جامعــة القاهــرة
كليــة الآثـــار
قســم الترميم

Cairo university
Faculty of Archaeology
Conservation Department

دراسة تجريبية وتطبيقية لتقييم فعالية المركبات النانوية في تحسين خواص مواد التقوية والتجميع للأحجار الكلسية الأثرية

رسالة مقدمة
لنيل درجة الدكتوراه فى الآثار - قسم ترميم الآثار
كلية الآثار – جامعة القاهرة

إعـــــداد

سيد منصور أحمد عبد الله

أخصائى ترميم آثار – وزارة الآثار – المتحف المصرى الكبير

إشـــــراف

أ.د. سوسن سيد درويش
أستاذ كيمياء المواد الأثرية – قسم الترميم
- كلية الآثار – جامعة القاهرة

د. محمود عبد الحافظ محمد آدم
أستاذ مساعد ترميم وصيانة الآثار- قسم الترميم – كلية الآثار – جامعة القاهرة

أ.د. محمد بن عتيق بن مسفر الدوسري
أستاذ بحث مشارك – المركز الوطني للتقنية متناهية الصغر (النانو) - معهد بحوث علم المواد – مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية

أ.د. نجيب على المرزوقي
أستاذ بكلية الصيدلة – جامعة طرابلس – ليبيا- مدير المشروع الوطنى لعلوم وتقنيات النانو

1440هـ - 2018م

كلية الآثار

الدراسات العليا

الإجازة

أجازت لجنة المناقشة هذه الرسالة للحصول على درجة الدكتوراه في الآثار من قسم ترميم الآثار بتقدير«ممتاز مع مرتبة الشرف الأولى» والتوصية بطبع الرسالة علي نفقه الجامعة وتبادلها مع الجامعات الاخري .

بتاريخ 2018/10/14

بعد استيفاء جميع المتطلبات

اللجنة

الاسم	الدرجة العلمية	التوقيع
1- أ.د/سوسن سيد درويش	استاذ	
2- أ.د/ محمود عبد الحافظ محمد آدم	استاذ مساعد	
3- أ.د/ محمد بن عتيق بن مسفر الدوسرى	استاذ	
4- أ.د/ نجيب على المرزوقى	استاذ	
5- أ.د/ محسن محمد صالح	استاذ	
6- أ.د/ أحمد محمود عبد الوهاب يوسف	استاذ	

مستخلص الرسالة

موضوع هذه الرسالة بعنوان "دراسة تجريبية وتطبيقية لتقييم فعالية المركبات النانوية فى تحسين خواص مواد التقوية والتجميع للأحجار الكلسية الأثرية" وتنقسم الدراسة إلى ثلاثة أبواب؛ يتكون كل باب من فصلين، وتنتهي فصول الدراسة بمناقشة عامة للنتائج التى تم التوصل إليها، وكذلك بعض التوصيات المهمة، وتختتم الدراسة بقائمة المراجع العربية والأجنبية والمواقع الإلكترونية التي اعتمد عليها الباحث في كتابة موضوع رسالته. وجاء الباب الأول تحت عنوان: "دراسة بحثية تجريبية لتقييم فعالية بعض المركبات التقليدية والنانوية المستخدمة فى تقوية الأحجار الكلسيه الأثرية" ويتكون من فصلين؛ الفصل الأول: "دراسة المركبات التقليدية والمركبات النانوية المستخدمة فى تقوية الأحجار الكلسية الأثرية" بينما يتناول الفصل الثانى: "دراسة تجريبية لتقييم فاعلية كل من المركبات التقليدية والمركبات النانوية المستخدمة فى تقوية الأحجار الكلسية الأثرية". أما الباب الثانى فقد جاء بعنوان: "دراسة بحثية تجريبية لتقييم فعالية بعض المركبات التقليدية والنانوية المستخدمة فى تجميع الأحجار الكلسية الأثرية" ويتكون من فصلين؛ الفصل الأول يتناول: "دراسة المركبات التقليدية والمركبات النانوية المستخدمة فى تجميع الأحجار الكلسية الأثرية" ويتناول الفصل الثانى: "دراسة تجريبية لتقييم فاعلية كل من المركبات التقليدية والمركبات النانوية المستخدمة فى تجميع الأحجار الكلسية الأثرية". ويتناول الباب الثالث: "الدراسة التطبيقية" ويشتمل على فصلين؛ يتناول الفصل الأول: "دراسة تحليلية للتعرف على أهم نواتج تلف الأحجار الكلسية الأثرية موضوع الدراسة" أما الفصل الثانى فيتناول: "تطبيقات المركبات التقليدية والمركبات النانوية فى التقوية والتجميع للأحجار الكلسية الأثرية موضوع الدراسة".

الكلمات الدالة

- الآثار الحجرية الثقيلة
- الأحجار الكلسية
- القضبان المعدنية
- البوليمرات
- التجميع
- تقنية النانو
- التقوية
- راتنجات الإيبوكسي
- المركبات النانوية
- المواد الطاردة للماء

الإهـــــداء

إلى ابنى الحبـــيب

الشكـــر والتقـــدير

بسم الله الرحمن الرحيم، والحمد لله رب العالمين، والصلاة والسلام على أشرف المرسلين، سيدنا محمد، وعلى آله وأصحابه الغر الميامين.

أحمد الله تعالى وأثنى عليه ثناءا يليق بجماله وكماله كما أثنى هو على نفسه إذ يقول: "وهو الله لا إله إلا هو له الحمد فى الأولى والآخرة" كما يتسنى لى أن أتقدم بجزيل الشكر والعرفان إلى كل من أعاننى على إنجاز هذا البحث، مصداقا لقول رسول الله صلى الله عليه وسلم: "من لم يشكر الناس لم يشكر الله".

أتوجه بخالص الشكر والامتنان والتقدير للأستاذة الدكتورة/ **سوسن سيد درويش،** أستاذ كيمياء المواد الأثرية، كلية الآثار، جامعة القاهرة، والمشرف الرئيسى على هذا البحث، وذلك لما بذلته من جهد كبير فى متابعة هذا البحث، و لما قدمته لى من عون وتوجيه ونصيحة خلال إشرافها على البحث، لكى يخرج فى أحسن صورة، فجزاها الله عنى خير الجزاء.

كما أتقدم بخالص الشكر والتقدير للدكتور/ **محمود عبد الحافظ محمد آدم،** أستاذ مساعد ترميم وصيانة الأحجار والمباني الأثرية، كلية الآثار، جامعة القاهرة، والمشرف المشارك على هذا البحث؛ لما بذله من جهد كبير، ولمتابعته المستمرة لى أثناء دراستي للماجستير والدكتوراه، فجزاه الله عنى خير الجزاء.

كما أتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى الأستاذ الدكتور/ **محمد بن عتيق بن مسفر الدوسرى،** الأستاذ بمعهد بحوث علم المواد، مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية، بالمملكة العربية السعودية، والمشرف المشارك على البحث، على جهده الكبير ودعمه ومتابعته المستمرة وتوجيهاته العلمية الدقيقة، التى أثرت هذا البحث، فجزاه الله عنى خير الجزاء.

كما أتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى الأستاذ الدكتور/ **نجيب على المرزوقى،** الأستاذ بكلية الصيدلة، جامعة طرابلس، ليبيا، ومدير المشروع الوطنى لعلوم وتقنيات النانو، والمشرف المشارك على البحث؛ لما بذله من جهد كبير فى متابعة هذا البحث، وعلى دعمه ومتابعته المستمرة وتوجيهاته العلمية الدقيقة التى أثرت هذا البحث، لكى يخرج فى أفضل صورة، فجزاه الله عنى خير الجزاء.

كما أتقدم بخالص الشكر والامتنان والتقدير إلى الأستاذ الدكتور/ **محسن محمد صالح،** أستاذ ترميم الآثار الحجرية، كلية الآثار، جامعة القاهرة، على سعة صدر سيادته في تناول البحث بالنقد والتحليل والمناقشة، فجزاه الله عنى خير الجزاء.

وأتقدم بخالص الشكر والتقدير للأستاذ الدكتور/ **أحمد محمود عبد الوهاب يوسف**، أستاذ تكنولوجيا البلمرات بالمركز القومى للبحوث على قبول سيادته تناول البحث بالتحليل والمناقشة فجزاه الله عنى خيرا.

كما أتقدم بخالص الشكر والعرفان للدكتورة/ **نادية بنت أحمد محمد المعلمى**، مؤسس ومدير عام المركز السعودى لمعلومات النانو، بمدينة جدة بالمملكة العربية السعودية، لما قدمته لى من دعم ومساندة طول فترة هذا البحث، فجزاها الله عنى خير الجزاء.

وأتوجه بخالص الشكر والعرفان للأستاذة الدكتورة/ **مرفت حسن خليل**، أستاذ الفيزياء وعلوم المواد، ورئيس وحدة الميكروسكوب الإلكترونى الماسح بالمركز القومى لبحوث الإسكان والبناء، على ما قدمته لى من دعم ومساندة أثناء إعداد هذا البحث.

وأتوجه بخالص الشكر والتقدير للدكتور/ **ياسر كمال حفنى**، المدرس بكلية السياحة والآثار، جامعة مصر للعلوم والتكنولوجيا، لما قدمه لى من مساعدة أثناء الدراسة.

كما أتقدم بخالص الشكر والتقدير **لزملائى بمركز ترميم الآثار**، بالمتحف المصرى الكبير، وأخص بالشكر: الأستاذ/ **مصطفى شحاتة**، والدكتور/ **حاتم جميل محمود**، والأستاذ/ **حسام الدين راشد**، والأستاذ/ **خالد عبد الراضى**، والأستاذ/ **أحمد طارق**، والأستاذ/ **أحمد صادق**، والأستاذ/ **محمد سليمان**، والأستاذ/ **محمود أبو السعود**، والأستاذ/ **أحمد ممدوح**، والأستاذ/ **عبد الرحمن محمد**.

كما أتقدم بخالص شكرى وتقديرى **لأسرتى وعائلتى الكريمة**، لما تحملوه معى من عناء طول فترة إعداد هذا البحث.

ولا يسعنى أخيرا إلا أن أتوجه بخالص الشكر إلى كل من مد لى يد العون، وساهم ولو بجهد يسير فى إنجاز هذه الدراسة، وأدعو الله عز وجل أن أكون قد وفقت فى إنجاز هذا البحث كما ينبغى، وإن كنت قد أصبت فمن الله، وإن كنت قد أخطأت فمن نفسى، والله الهادى إلى سواء السبيل.

الباحـــث

فهرس الموضوعات

الموضـــوع	الصفحة
مستخلص الرسالة	ج
الكلمات الدالة	د
إهداء	هـ
شكر وتقدير	و
فهرس الموضـوعات	ح
فهرس الأشكال	ش
فهرس الجداول	خ
الهدف من الدراسة	1
مقدمة	2
ملخص البحث	4
الدراسات السابقة	9
الباب الأول **دراسة بحثية تجريبية لتقييم فعالية بعض المركبات التقليدية والنانوية المستحدمة فى تقوية الأحجار الكلسية الأثرية**	
الفصل الأول **دراسة المركبات التقليدية والمركبات النانوية المستخدمة فى تقوية الأحجار الكلسية الأثرية**	21
تمهيد	21
أولا. تعريف الأحجار الكلسية وأهم أنواعها	21
ثانيا. المقصود بالتقوية والهدف منها	23
1. مفاهيم مرتبطة بعملية التقوية	23
2. الهدف من التقوية	24
3. الشروط الواجب توفرها بمواد التقوية	25
ثالثا. أهم المركبات التقليدية المستخدمة فى الدراسة	26
▪ راتنجات الأكريلك	26
▪ البارالويد بـ 72	27-29
رابعا. أهم المركبات النانوية المستخدمة فى الدراسة	29

الموضـــوع	الصفحة
1. حبيبات نانو هيدروكسيد الكالسيوم - معلقات النانو المنتجة لهيدروكسيد الكالسيوم	30-33
- مميزات وخصائص هيدروكسيد الكالسيوم فى الحجم النانوى	33
2. حبيبات نانو الكاولين	33
▪ **مميزات وخصائص الكاولين فى الحجم النانوى**	35-37
3. حبيبات نانو كربونات الكالسيوم	38-40
4. حبيبات نانو للسيلكا	41
▪ **مميزات وخصائص السيليكا فى الحجم النانوى**	41-44
خامسا. أهم الطرق المستخدمة فى تحضير المواد النانوية المستخدمة فى الدراسة	44
أ- التحرك من أعلى إلى أسفل	44
ب- التحرك من أسفل إلى أعلى	45
ت- الطرق الحرارية	46
سادسا. الخصائص التى تكتسبها المادة عند الوصول للحجم النانوى	47
أ. الخصائص الكيميائية	48
ب. الخصائص الميكانيكية	48
ت. الخصائص الحرارية	49
ث. الخصائص الكهربائية	49
ج. الخصائص البصرية	50
ح. الخصائص المغناطيسية	50
خ. الخصائص الفيزيائية	50
الفصل الثانى **دراسة تجريبية لتقييم فاعلية كل من المركبات التقليدية والمركبات النانوية المستخدمة فى تقوية الأحجار الكلسية الأثرية**	51
تمهيد	52
المواد والطرق	52
أولا. إعداد العينات التجريبية	52
ثانيا. المواد المستخدمة فى تقوية الأحجار الكلسية	52-53
1. المركبات التقليدية المستخدمة فى عملية التقوية	53
- راتنجات الأكريلك (الباراليويد بـ72)	53
2. تخليق المركبات النانوية المستخدمة فى عملية التقوية	53
3. **تخليق المركبات التقليدية والنانوية معمليا**	54

الموضـــوع	الصفحة
4. **فحص وتشخيص مواد التقوية بإستخدام المجهر الإلكترونى النافذ TEM**	56
ثالثا. تطبيق مواد التقوية التقليدية والنانوية	56
رابعا. تقييم مواد التقوية التقليدية والنانوية بعد التطبيق	57
1. تعيين المادة الصلبة المتبقية من البوليمر بعينات الحجر الجيرى المعالجة	58
2. قياس بالأشعة تحت الحمراء	58
3. اختبار قياس التغير اللونى	59-58
4. الفحص بالمجهر الإلكترونى الماسح SEM	59
5. تعيين الخصائص الفيزيائية	61-60
6. تعيين الخصائص الميكانيكية	62
• اختبار مقاومة البرى	64-62
• اختبار مقاومة الضغط	64
7. قياس زواية اتصال سطح الحجر بالماء	65
8. اختبارات التجوية الاصطناعية	66
• اختبار التقادم الحرارى	67-66
• التقادم الملحى والحمضى	68-67
النـــتائج والمنـــــاقشـــات	69
1. **نتائج فحص وتشخيص مواد التقوية بالمجهر الإلكترونى النافذ TEM**	72-69
2. **حساب المادة الصلبة المتبقية من مادة التقوية بعينات الحجر المعالجة**	72
3. **نتائج القياسات اللونية قبل وبعد عمليات التقادم الاصطناعي**	75-73
4. **نتائج قياس الخصائص الميكانيكية**	75
• نتائج اختبار مقاومة البرى	76-75
• نتائج اختبار مقاومة الضغط	78-77
5. **تعيين الخصائص الفيزيائية**	82-79
6. **قياس زواية تماس سطح الحجر بالماء**	84-83
7. **الفحص بالمجهر الإلكترونى الماسح SEM**	85
• فحص العينات التجريبية بالمجهر الإلكترونى الماسح SEM قبل التقادم الحرارى	88-85
• فحص العينات التجريبية بالمجهر الإلكترونى الماسح SEM بعد التقادم الحرارى	91-88
8. **فحص العينات التجريبية بعد التجوية الملحية والحمضية باستخدام الإستريو ميكروسكوب**	92-91