



برگزیده مقالات اولین و دومین همایش ملی

کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی

به کوشش: مهدی رازانی و بهرام آجورلو

۱۳۹۱-۱۳۹۲

برگزیده‌ی مقالات اولین و دومین همایش ملی
کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و
مرمت میراث فرهنگی

دانشگاه هنر اسلامی تبریز
(۲۵ و ۲۶ اردیبهشت ۱۳۹۲-۱۳۹۱)

به کوشش
مهدی رازانی و بهرام آجورلو



دانشگاه هنر اسلامی تبریز

۱۳۹۳

سرشناسه	: همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی (نخستین: ۱۳۹۱: تبریز)
عنوان و نام پدیدآور	: برگزیده‌ی مقالات اولین و دومین همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی.../ به کوشش مهدی رازانی، بهرام آجورلو.
مشخصات نشر	: تبریز: دانشگاه هنر اسلامی تبریز، ۱۳۹۳.
مشخصات ظاهری	: ۴۱۵ ص: مصور (رنگی)، جدول، نمودار: ۲۲×۲۹ س.م.
شابک	: 978-600-93946-8-5
وضعیت فهرست نویسی	: فیپا
موضوع	: باستان‌سنجی -- ایران -- کنگره‌ها
موضوع	: آثار فرهنگی -- ایران -- نگهداری و مرمت -- کنگره‌ها
شناسه افزوده	: آجورلو، بهرام، ۱۳۵۴ - گردآورنده
شناسه افزوده	: رازانی، مهدی، ۱۳۶۳ - گردآورنده
شناسه افزوده	: همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی (دومین: ۱۳۹۲: تبریز)
رده بندی کنگره	: ۸۱۳۹۳۵/۷۵/۷CC
رده بندی دیویی	: ۹۳۰/۱۰۲۸
شماره کتابشناسی ملی	: ۳۷۵۶۵۵۲



برگزیده‌ی مقالات اولین و دومین همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی
در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی دانشگاه هنر اسلامی تبریز
۱۳۹۱-۱۳۹۲

مهدی رازانی و بهرام آجورلو (به ویرایش)

ناشر: دانشگاه هنر اسلامی تبریز، نشر الکترونیک
نوبت چاپ اول: ۱۳۹۳
تعداد صفحه و قطع: - وزیری

امور فنی و نظارت بر آماده سازی: مؤسسه فرهنگی میراث مهر آفرین
(با همکاری: سحر احمد خان بیگی، نگار کاظمی پور و سمیرا جعفری)

تبریز، خیابان آزادی، میدان حکیم نظامی، صندوق پستی، ۴۵۶۷-۵۱۳۸
کد پستی: ۵۱۶۴۷۳۶۹۳۱؛ تلفن: ۰۴۱)۳۵۴۱۹۹۷۰
research@tabriziau.ac.ir

فهرست مندرجات

پیشگفتار

بیانیه‌ی تبریز

بخش اول: برگزیده‌ی مقالات باستان‌سنجی

- ۱-۱۶ نشر القائی اشعه‌ی ایکس القائی پروتن (PIXE)
روشی غیرتخریبی برای تجزیه و تحلیل مواد در باستان‌سنجی
مسعود باقرزاده کثیری
- ۱۷-۳۵ منشاء یابی اُبسیدین‌های یافته‌شده از کاوش تپه بوینو خدا آفرین آذربایجان
به‌روش PIXE
سمیه نوری، کمال‌الدین نیکنامی، بهرام آجورلو، محمد علیزاده سولا
- ۳۷-۵۷ فرآیند گذار از عصر مفرغ به عصر آهن بر اساس مطالعات آزمایشگاهی
سفال‌های تپه سگزآباد دشت قزوین
حسن طلایی، احمد علی یاری
- ۵۹-۸۷ تحلیل داده‌های سنجش از راه دور (ژئوماتیک) در بررسی‌های
آرکئومتالورژی معادن باستانی محدوده‌ی جیان و فریادان در استان فارس
سید محمد امین امامی، بامشاد یغمایی
- ۸۹-۱۰۵ مطالعات اولیه زمین‌باستان‌شناسی بر روی مواد و مصالح خاکی
(موضوع موردی: بررسی مواد و مصالح به کار رفته در کهن‌دژ و ارگ تاریخی توس)
معین اسلامی
- ۱۰۷-۱۳۲ جعل و تقلب در آثار باستانی و هنرهای تجسمی
(مفاهیم، گونه‌شناسی، سرنوشت قانونی و روش‌های بررسی)
مهدی رازانی، بهناز نصیرزاده
- ۱۳۳-۱۴۹ گاه‌شناسی درختی و اصول آن در مطالعه‌ی آثار تاریخی
محسن محمدی آچالویی، محمد معین دلداز

بخش دوم برگزیده‌ی مقالات حفاظت و مرمت میراث فرهنگی

- ۱۶۴-۱۵۱ مروری بر کاربرد روش‌های الکتروشیمیایی در حفاظت و مرمت آثار تاریخی فلزی
حمیدرضا بخشنده فرد
- ۱۹۸-۱۶۵ مروری بر روش‌های آنالیز بست در نقاشی
امیر حسین کریمی، غلامرضا وطنخواه
- ۲۲۹-۲۰۹ ردیابی فناوری ساخت در ریزساختارهای آثار فلزی تاریخی
محمد مرتضوی
- ۲۴۸-۲۳۱ بررسی و امکان‌سنجی استفاده از عسل میمند فارس به‌عنوان بازدارنده‌ی طبیعی خوردگی در حفاظت اشیاء برنزی تاریخی
وحید پورزرقان
- ۲۶۷-۲۴۹ لزوم به کارگیری مطالعات مکانیسم تخریب در معماری صخره‌کند روستای کندوان
مهدی رازانی، سیدمحمد امین امامی، علیرضا باغبانان، خوزه دلگادو رودریگوئز
- ۲۸۴-۲۶۹ ارزیابی روش‌های استحکام‌بخشی جهت بهبود مشخصات مقاومتی سنگ‌های آهکی لوماشل
احسان محمدی، علیرضا باغبانان، فرشاد رضانی‌فر، حمید هاشم‌الحسینی، مهدی رازانی
- ۳۰۷-۲۸۵ نقدی بر روش‌های حفاظت و مرمت تزئینات در مسجد مظفریه تبریز
سعید مهریار، مهدی رازانی
- ۳۳۳-۳۰۹ مطالعه و بررسی فنی لایه‌های دیوارنگاره‌ی سقف گنبد بقعه‌ی سیدرکن الدین یزد
یاسر حمزوی، رسول وطن‌دوست
- ۳۵۹-۳۳۵ مطالعات فن و آسیب‌شناسی یک نمونه تاپستری از مجموعه‌ی تاپستری‌های کاخ موزه‌ی نیاوران
مینا ناظر، محمد مرتضایی
- ۳۷۶-۳۶۱ مروری بر فنون و روش‌های طلاکاری آثار فلزی تاریخی
محمد مرتضوی، محمدعلی گل‌عذار، احمد صالحی کاخکی

مروری بر کاربرد روش‌های الکتروشیمیایی در حفاظت و مرمت آثار تاریخی فلزی

حمیدرضا بخشنده فرد

استادیار دانشگاه هنر اصفهان
(مکاتبات: Hr.bakhshan@au.ac.ir)

چکیده

علم 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 اشیای تاریخی دارند. به طور اجمالی حوزه کاربرد روش‌های الکتروشیمیایی در حفاظت و مرمت را می‌توان به شناسایی و بررسی مواد متشکله موجود در اثر تاریخی، روش‌های مرمت، پاکسازی و در نهایت بررسی شرایط محیطی در محل نمایش موزه‌ها و انبارهای نگهداری اشیاء تاریخی تقسیم‌بندی نمود.

شناسایی و بررسی مواد متشکله: شناسایی اجزای متشکله در آثار هنری و باستان‌شناسی یک امر مهم در بررسی‌های علمی است. برخی از این اشیاء ترکیبی هستند، همچنین برخی اشیاء غیر همگن و برخی همانند مواد تدارکاتی، رنگ و رنگدانه همگن‌اند و بعضاً با مقادیر متناهی از مواد دیگر همراهند. احتمال آن‌که با روش‌های الکتروشیمیایی بتوان بدون آسیب‌رسانی به آثار، امر شناسایی آن‌ها را انجام داد، وجود دارد؛ با این حال این مهم، نیازمند انجام بررسی‌های بیشتری است.

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 به هر حال در کاربرد این روش، نسبت به وضعیت اثر اولویت درمان ممکن است به سمت استحکام بخشی، 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 پرهزینه بودن مشکل است. زیرا نمی‌توان با روش‌های متداول به آسانی میزان آسیب رسانی آن‌ها را بر آثار تاریخی تعیین نمود. زیرا اثرات هم‌افزایی این ترکیبات در مخلوط شدن با یکدیگر و اثرات سطحی آن‌ها بر اشیاء تاریخی را نمی‌توان به طور صحیح محاسبه کرد. سوال مطرح شده این است، آیا می‌توان به کمک روش‌های الکتروشیمی به عنوان یک ابزار سنجش برای بررسی شرایط موزه‌ای استفاده کرد.

در این مقاله به طور کلی نقش و اهمیت، نقاط ضعف و قدرت روش‌های الکتروشیمیایی در موارد مذکور در حوزه حفاظت و مرمت اشیاء تاریخی پرداخته می‌شود. هدف از این مقاله رویکردی جدید به کاربرد شیوه‌های الکتروشیمیایی و مزایا و معایب آن در مرمت و حفاظت فلزات تاریخی است.

کلمات کلیدی: حفاظت، مرمت، الکتروشیمیایی، اشیاء تاریخی

فلزی، خوردگی

۱- مقدمه

یکی از مهم‌ترین مسائلی که همواره مرمتگران آثار تاریخی فلزی با آن مواجه هستند، خوردگی این گونه آثار است که نتیجه فعل و انفعال شیئی تاریخی با محیط قرارگیری آن است. از دهه ۷۰ میلادی 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 کلریدی از میان لایه‌های خوردگی اشیاء زیر خاکی و اشیاء به دست آمده از محیط‌های دریایی استفاده می‌شود.

(Bertholon, Blengino & Lacoudre 1995; North 1987; MacLeod, Pennec & Robbiola 1995).

این روش احیاء الکتروشیمیایی تا کنون نتایج موفقیت‌آمیزی برای درمان اشیاء سربی پوشیده شده با ترکیبات کربناتی و اکسید سرب داشته است

(Degrigny & Le Gall 1999; Rocca, Mirambet & Steinmetz 2004). بر اساس

بررسی‌های به دست آمده از سال ۱۹۸۰ میلادی به بعد، از روش‌های الکتروشیمیایی نیز به منظور 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).

۲- کاربرد روش‌های الکتروشیمیایی در حفاظت و مرمت

امروزه به لحاظ شرایط کنترل نشده در نگهداری اشیاء موزه‌ای، توجه و علاقه به این گونه 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 تقسیم بندی به صورت 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 ؛

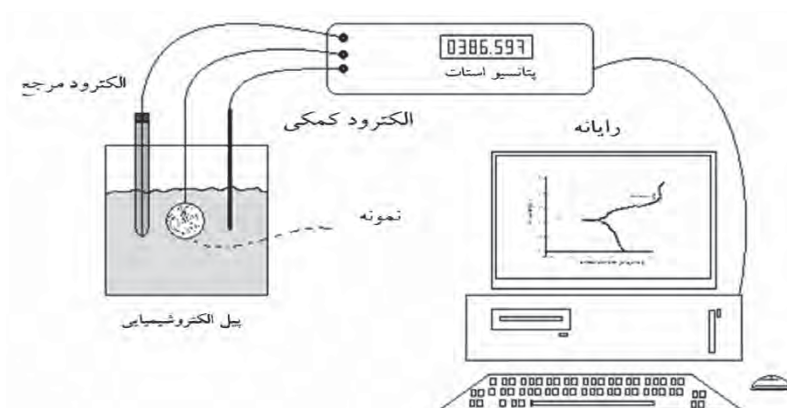
(۳) بررسی شرایط محیط‌های موزه‌ای و محل‌های نگهداری اشیاء تاریخی به کمک روش‌های الکتروشیمی ؛

۲-۱- استفاده از روش‌های الکتروشیمی ساکن برای واکنش‌پذیری لایه‌های خوردگی در اشیاء

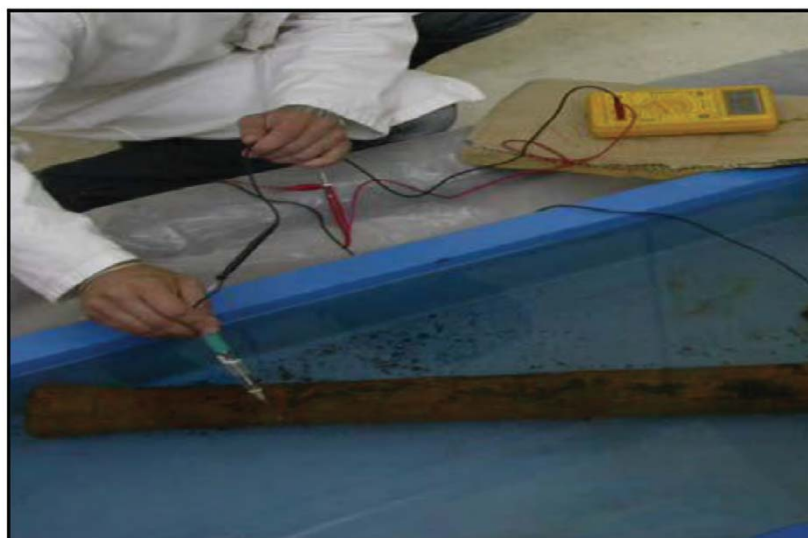
اندازه‌گیری‌های E_{corr} در حین نگهداری و تثبیت اشیاء در محلول‌های رقیق KOH و NaOH برای نظارت بر تثبیت و درمان اشیاء آهنی از طریق آنالیز منظم کلر خارج شده بسیار حائز اهمیت است. در واقع رویکرد اخیر می‌تواند به ما کمک کند، در چه زمانی خلاف کلریدها کاهش یافته و محلول بایست عوض شود. اندازه‌گیری‌های E_{corr} بستگی به رفتار سطح اشیاء دارد. پتانسیل خوردگی اطلاعاتی در مورد ضخامت لایه خوردگی و امکان دسترسی به انواع کلریدها می‌دهد. این اطلاعات مبین صورت گرفتن یا نگرفتن پدیده روئین شدن در باقی‌مانده فلز است. البته اندازه‌گیری‌های E_{corr} نمی‌تواند به‌تنهایی جایگزین شیوه‌های نگهداری و تثبیت از طریق شناسایی کلریدهای خارج شده، باشد. 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 تحت تأثیر آنیون‌های هیدروکسیدها و کلریدهای خارج شده است. این گونه

(۱۴۴) همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی

دانسته‌ها می‌تواند در بهینه کردن شیوه مرمت به کار گرفته شود. در مرمت اشیاء آهنی تاریخی ابتدا توده‌های خاک و رسوبات از سطح اثر برداشته شده و سپس در محلول‌های ۱ درصد از NaOH یا KOH قرار داده می‌شود. شکل ۱ و تصویر ۱ نشان دهنده‌ی چگونگی قرائت پتانسیل خوردگی در طی مراحل کلرزدایی و مرمت است.



شکل ۱. شماتیک شیوه عملی برای کنترل الکتروشیمیایی یک نمونه تاریخی (منبع نگارنده)



تصویر ۱. نحوه‌ی قرائت پتانسیل خوردگی به کمک الکتروود مرجع در طی مراحل کلرزدایی (Degrigny, C, 2010)

۲-۲- کاربرد روش‌های الکتروشیمی در ارزیابی و تشخیص عملکرد مواد جدید برای مرمت اشیا

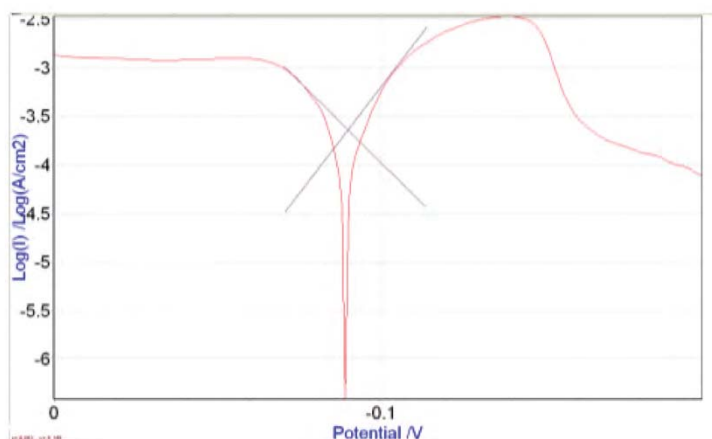
از دیگر جنبه‌های کاربردی روش‌های الکتروشیمیایی، استفاده از آزمون‌های پتانسیو دینامیک در ارزیابی بازدارنده‌های خوردگی است. به کمک دستگاه الکتروشیمی اطلاعاتی نظیر پتانسیل، سرعت خوردگی، ضریب شیب آندی و کاتدی، پتانسیل و دانسیته جریانی که در آن خوردگی به وقوع می‌پیوندد، به دست می‌آید. دستگاه مشتمل بر سه الکتروود (۱) الکتروود کاری (۲) الکتروود مرجع (۳) الکتروود کمکی است. روش اندازه‌گیری به این صورت است که جریان آندی یا کاتدی توسط الکتروود کار اعمال می‌شود و شدت جریان به وسیله آمپر متر اندازه‌گیری می‌شود. پتانسیل نمونه نیز نسبت به یک الکتروود مرجع مقایسه و به وسیله مدار پتانسیو متر تعیین می‌شود. سرعت تغییر پتانسیل بر حسب زمان نیز قابل تنظیم است. این روش پتانسیل، اعمال و جریان نام دارد و رسم نمودار به طور پیوسته انجام می‌شود. در این روش برای رسم نمودار ابتدا نمونه در مدت زمان مشخصی جهت به تعادل رسیدن در محیط قرار می‌گیرد. سپس E_{corr} به تعادل می‌رسد؛ سپس از E_{corr} با نرخ رویشی مشخصی پتانسیل اعمال می‌شود، از E_{corr} پتانسیل کاهش داده به مقدار مشخصی در پتانسیل کاتدی رسانده می‌شود، سپس با نرخ رویش مشخص در جهت دیگر پتانسیل اعمال گشته و در نهایت نمودارهای پلاریزاسیون رسم شد. از منحنی‌های تافل پارامترهای سینتیکی از قبیل دانسیته جریان خوردگی I_{corr} و پتانسیل خوردگی E_{corr} و شیب خط‌های تافلی (ba, bc) 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 2004:175)

$$IE(\%) = (1 - \frac{I_{corr}}{I_{0corr}}) \times 100$$

در این رابطه I_{corr} و I_{corr} به ترتیب دانسیته‌های 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

(۱۴۶) همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی

نوع بازدارنده (کاتدی ، آندی و مختلط) مفید است. تشخیص نوع بازدارنده از روی نتایج حاصل از رسم منحنی‌های تافل به صورت زیر به دست می‌آید (نمودار ۱).



نمودار ۱. انتخاب چهار نقطه روی منحنی شیب منحنی تافل برای محاسبه داده‌های مورد نظر (منبع نگارنده)

- در بازدارنده‌های کاتدی جریان شاخه‌های کاتدی در حضور بازدارنده نسبت به شاهد کاهش می‌یابد. در حالی که تغییر چندانی در جریان شاخه‌های آندی مشاهده نمی‌شود، همچنین پتانسیل خوردگی به طور قابل ملاحظه‌ای به سمت پتانسیل‌های منفی جابه‌جا می‌شود.

- در بازدارنده‌های آندی در حضور بازدارنده جریان شاخه‌های آندی نسبت به شاهد کاهش یافته در صورتی که جریان‌های کاتدی برای محلول شاهد و محلول‌های حاوی بازدارنده تقریباً یکسان است. ضمن آن که پتانسیل خوردگی محلول حاوی بازدارنده نسبت به پتانسیل محلول شاهد به سمت مقادیر مثبت جابه‌جا می‌شود.

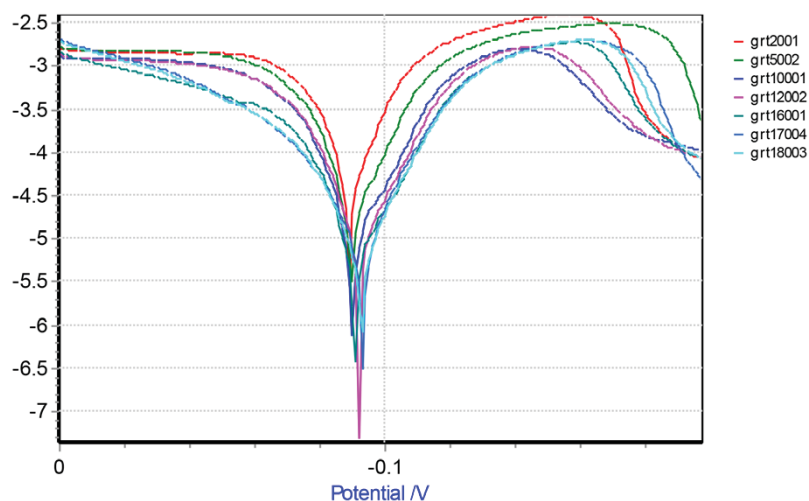
- در صورتی که جریان هر دو شاخه‌های کاتدی و آندی در حضور بازدارنده نسبت به محلول شاهد کاهش یابد و همچنین تغییر در پتانسیل خوردگی ناچیز باشد، بازدارنده از نوع مختلط است.

چهار حالت برای تغییرات در شیب خط‌های تافلی در حضور بازدارنده امکان پذیر است:
الف) شیب‌های تافلی (ba , bc) 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 bc مشاهده نمی‌شود، ولی مقدار ba تغییر می‌کند. این حالت به تغییر در مکانیسم فرآیند انحلال آندی مربوط است؛ در حالی که بازدارنده‌ی خوردگی ساز و کار واکنش آزاد شدن گاز هیدروژن را تغییر نمی‌دهد. (ج) با افزایش بازدارنده به محیط اسیدی مقدار ba تغییر نمی‌کند اما مقدار bc تغییر می‌یابد. این نتیجه به دلیل تأثیر بازدارنده بر روی سینتیک واکنش آزاد شدن گاز هیدروژن است در حالی که بازدارنده تغییری در مکانیسم انحلال آندی ایجاد نکرده است.

(د) شیب‌های خطوط تافلی (bc , ba) هر دو با افزایش بازدارنده تغییر می‌کند. این نتیجه بیانگر آن است که بازدارنده بر روی مکانیسم هر دو واکنش کاتدی و آندی تأثیر گذار است. برای مثال نمودار ۲ منحنی‌های به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون تافل برای مس در محلول ۰/۵ مولار سدیم کلرید را در غیاب و در حضور غلظت‌های ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰، ۱۶۰۰، ۱۷۰۰، ۱۸۰۰ ppm از بازدارنده‌ی مورد بررسی را نشان می‌دهد. مقادیر E_{corr} ، i_{corr} ، $c\beta$ ، $a\beta$ در تمام غلظت‌های مورد بحث و راندمان بازدارندگی محاسبه و در جدول ۱ نشان داده شده است.

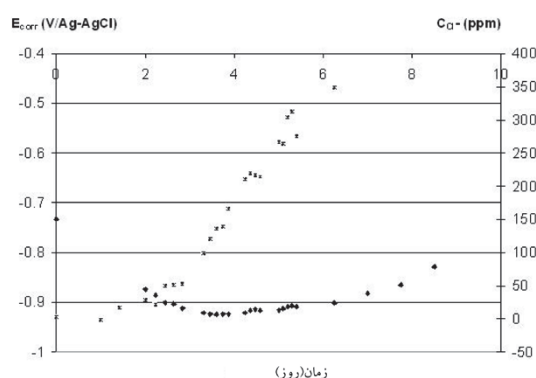


نمودار ۲. منحنی‌های به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون تافل برای مس در محلول ۰/۵ مولار سدیم کلرید در غیاب و در حضور غلظت‌های مختلف از یک بازدارنده (منبع نگارنده)

(۱۴۸) همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی

جدول ۱. پارامترهای خوردگی و راندمان بازدارنده برای مس در محلول سدیم کلرید ۰/۵ مولار در حضور غلظت‌های مختلف یک بازدارنده (منبع نگارنده)								
E %	C.R (mpy)	β_c (mV/decade)	β_a (mV/decade)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Rp (ohm)	SCE الکتروود -E _{corr} (V) پتانسیل خوردگی	غلظت بازدارنده ppm
راندمان بازدارنده ه	سرعت خوردگی	شیب تافل کاتدی	شیب تافل آندی	دانشسته جریان خوردگی	دانشسته جریان تبادلی			
۰/۰۰	۲۱۷/۴ ± ۴/۱	۰/۰۰۷۲۷	۰/۰۰۶۵	۱۵۷۸	۸۹۹/۴	۲۴/۱۷	۰/۰۹۱	۰
۲۵/۸	۱۶۱/۲ ± ۳/۹	۰/۰۰۸۹۴	۰/۰۰۱۰۷	۱۱۷	۶۶۶/۸	۳۲/۶۱	۰/۰۸۹	۱۰۰
۷۰/۵	۶۴/۸ ± ۳/۸	۰/۰۰۹۴۹	۰/۰۰۱۳۳	۴۷۰/۷	۳۶۸	۸۱/۰۲	۰/۰۹۰	۵۰۰
۸۴/۷	۳۳/۸ ± ۲/۵	۰/۰۰۱۳۱	۰/۰۰۱۶۱	۲۴۵/۳	۱۳۹	۱۵۵/۵۰	۰/۰۹۰	۱۰۰۰
۹۳/۰	۱۵/۳ ± ۲/۳	۰/۰۰۳۱۲	۰/۰۰۲۴۹	۱۱۰/۴	۶۲۹	۳۴۵/۴۰	۰/۰۹۳	۱۸۰۰

می‌توان از شیوه‌های الکتروشیمیایی به‌همراه سایر روش‌ها برای تعیین دقیق‌تر زمان درمان یک اثر تاریخی فلزی در استخلاف یون‌های مخرب استفاده نمود. از جمله این روش‌ها می‌توان استفاده هم‌زمان از pH متری، بررسی بصری، ثبت دیجیتالی به کمک منبع نوری LED، بررسی مراحل اکسیداسیون و احیاء و سایر روش‌ها را نام برد. برای مثال با استفاده هم‌زمان از روش pH متری و الکتروود مرجع در محلول درمانی می‌توان در اتخاذ تصمیم مناسب و درمان شیبی تاریخی در بهترین و کم خطرترین زمان ممکن بهره برد. نمودار ۳ یون‌های کلرید خارج شده در روش درمانی هیدروکسیدسدیم در مورد یک شیبی آهنی را نشان می‌دهد.



نمودار ۳. بررسی تغییرات میزان پتانسیل خوردگی و غلظت یون‌های کلرید خارج شده در روش درمانی کاربرد محلول ۱ % هیدروکسیدسدیم در زمان معین را نشان می‌دهد. (*), (◆) E_{corr} غلظت یون‌های کلرید. (Degrigny, C. 2010)

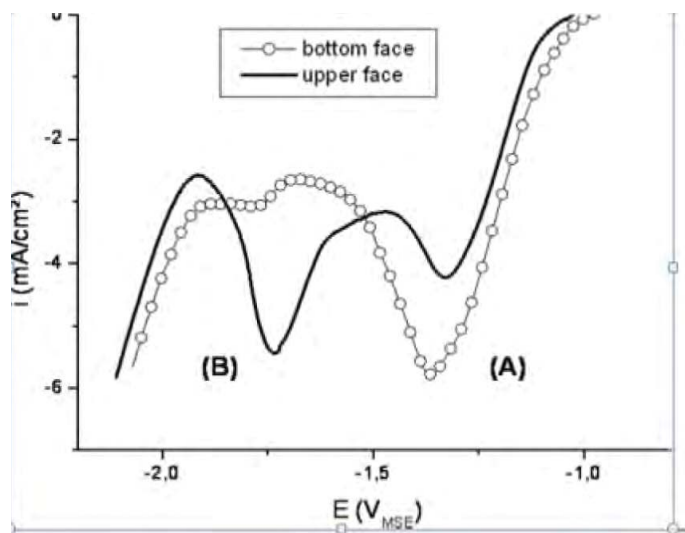
۲-۳- بررسی شرایط محیط‌های موزه‌ای و محل‌های نگهداری اشیاء تاریخی

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 قرار گیری اشیاء تاریخی در ویتترین‌های نمایش موزه‌ای روشی مناسب بوده و دیگر آلودگی‌ها به فضای ویتترین 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. به علاوه 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 سینرژیک و هم‌افزایی این ترکیبات در مخلوط شدن با یکدیگر و اثرات سطحی آن‌ها بر اشیاء تاریخی را نمی‌توان به‌درستی محاسبه کرد. به‌کمک 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 ویتترین‌های نمایش قرار داده شده و محصولات تشکیل شده بر سطح آن‌ها به کمک این روش ارزیابی می‌شود. به نظر 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 به خوبی پولیش شده تا به صورت یکنواخت در آید. برای آنکه برآورد دقیق‌تری از شرایط این کوپن‌ها به دست آید؛ آن‌ها را در یک قاب از جنس پلکسی گلاس تحت زاویه ۴۵ درجه قرار داده می‌شود. سپس قاب‌های پلکسی گلاس حاوی تعداد دو کوپن از هر جنس در اتاق‌های نمایش، مخزن و در داخل و خارج ویتترین‌های نمایش قرار داده می‌شود. برای این کار بررسی و ارزیابی دو طرف کوپن‌ها به‌طور مجزا انجام می‌شود در این شیوه

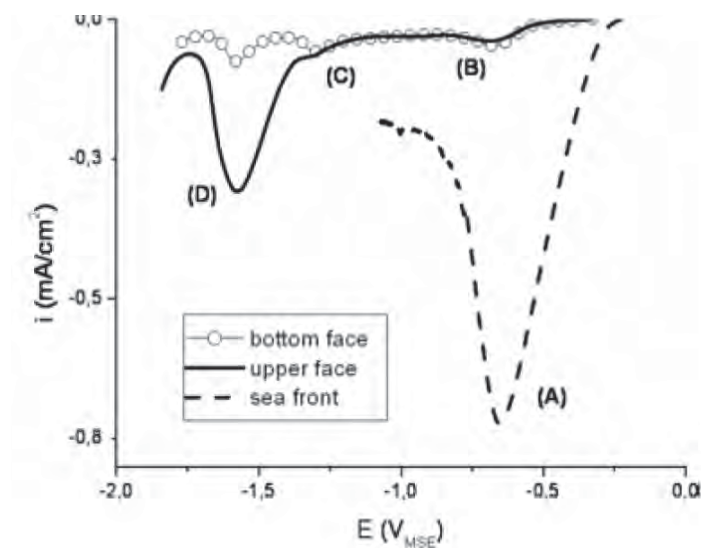
از سیم پلاتین به‌عنوان الکتروود کمکی، و از الکتروود سولفات جیوه به‌عنوان الکتروود مرجع استفاده می‌شود و از محلول‌های سیترات سدیم برای بررسی کوپن‌های نقره‌ای، استات سدیم برای کوپن‌های مسی و از سسکویی کرینات سدیم برای بررسی کوپن‌های سربی به‌عنوان محلول الکتروولیت استفاده می‌شود. در این ارزیابی از روش ارزیابی ولت‌متری رویشی خطی استفاده می‌شود و مقادیر از سمت منفی در حدود ۲- میلی ولت شروع می‌کنیم. تکدر سطح کوپن‌های مورد آزمایش به سختی با چشم غیر مسلح قابل رویت است، اما به‌آسانی 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 به دست 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 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 عبارتند از اکسید نقره، سولفید نقره و ترکیب سولفید مس و نقره. در چنین مواردی با مقایسه منحنی‌های ثبت شده در مورد هر دو طرف از کوپن‌ها به‌طور قابل ملاحظه‌ای می‌توان ترکیب سولفید مس و نقره را یافت که این موضوع احتمالاً مبین خوردگی انتخابی ناشی از ترسیب 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 رویت است. این پیک خصوصاً در کوپن‌هایی که در ویت‌ترین‌ها و گنج‌های چوبی قرار داشته است، به‌صورت بسیار پهن دیده می‌شود. آزمون‌های تکمیلی انجام شده نیز موید وجود غلظت بالای اسید استیک در چوب به‌کار رفته در این ویت‌ترین‌ها بوده و توضیحی بر واکنش آن بر سرب است. برآورد نرخ تکدر در طی زمان در معرض قرارگیری از نواحی زیر پیک‌های احیا انجام می‌شود.

مروری بر کاربرد روش‌های الکتروشیمیایی ... (۱۵۱)

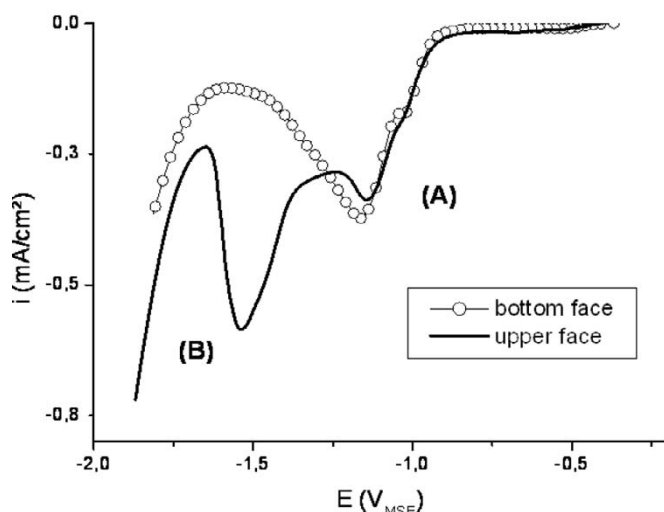


نمودار ۴. سمت راست بالا) یک نمونه از پیک ثبت شده از سطح

کوپن‌های سربی در ۰/۱ مو لار محلول سسکویی کربنات سدیم پس از قرارگیری در محیط.



نمودار ۵. سمت چپ بالا) یک نمونه از پیک ثبت شده از سطح کوپن‌های نقره خالص در محلول ۰/۱ مولار نیترات سدیم پس از قرارگیری در محیط.



نمودار ۶. سمت چپ پایین) یک نمونه از پیک ثبت شده از سطح کوپن‌های مسی در محلول ۰/۱ مولار استات سدیم پس از قرارگیری در محیط (Costa, V & M. Dubus. 2007)

میزان بار الکتریکی تحت‌تأثیر نسبتِ موادی است که در واکنش شرکت می‌کند. بعضاً در ویت‌های نمایش میزان قابل‌توجه‌ای اسیداستیک وجود دارد که در کوپن‌های سربی قابل رویت 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 آن‌ها است. در واقع می‌توان گفت دو طرف کوپن‌های قرار گرفته در درون ویت‌های نمایش از نظر واکنش‌پذیری و کدر شدن همانند آن‌هایی که در فضای اتاق قرار هستند، تفاوت چندانی ندارند. اما برعکس، به‌نظر می‌رسد سطح کوپن‌های مسی کمتر حساس بوده، ولی نرخ واکنش‌پذیری عمومی بالاتری دارند. سرب از کوپن‌های نقره‌ای و مسی 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 افزایش می‌یابد. 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 پرتو ایکس صحت آن را مورد تأیید قرار داد؛ اما در مورد کوپن‌های مسی و سربی حتی اگر پیک‌ها تیز و مشخص هم باشد، امکان تشخیص آن وجود ندارد.

۳- نتیجه گیری

در پرتوی تجربیات اخیر، این روش می‌تواند برای درمان اشیاء تاریخی فلزی راهی ایمن و اثر بخش باشد. همان‌طور که قبلاً ذکر شد از روش‌های پتانسیو دینامیک‌های الکتروشیمیایی می‌توان به تحقق بخشی مواردی که در ادامه آمده است، بهره جست.

(۱) مشخص کردن تغییرات سطحی به خصوص سطوح نازک ایجاد شده در مرمت‌های قبلی؛

(۲) ارزیابی رفتار (اندازه‌گیری مقاومت) بازدارنده‌های خوردگی و همچنین پوشش دهنده‌های 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 کپن‌های فلزی و استفاده از روش فنی الکتروشیمیایی وجود دارد. از آن جایی که فلزات بلافاصله پس از قرار گرفتن در محیط واکنش‌های خود را آغاز می‌کنند، بنابراین بررسی اثرات هم‌افزایی، حساسیت بالا و تعیین شرایط سطحی مناسب چه به صورت کیفی و چه کمی، 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 تجدید نظر قرار گیرد. به منظور 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 آسیب رسانی به اثر در مراحل درمان؛

ب) به‌منظور درک علمی مسأله 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 و ویژگی‌های این تکنیک‌ها؛

س) بررسی و تشخیص آسیب‌های وارده و استفاده از شیوه‌های آنالیز غیر تخریبی؛ زیرا امکان تغییرات در اشیاء به واسطه کاربرد روش‌های الکتروشیمیایی در آثار تاریخی فلزی وجود دارد، بنابراین صحت و ایمن بودن روش‌های مذکور بایست مورد نقد و ارزیابی قرار گیرد. امروزه می‌توان گفت به دلایل متعدد تقریباً هیچ یک از موزه‌ها و بخش‌های مرمت برای اجرای درمان‌های الکتروشیمیایی اشیاء از شیوه‌های کنترلی مانند پتانسیو دینامیک استفاده نمی‌کنند.

تشکر و قدردانی

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

منابع

Bertholon, R., Bell, B., Blengino, J.M & Lacoudre, N ,(1995) , METAL 95, Proceedings of the ICOM-CC Metal WG Interim Meeting ,Semur en Auxois, France.

Costa ,V & M. Dubus,(2007), "Impact of the environmental conditions on the conservation of metal artifacts": an evaluation using electrochemical techniques, Contributions to the conference in Copenhagen 19-23 MUSEUM MICROCLIMATES Contributions.

Degrigny , C,(2010) ," Use of electrochemical techniques for the conservation of metal artefacts: a review", Journal Solid State Electrochem 14:353–361DOI 10.1007/s10008-009-0896-0Received: 4 May 2009 / Revised: 20 June 2009 / Accepted: 25 June 2009 / Published online: 24 July # Springer-Verlag 2009.

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: Pearson C (ed) Conservation of marine archaeological objects. Butterworths,London.

Schweitzer, P. A,(2007)," Corrosion of Linings and Coatings: Cathodic and Inhibitor Protection and Corrosion Monitoring", CRC press, ISBN 084-9-382-475, Florida, USA.