تقریباً ثابت است. بنابراین اگر E_{corr} به عنوان تابعی از زمان تغییر نکند در این حالت ترکیب شیمیایی سطح شی ثابت شده است.
- ۵- اگر نمونه در مدت زمان زیادی در محلول باقی بماند و محلول از کلرید اشباع شود به دلیل آن که نمک های مس مجدداً بر روی نمونه رسوب می کنند و این تغییرات باعث تغییر اطلاعات موجود در شی می شود بنابراین باید درمان با این روش با احتیاط و کنترل صورت گیرد. اندازه گیری E_{corr} می تواند از ایجاد این تغییرات احتمالی جلوگیری کند.

مراجع

- [1] R.M. Organ ,The Examination and Treatment of Bronze, " Studies in Conservation Vol 4 No. 6, 1961,Pp 128-129.
- [2] M.Uminski, and V. Guidetti,. The Removal of Chloride Ions from Artificially Corroded Bronze Plates, "Studies in Conservation Vol 4 No.40,1995,Pp 274-278.
- [3] E. Rocca, F. Mirambet, The electrochemical techniques for the diagnosis and of metallic artefacts, "Journal of Solid State Electrochemistry", Vol 14 ,2010, Pp 415-423.
- [4] D. A Scott, Bronze Disease: a review of some chemical problems and the of role relative humidity, " JAIC Vol 2 No. 29, 1990, Pp 193 206.
- [5] A Adriaens, M Dowsett, G Jones, K Leyssens ,An in-situ X-ray absorption spectroelectrochemistry study of the response of artificial chloride corrosion layers on copper to remedial treatment, " Journal of Analytical Atomic Spectrometry Vol.24, 2009 , Pp 62-68.
- [6] DL Hamilton,Archaeological Metal Artifact Reduction/Cleaning by Electrolysis, <http://knowledge.electrochem.org>Texas A&M University, College Station , 2011.(Access date29/02/2016).
- [7] L.Karen , A.Adriaens, and C. Degriigny. Electrochemical Monitoring of the Storage or Stabilization of Archaeological Copper Based Artefacts in Sodium Sesquicarbonate Solutions. Proc. Conf. ICOM-CC 14th Triennial meeting, 2005, Pp 301-309.

- [8] A.M .Pollard , R. G. Thomas, and P. A. WilliamsSource, Mineralogical Changes Arising from the Use of Aqueous Sodium Carbonate Solutions for the Treatment of Archaeological Copper Objects. " Studies in Conservation Vol 3 No. 35,1990, Pp 148-152.
- [9] W.A ,Oddy and M. J. Hughes, The Stabilization of 'Active' Bronze and Iron Antiquities by the Use of Sodium, "Studies in Conservation Vol 3 No. 15,1970, Pp 183-189.
- [10] C. V,Horie, and J. A. Vint , Chalconatronite: A By-Product of Conservation, " Studies in Conservation, Vol.4 No. 27, Pp 185-186.
- [11] S Reguer, D Neff, C Remazeilles, 2007 Desalinisation of iron archaeological artefacts: understanding of chlorine removal mechanisms of the corrosion layers supported by characterisation techniques, "Metal "07: Interim.
- [12] V Costa, K Leyssens, A Adriaens, N Richard , "Electrochemistry reveals archaeological materials. Journal of Solid State, 2010 – Springer.
- [13] João Carlos Coelho¹, Maria de Deus Carvalho, Inês Elias da Fonseca, An Electichemical and Spectroscopic Study an iron Cannonball recovered from a Shipwreck of the 18th spectroscopic study of an iron cannon ball recovered from a shipwreck of the 18th century at the south of portugal (lagos, algarve) Master in ChemistryDissertation2010.
- [14] j. Crawford, m. Dowsett and a. Adriaens, development of a portable environmental & electrochemical cell for materials research & its application to the long-term investigations of corrosion & stabilisation of marine/maritime heritage metals
- [15] A. Domenech-Carbo 2010, Voltammetric methods applied to identification, speciation, and quantification of analytes from works of art: an overview, "Journal of Solid State Electrochemistry, 2010 – Springer
- [16] A. Doménech, MT Doménech□Carbó, T Pasies, Application of modified Tafel analysis to the identification of corrosion products on archaeological metals using voltammetry of microparticles, "Wiley Online Library, 2011 Wiley.
- [17] A. Doménech-Carbó Electrochemistry for conservation science,A - 2010 – Springer.
- [18] A .Domenech-Carbo, Electrochemistry and authentication of archaeological lead using voltammetry of microparticles: application to the Tossal De Sant Miquel Iberian Plate, "Wiley Online Library, 2011 Wiley.
- [19] N. Montoya, J Piquero-Cilla, C De Vito..., Archaeometric analysis of Roman bronze coins from the Magna Mater temple using solid-state voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy "Analytica chimica ..., 2017 – Elsevier.
- [20] D. Šatović, Sanja Martinez and Bobrowski. A, Electrochemical Characterization and identification of Corrosion Layer Products on Bronze Artefacts Using a voltammetry of Micro Particles , "Electrochemistry in Historical and ..., 2010 - bib.irb.hr.