

## دراسة مقارنة لتقييم فاعلية نانو هيدروكسيد الكالسيوم ونانو هيدروكسي الأباتيت في تحسين خواص المركبات الأكريلية لتقوية الأحجار الجيرية الأثرية

### دراسة مقارنة لتقييم فاعلية نانو هيدروكسيد الكالسيوم ونانو هيدروكسي الأباتيت في تحسين خواص المركبات الأكريلية لتقوية الأحجار الجيرية الأثرية

## A Comparative Study to Evaluate the Effectiveness of Calcium Hydroxide and Hydroxyapatite Nanoparticles on Improving the Properties of Acrylic Compounds for Strengthening the Archaeological Limestone

محمود عبد الحافظ محمد آدم<sup>1</sup>، شيماء السيد الشافعي<sup>2</sup>، إلهام محمد سعيد أحمد<sup>3</sup>

- 1- أستاذ مساعد بقسم الترميم – كلية الآثار – جامعة القاهرة
- 2- أستاذ مساعد بقسم الكيمياء الفيزيائية بالمركز القومي للبحوث بالدقي – الجيزة
- 3- أخصائي ترميم الآثار بقطاع مشروعات الترميم بوزارة السياحة والآثار

[mahmoud\\_adam@cu.edu.eg](mailto:mahmoud_adam@cu.edu.eg)

### الملخص:

تعد الآثار الحجرية الجيرية من أكثر المواد الأثرية وجوداً بالمتاحف والمواقع الأثرية المختلفة في مصر، وتعاني تلك الآثار الحجرية من عوامل ومظاهر تلف مختلفة تؤثر على متانتها ودواميتها. ومن المواقع الأثرية الفريدة المشيدة من الأحجار الجيرية، والتي تعاني كثير من أضرارها من الضعف الشديد نتيجة عوامل التلف المختلفة؛ قبة سعد الدين بن غراب (808هـ / 1406م) بصحراء المماليك بالقاهرة. وتهدف هذه الورقة البحثية إلى الوصول لمادة تقوية مناسبة للأحجار الجيرية الأثرية بهذا الموقع الأثري، وقد اعتمدت الدراسة على مبدأ المقارنة بين نتائج إحدى مواد التقوية بحالتها المنفردة، وهي مادة البارالويد B44 المذاب في الأسيتون بنسبة 3%، ونفس المادة في حال خلطها ببعض المواد النانوية في محاولة لتحسين كفاءتها وقدرتها على التقوية، والتغلب على السلبيات الناتجة عن عملية التقوية بها بصورتها المنفردة. هذا وقد تم خلط مادة البارالويد B44 المذاب في الأسيتون بنسبة 3% بمادة نانو هيدروكسيد الكالسيوم 5%، كما تم خلط مادة البارالويد B44 المذاب في الأسيتون بنسبة 3% مرة أخرى بمادة نانو هيدروكسي أباتيت 5%، وتم إجراء التقييم العلمي لنتائج عمليات التقوية المختلفة، وقياس مدى تحسن الخواص الفيزيائية والميكانيكية للعينات الحجرية المعالجة. وتمت الدراسة وتقييم النتائج باستخدام مجموعة من الفحوص والتحليل والاختبارات المعملية، مثل: الفحص بالميكروسكوب المستقطب (PLM)، والفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM)، والفحص بالميكروسكوب الإلكتروني النافذ (TEM)، والتحليل المعدني بحيود الأشعة السينية (XRD)، وقياس التغير اللوني للعينات المعالجة، وقياس الخواص الفيزيائية (الكثافة، والمسامية، ونسبة امتصاص الماء) وقياس الخواص الميكانيكية (اختبار المقاومة للضغط). والجدير بالذكر أنه تم تعريض العينات المعالجة للتقدم الاصطناعي بمصادر الرطوبة والأملاح لتقييم ثبات مواد التقوية في الظروف القاسية التي تتعرض لها الأحجار الجيرية الأثرية خاصة في بيئة المواقع الأثرية، وربما أيضا في ظروف العرض والتخزين غير المناسبة. وأفادت نتائج الدراسة أن إضافة الجسيمات النانوية إلى بوليمر البارالويد B44 ساعدت بشكل كبير في تحسين الخصائص الفيزيائية والميكانيكية للعينات الحجرية المعالجة. وبشكل عام، يمكن القول بأن نتائج المترابك النانوي بارالويد B44 / نانو هيدروكسيد الكالسيوم جاء في المرتبة الأولى من حيث النجاح في تحسين الخواص الفيزيائية والميكانيكية للعينات الحجرية المدروسة، وفي حين جاء المترابك النانوي بارالويد B44 / نانو هيدروكسي أباتيت في المرتبة الثانية. وتؤكد الدراسة ضرورة الاستفادة من التقنيات الحديثة في علاج وصيانة المواد الأثرية، وخاصة استخدام المواد النانوية الصديقة للبيئة لعدم تعريض المرمم والأثر إلى الأضرار الناتجة عن التأثيرات السلبية لمواد الترميم التقليدية.

**الكلمات الدالة:** التقوية، الحجر الجيري، البارالويد ب 44، جزيئات هيدروكسيد الكالسيوم النانوية، جزيئات هيدروكسي الأباتيت النانوية، قبة بن غراب الأثرية.

### Abstract:

Ancient Egyptian sites and Museums contain numerous limestone monuments that suffer from different deterioration factors and manifestations that affect the durability and strength of these monuments. Among these unique archaeological sites built of limestone, many of their stones suffer from severe weakness as a result of various factors of damage; The dome of Saad al-Din

ibn Ghurab (808 AH / 1406 AD) in the Mamluk desert in Cairo. The current paper aims to find a suitable consolidate for the archaeological limestone in this archaeological site. The study relied on the principle of comparison between the results of the polymer Paraloid B44 in its individual case, dissolved in acetone at a rate of 3%, and the same polymer mixed with Nano-calcium hydroxide 5%, and again with Nano-hydroxyapatite 5%. The scientific evaluation of the results of various consolidating processes was carried out, and the extent of improvement in the physical and mechanical properties of the treated stone samples was measured. The study and results were evaluated using a set of examinations, analyses and laboratory tests, such as: examination by polarizing microscope (PLM), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), mineralogical analysis by X-ray diffraction (XRD), and measurement of the colorimetric change, measurement of physical properties (density, porosity, water absorption) and mechanical properties (compressive strength). It is worth noting that the treated samples were subjected to artificial aging with sources of moisture and salts to assess the stability of the consolidating materials under the harsh conditions that the archaeological limestone are exposed to, especially in the environment of archaeological sites, and perhaps in unsuitable display and storage conditions. The results of the study reported that the addition of nanoparticles to Paraloid B44 helped significantly in improving the physical and mechanical properties of the treated stone samples. In general, the results of Paraloid B44/calcium hydroxide Nano composite came in the first place in terms of success in improving the physical and mechanical properties of the studied stone samples, while Paraloid B44/hydroxyapatite Nano composite came in the second place. The study confirms the need to take advantage of modern technologies for the treatment and conservation of archaeological materials, especially the use of nanomaterial and eco-friendly materials in order not to expose the conservator and the monument to damages resulting from the negative effects of traditional restoration materials.

**Keywords:** Consolidation, Limestone, Paraloid B44, Calcium hydroxide nanoparticles, hydroxyapatite nanoparticles, Historic dome of Ibn Ghurab.

## 1- المقدمة :

مما لا شك فيه أن المباني الأثرية وخاصة المباني المشيدة من الحجر الجيري تتعرض يوماً بعد يوم إلى تغيرات مناخية تزداد سوءاً يوماً بعد يوم، وتلوث غير محدود، ومصادر للمياه الأرضية التي تزيد تأثيراتها في عمليات التلف، وتساعد على وجود التلف البيولوجي، وغيره من عوامل التلف المختلفة، ومن أمثلة المباني الأثرية الحجرية التي تعاني من التلف الشديد؛ قبة سعد الدين بن غراب، التي تم إنشاؤها 808هـ/1406م، وتقع هذه القبة بشارع درب الساقية بجوار مدرسة قايتباي، ومقعد قايتباي بقرافة قايتباي، وتقع بالناحية الغربية لقبة الكلشنى بصحراء المماليك بالقاهرة<sup>1</sup> (لوحة رقم 1).

وقد لوحظ من الحالة الراهنة للمبنى الأثرى ارتفاع منسوب المياه الأرضية، وكذلك وجود آثار شديدة للرطوبة في الحوائط، والتمثلة في الجدران الخارجية، وتصل الرطوبة وانتشار الأملاح على الجدران بارتفاع 8 مداميك، ويتضح تآكل وخدوش في مداميك الواجهة بارتفاع حوالي 2متر، كما يتضح وجود بعض الفواصل والشروخ بالأحجار، وهناك فقد وكسر في بعض الأحجار بالواجهات الأربعة، كما تعاني الجدران من تراكم الاتساخات والأتربة على الأسطح، ودرجة ما من الالتصاق بسطح الحجر، مما يتسبب في وجود بعض البقع البنية اللون الملتصقة بسطح الأحجار، كما

<sup>1</sup> محمد (سعاد ماهر) "مساجد مصر وأولياؤها الصالحون" الجزء الرابع، المجلس الأعلى للشئون الإسلامية بوزارة الأوقاف، جمهورية مصر العربية، مطابع الأهرام التجارية، 1980 م، ص77.

دراسة مقارنة لتقييم فاعلية نانو هيدروكسيد الكالسيوم ونانو هيدروكسي الأباتيت في تحسين خواص المركبات الأكريلية لتقوية الأحجار الجيرية الأثرية

لوحظ سقوط وتفتت القشرة الخارجية للأحجار، ووجد فقد للمونة بين المداميك، ويتضح هذا في معظم جدران المبنى (لوحة رقم 2).



ب

أ

لوحة رقم (1) (أ، ب) توضح قبة سعد الدين ابن غراب بصحراء المماليك



ب

أ

لوحة رقم (2) (أ، ب) توضح مظاهر التلف بقبة سعد الدين ابن غراب (أ) توضح ارتفاع الرطوبة بالحوائط، (ب) توضح تزهير الأملاح على أسطح الأحجار، وضعف وتآكل كثير من أحجار البناء، توضح فقد أجزاء من الأحجار.

تتعرض قبة ابن غراب للعديد من عوامل التجوية التي تسببت في مظاهر التلف السابق ذكرها؛ حيث تشترك هذه العوامل مع بعضها البعض في مهاجمة الأحجار، مما يؤدي إلى إضعاف بنيتها الداخلية، وجعلها أقل قدرة على مقاومة عوامل التلف، وقد لعبت التجوية المناخية Climatic Weathering دوراً كبيراً في التلف؛ حيث تعد الرطوبة والرياح والحرارة والأملاح من أكثر عوامل التلف خطورة على الحجر الجيري المسامي<sup>2</sup>، كما تتفاعل الأمطار مع غازات التلوث الجوى المحيط بالمباني الأثرية مما يسبب تكوين الأحماض الضارة بالأثر<sup>3</sup>.

ومن أهم عوامل التلف؛ الملوثات الجوية الناجمة عن الأنشطة البشرية التي يقوم بها عدد كبير من البشر تبعاً للزحف السكاني على منطقة صحراء المماليك، وانتشار المصانع، وعوادم السيارات، وما تنتجه من غازات ومواد كيميائية، وغير ذلك من نشاطات الإنسان التي تسبب تلوث البيئة، كما أدى الزحف العمراني وزيادة عدد السكان حول قبة ابن غراب إلى العديد من التعديلات على المبنى الأثرى، وتؤثر غازات التلوث الجوى على أحجار المباني الأثرية تأثيراً مزدوجاً؛ حيث تآكل الأحجار، والانتساختات على الحوائط الحجرية؛ مما يتسبب في تغير لون الأحجار وضعف مقاومتها<sup>4</sup>، وتؤثر عوامل التلف الميكانيكية كالرياح والاهتزازات الأرضية على الخواص الميكانيكية للحجر الجيري بقبة ابن غراب، وتؤثر على التربة المقام عليها القبة، وتشمل هذه العوامل: العواصف الريحية والاهتزازات الناتجة من الحركة المرورية، وهبوط التربة نتيجة للحمل الواقع عليها الذي يتسبب أثناء الأمطار والسيول في غمر القبة بالمياه؛ مما ساعد على وجود الحشرات والطيور والحيوانات بداخلها<sup>5</sup>، وكذلك تشمل تأثير التلف الميكانيكي الذي تسببه المياه الأرضية.

كما تعرضت الأحجار الجيرية للتجوية الملحية، والتي تعتبر المشكلة الرئيسية في تلف الحجر الجيري؛ حيث نتيجة لارتفاع درجات الحرارة، تتبخر المياه من محاليل الأملاح، وتعاد عملية تبلور الأملاح؛ حيث تترسب على السطح، أو داخل المسام، وهذه الأملاح عند تبلورها داخل المسام تتسبب في ضغط البلورات الملحية على الحبيبات المعدنية المكونة للحجر، وتستمر البلورات في النمو داخل المسام مسببة تفتت الحجر<sup>6</sup>، إن ميكانيكية التلف الملحي تسبب تغير التركيب الداخلى للأحجار؛ حيث تتضمن عمليات متناوبة من إذابة الأملاح، والتبلور، والتميو، وينشط ذلك في الأحجار المسامية<sup>7</sup>، وكذلك فإن مقاومة الحجر الجيري لظاهرة تبلور الأملاح ترجع إلى الخصائص الفيزيائية والميكانيكية للحجر<sup>8</sup>؛ لذلك من الضروري تقوية الأحجار الأثرية لتحسين الخصائص الفيزيائية والميكانيكية لمقاومة التلف، ويعد تحسين مواد تقوية وحماية الأحجار الأثرية من التدهور الفيزيائي والكيميائي أمراً في غاية الأهمية، وتستخدم مواد التقوية الكيميائية سواء التقليدية (المواد بصورتها المنفردة) أو المواد المحسنة بجزيئات نانوية، لتحسين الخواص الفيزيائية والميكانيكية للأحجار الأثرية. وتهدف هذه الدراسة إلى تقييم فعالية مواد التقوية المنفردة والمحسنة بمواد نانوية في تحسين خواص الحجر الجيري، من خلال تقييم فعالية مادة البارالويد B44 المذاب في الأسيتون بنسبة

<sup>2</sup>K. Beck & M. Al-Mukhtar, "Weathering effects in an urban environment: a case study of tuffeau, a French porous limestone" Downloaded from <http://sp.lyellcollection.org/> at Pennsylvania State University, 2016, P103.

<sup>3</sup> Philip .A., Baedeker and Michael.M., "the Erosion of Carbonate Stone by Acid Rain" Laboratory and field Investigations, J.Chem.Educ., 1993, p104.

<sup>4</sup>S.W. Massey "The effects of ozone and NO on the deterioration of calcareous stone" The Science of the Total Environment, 1998, P110.

<sup>5</sup> عبد الحميد (طارق أحمد) "دراسة العوامل البيئية المؤثرة على معبد هيبيس بالوحدات الخارجية وطرق علاجه وصيانته" رسالة ماجستير، قسم ترميم الآثار، كلية الآثار، جامعة القاهرة، 1997م، ص71.

<sup>6</sup>Welman HW, Wilson AT. "Salt weathering or fretting. In: Fairbridge RW, editor. The Encyclopedia of Geomorphology. Stroudsburg, Pennsylvania, 1968. p. 968 –70.

<sup>7</sup> Amoroso, G., Fassina, V., "Stone decay and conservation : Atmospheric pollution .Cleaning , consolidation and protection", New York, 1983., p453.

<sup>8</sup>El-Gohary, M.A., "Investigations on Limestone Weathering of El-Tuba Minaret El Mehalla, Egypt: a case study", Conservation dept., Sohag University, Egypt, Mediterranean Archaeology and Archaeometry, Vol. 10, No. 1, 2010, P361.

## دراسة مقارنة لتقييم فاعلية نانو هيدروكسيد الكالسيوم ونانو هيدروكسي الأباتيت في تحسين خواص المركبات الأكريلية لتقوية الأحجار الجيرية الأثرية

3% مادة البارالويد B44 المذاب في الأسيتون بنسبة 3% المختلطة بمادة نانو هيدروكسيد الكالسيوم 5 % من المادة الصلبة ومادة البارالويد B44 المذاب في الأسيتون بنسبة 3% المختلطة بمادة نانو هيدروكسي أباتيت 5 % من المادة الصلبة في مدى تحسين الخواص الفيزيائية والميكانيكية للعينات الحجرية الجيرية الخاضعة للدراسة.

### 2- مواد وطرق الدراسة:

#### 1-2 مواد الدراسة:

#### 1-1-2 إعداد مواد التقوية التقليدية والنانوية:

من الأهداف الرئيسية للدراسة: هو محاولة تحسين أو رفع كفاءة مواد الأكريليك في تحسين الخواص الفيزيائية والميكانيكية للأحجار الجيرية، عن طريق خلطها بمواد معدة بتقنية النانو؛ للتعرف على أفضل المواد ثباتاً ومقاومة لعوامل التلف المختلفة التي تتعرض لها الأحجار الجيرية الأثرية، ومادة التقوية التي تم استخدامها في الدراسة هي بوليمر البارالويد B44، وهو أحد راتنجات الأكريليك الصلبة، والتي بإمكانها تقديم مزيج من الخصائص مثل: الصلابة والمرونة واللصق للمواد المختلفة، وهي مادة ذات لون أصفر شاحب شفاف، ودرجة التحول الزجاجي  $60^{\circ}\text{C}$ ، الكثافة 1.18 جم / سم<sup>3</sup>، عامل الذوبانية 9.4، والمادة قابلة للذوبان في الهيدروكربونات الأروماتية والأسترات والكيوتونات، ولكنها قابلة فقط للذوبان جزئياً في بعض المذيبات، مثل: الكحولات، والهيدروكربونات الأليفاتية، والبولين، والزايلين، والأسيتون، وميثيل إيثيل كيتون<sup>9</sup>، ولقد تم تحضير محلول البارالويد بتركيز 3% في الأسيتون، أما المواد النانوية المستخدمة في الدراسة فتتمثل في مادة نانو هيدروكسيد الكالسيوم  $\text{Nano Lime Ca (OH)}_2$ ، وقد ذكر (Evin Caner, 2011)<sup>10</sup> قدرتها على تحسين الخواص الفيزيائية والميكانيكية وخفض نسبة امتصاص الماء، كما ذكر (جاد، 2016)<sup>11</sup> إمكانية التغلغل العالية لنانو هيدروكسيد الكالسيوم داخل حبيبات الحجر. وتم استخدامها في الدراسة بتركيز 5% من المادة الصلبة مع البارالويد المحضر مسبقاً، وتم استخدام نانو الهيدروكسي أباتيت Nano hydroxyapatite (HAP)  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  وهو يتكون من تفاعل ثنائي فوسفات هيدروجين الأمونيوم مع أيونات الكالسيوم، وقد ذكر الباحثون قدرة المادة على حماية الحجر الجيري<sup>12</sup>، وكفاءتها العالية في تحسين الخواص الفيزيائية والميكانيكية، وكذلك قدرتها على خفض نسبة امتصاص الماء دون انسداد المسام بشكل كبير<sup>13</sup>، وتم استخدامها بتركيز 5% من المادة الصلبة مع البارالويد المحضر مسبقاً.

<sup>9</sup> آدم (محمود عبد الحافظ) "دراسة تحليلية مقارنة في تلف وعلاج وصيانة المباني الأثرية متعددة مواد البناء بواحتي الخارجة والداخلية تطبيقاً على بعض المباني الأثرية المختارة" رسالة دكتوراة، قسم ترميم الآثار، كلية الآثار، جامعة القاهرة 2012م، ص 291.

<sup>10</sup>Caner, Evin " *Limestone Decay In Historic Monuments And Consolidation With Nano dispersive Calcium Hydroxide Solutions*" A Thesis Submitted To The Graduate School Of Natural And Applied Sciences Of Middle East Technical University, 2011, P.24

<sup>11</sup> جاد (محمد سعد) "دراسة مقارنة في تقييم كفاءة المركبات التقليدية المستخدمة في تقوية الأحجار الكلسية ومركبات النانو المصنعة منها تطبيقاً على بعض النماذج الأثرية المختارة" رسالة ماجستير، قسم ترميم الآثار، كلية الآثار، جامعة القاهرة، 2016، ص 84.

<sup>12</sup>Gabriela Graziani, Enrico Sassoni, Elisa Franzoni PhD George W. Scherer "Hydroxyapatite coatings for marble protection: optimization of calcite covering and acid resistance" Accepted Manuscript, Applied Surface Science, 2016, P 2.

<sup>13</sup>Enrico Sassoni,1 Elisa Franzoni,1 George W. Scherer2 and Sonia Naidu" *Consolidation Of A Porous Limestone By Means Of A New Treatment Based On Hydroxyapatite* " 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone Columbia University, New York, 2012,p 2:11



## 2-1-2 تجهيز العينات الحجرية الجيرية:

تم اختيار عينات من الحجر الجيري تعاني من الضعف والهشاشة متناثرة بموقع قبة ابن غراب بمنطقة صحراء المماليك بالقاهرة، وتم تقطيع العينات في صورة مكعبات 4سم × 4سم × 4سم، وتم تقوية المكعبات باستخدام طريقة الإسقاء بالفرشاة ثلاثة فترات متتالية كل 72 ساعة؛ ليتم التأكد من تشرب الحجر لمواد التقوية تمامًا، وللتأكد من الحصول على درجة التشبع الكامل للمكعبات بمواد التقوية، وتم تغطية العينات الحجرية بالدولي إيثيلين مع التهوية الجانبية؛ حتى يتطاير المذيب تدريجياً في درجة حرارة الغرفة، ويسمح للمواد الصلبة الدخول في مسام الحجر الداخلية، تُركت العينات المعالجة في درجة حرارة الغرفة لمدة 4 أسابيع؛ للتأكد من الجفاف وتطاير المذيب، وتصلب المواد المقوية داخل الحجر، بعد عملية التقوية تم تجفيف العينات في فرن تجفيف لمدة 24 ساعة عند درجة حرارة 105م، وتسجيل أوزانها، تم إجراء تقادم اصطناعي على العينات الحجرية الجيرية وقد تم تنفيذ البرنامج طبقاً للمواصفة الأمريكية 2003 , ASTM C179-85 ، وطبقاً لما أشار إليه<sup>14</sup> (Yang, I et al, 2007) وقد تم أولاً إجراء التقادم بمصادر الحرارة والرطوبة؛ حيث غمرت العينات في الماء لمدة 18 ساعة، تلى ذلك وضعها في فرن التجفيف عند درجة حرارة 105 م لمدة 6 ساعات، ثم تبريد العينات في درجة حرارة الغرفة لمدة 12 ساعة، وقد تم تكرار هذه العملية 10 فترات متتالية، تم بعد ذلك إجراء التقادم الملحي بغمر العينات في محلول مشبع من ملح كلوريد الصوديوم لمدة 4 ساعات، ثم ترك العينات لتبرد في درجة حرارة الغرفة لمدة 28 ساعة، ثم تجفيف العينات في فرن لمدة 16 ساعة عند درجة حرارة 105 م ، وأخيراً تهوية العينات في درجة حرارة الغرفة لمدة 12 ساعة، وقد تم تكرار هذا التقادم خمس دورات متتالية<sup>15</sup>.

## 2-2 طرق الدراسة:

## 1-2-2 فحص العينات التجريبية باستخدام الميكروسكوب المستقطب:

تمت الدراسة البتروجرافية لعينات الحجر الجيري باستخدام الميكروسكوب المستقطب بالإدارة المركزية للمعامل، الهيئة المصرية العامة للثروة المعدنية، وزارة البترول؛ حيث تم عمل قطاع رقيق Thin Section من الحجر الجيري المستخدم في الدراسة التجريبية، وتم فحصه وتصويره تحت الميكروسكوب المستقطب Polarizing Microscope والجهاز المستخدم من نوع Olympus BX50 -Microscope. Polarizing، وقوة التكبير المستخدم في الدراسة (X25).

## 2-2-2 التحليل بطريقة حيود الأشعة السينية :

تم أخذ عينة من الحجر الجيري التجريبي ، وذلك بهدف التحليل المعدني للعينة ، وتم التحليل بجهاز حيود الأشعة السينية (XRD) X ray Diffraction (XRD) بقطاع مشروعات الترميم بوزارة الآثار ، ذو المواصفات الآتية :

Technique Used

X-Ray Diffraction equipment model X'Pert PRO with Secondary Monochromatic, Cu-radiation (1.542Å) at 45 K.V., 35 M.A. and scanning speed 0.02°/sec. were used. The diffraction peaks between  $2\theta = 2^\circ$  and  $60^\circ$ , corresponding spacing (d, Å) and relative

<sup>14</sup> Yang, L., Wang , L.P. and Wang, P., "Investigation of photo-stability of acrylic polymer Paraloid B72 used for conservation", Sciences of conservation and archaeology, 2007.

<sup>15</sup>Mohammad A. Aldoasri ; Sawsan S. Darwish ; Mahmoud A. Adam ; Nagib A. Elmarzugi and Sayed M. Ahmed " Performance of Clay, SiO<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub> Polymeric Nano composites for Conservation and Preservation of Limestone Artworks" Preprints (www.preprints.org) ,2018 ,P 8.

## دراسة مقارنة لتقييم فاعلية نانو هيدروكسيد الكالسيوم ونانو هيدروكسي الأباتيت في تحسين خواص المركبات الأكريلية لتقوية الأحجار الجيرية الأثرية

intensities ( $I/I_0$ ) were obtained. The diffraction charts and relative intensities are obtained and compared with ICDD files.

### 3-2-2 الميكروسكوب الإلكتروني النافذ (TEM) :

تم فحص المواد النانوية المستخدمة في عمليات التقوية بعد تحضيرها، وبعد الخلط بمواد التقوية التقليدية بالميكروسكوب الإلكتروني النافذ TEM ؛ للتعرف على شكل وحجم الحبيبات النانوية قبل الخلط ، والتأكد من نجاح عملية خلط الحبيبات النانوية بالمواد التقليدية، وكذلك تحديد حجم الحبيبات النانوية بعد عملية الخلط ؛ حيث تم الفحص بالميكروسكوب بالمركز القومي للبحوث بالدقي، تحت ظروف التشغيل الآتية:

Electron accelerating voltage 200 kV using lanthanum hexaboride (LaB6) electron source gun and the diffraction pattern imaging. Eagle CCD camera with (4k\*4k) image resolution was used to acquire and collect transmitted electron images.

### 4-2-2 تعيين المادة الصلبة المتبقية بعينات الحجر الجيري المعالجة: -

بعد إتمام عملية التقوية للعينات الحجرية التجريبية تم تعيين المادة الصلبة المتبقية من مادة التقوية داخل الحجر وبين حبيباته ؛ وذلك للتعرف على مدى تغلغل المادة المقوية داخل المسام وترسبها بين الحبيبات، يتم حساب نسبة المادة الصلبة المتبقية من المعادلة الآتية:

$$\text{نسبة المادة الصلبة المتبقية } \% = \frac{\text{الوزن بعد التقوية} - \text{الوزن قبل التقوية}}{\text{الوزن قبل التقوية}} \times 100$$

### 5-2-2 قياس التغير اللوني

يعتبر الحفاظ على المظهر العام للأحجار من أهم مبادئ الترميم؛ لذلك تم تقييم مدى تأثير مواد التقوية على لون عينات الحجر الجيري ، وقد تم اختبار مقياس التغير اللوني Colorimetric measurement بالمعهد القومي للقياس والمعايرة، ويهدف قياس التغير اللوني للعينات المختبرة إلى تحديد نسبة التغير اللوني في لون العينات، وتحولها من اللون الأصلي لهذه العينات قبل المعالجة، وإذا ما حدث أي تغير في لون العينات نتيجة لإجراء عمليات التقوية، وأيضاً بعد إجراء عمليات التقادم الصناعي للعينات المعالجة.

### 6-2-2 قياس الخواص الفيزيائية :

تم دراسة تأثير مواد التقوية على الخصائص الفيزيائية للعينات المعالجة، وعمل مقارنة بين تأثيرها على العينات الحجرية ؛ وذلك لتقييم فاعلية مواد التقوية في تحسين خواص الحجر، ومن أهم الخصائص الفيزيائية التي تم دراستها: الكثافة، المسامية، امتصاص الماء.

### 7-2-2 قياس الخواص الميكانيكية :

تعد الأحمال والضغوط الميكانيكية التي تتعرض لها الآثار الحجرية الجيرية من أكثر عوامل التلف التي قد تضر بتلك الآثار؛ مما يؤدي في النهاية الى تلفها، وتدميرها، وقد تمت الاختبارات الميكانيكية على العينات الحجرية الجيرية قبل وبعد التقوية وبعد التقادم ؛ وذلك من أجل تقييم مدي فاعلية مواد التقوية المختارة في تحسين الخواص الميكانيكية للعينات الحجرية التجريبية، وكذلك تقييم قدرة تلك العينات على تحمل كافة الضغوط الميكانيكية ، وقد تم استخدام جهاز من نوع:

(Form Test Prufsyteme . Zwieter Strabe 20. D, 88499 Riedingen Serial Id: 02512. Certificate no: 9114I2016, Germany) المتواجد بالمركز القومي لبحوث الإسكان والبناء، الدقي، القاهرة.

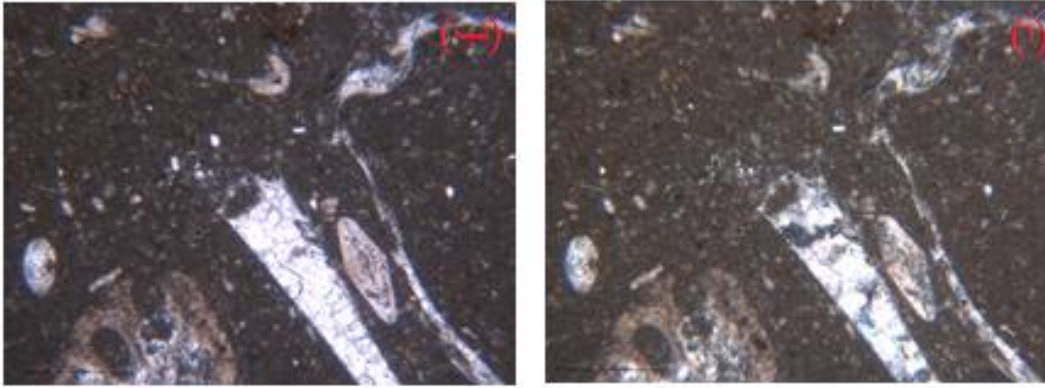
### 8-2-2 الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM) :

تم أخذ عينات من الحجر الجيري المقوى، وفحصها تحت الميكروسكوب الإلكتروني الماسح (S.E.M)؛ وذلك لتقييم مدى نجاح مواد التقوية في تحقيق أهدافها؛ حيث التغلغل داخل المسام، وربط الحبيبات، وتماسكها، تم الفحص بمعمل الميكروسكوب الإلكتروني الماسح بالمتحف المصري الكبير تحت ظروف التشغيل الآتية:  
(SEM Model Quanta 250 FEG (Field Emission Gun) attached with EDX (Energy Dispersive Analyses), with accelerating Voltage 30 KV .magnification 4X up to 100000 and resolution For Gun. 1n).

### 3- النتائج والمناقشات:-

#### **3-1- فحص العينات التجريبية باستخدام الميكروسكوب المستقطب:-**

تم الفحص بالميكروسكوب المستقطب للتعرف على المكونات المعدنية ونسيج الحجر، ودراسة مدى تشابه التركيب المعدني مع المكونات المعدنية للأحجار بالمبنى الأثرى موضوع الدراسة، ويتضح من تصوير المقاطع الرقيقة للعينات تحت الميكروسكوب المستقطب أن الحجر الجيري يتكون من حبيبات دقيقة من المعادن الكربوناتيّة ( الكالسيت - الدولوميت ) كمكون أساسي للعينة، وهي حبيبات ذات أسطح غير كاملة الأوجه، وأحياناً تكون كاملة متراسة بجانب بعضها، وحجم الحبيبات دقيق جداً، وتحتوي على العديد من الحفريات الدقيقة fossils، وعلى نسبة عالية من المعادن الطينية Clay minerals ، ويحتوي الحجر على آثار صغيرة من أكاسيد الحديد، والكوارتز، والمعادن المعتمة كشوائب، ويتضح من الفحص أن العينة من الحجر الجيري العضوي، لوحة رقم (3).



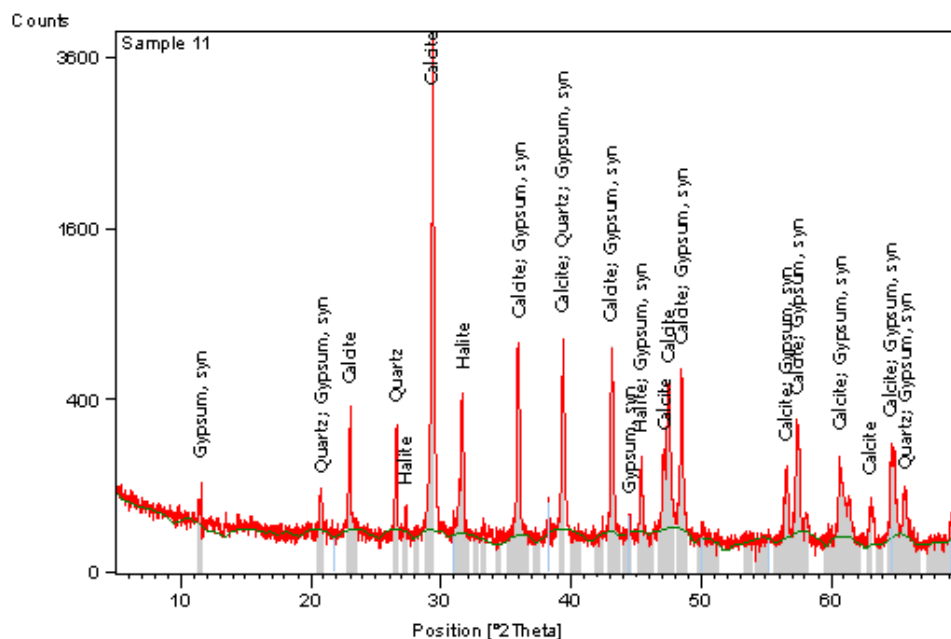
لوحة رقم (3) (أ، ب)، (أ) توضح الفحص بواسطة الميكروسكوب المستقطب لعينة الحجر الجيري تحت الضوء المستقطب بتكبير X25 ؛ حيث يتضح وجود الحفريات وحبيبات الكالسيت والدولوميت والكوارتز. (ب) توضح الفحص بواسطة الميكروسكوب المستقطب لعينة الحجر الجيري التجريبي تحت الضوء العادي .

#### **3-2 التحليل بطريقة حيود الأشعة السينية**

عند تحليل العينة باستخدام حيود الأشعة السينية X ray Diffraction وجد أن العينة تتكون أساساً من الكالسيت  $CaCO_3$  بنسبة 85 % ، والكوارتز  $Sio_2$  بنسبة 6 % ، والهاليت  $NaCl$  بنسبة 5 %، والجبس  $CaSo_4.2H_2O$  بنسبة 4 % . (شكل رقم 1) (جدول رقم 1) .



## دراسة مقارنة لتقييم فاعلية نانو هيدروكسيد الكالسيوم ونانو هيدروكسي الأباتيت في تحسين خواص المركبات الأكريلية لتقوية الأحجار الجيرية الأثرية



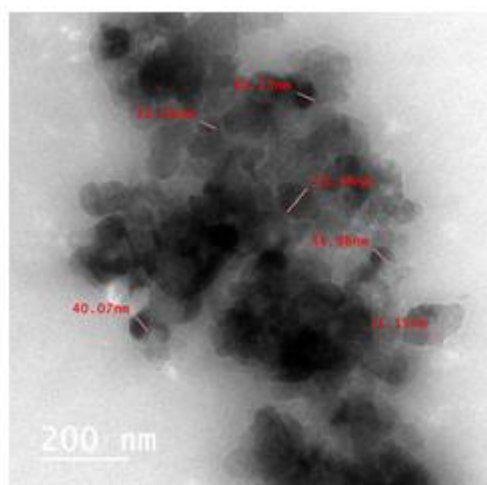
شكل رقم (1) يوضح نمط حيود الأشعة السينية للعينة الحجرية الجيرية

جدول رقم (1) يوضح مكونات عينة الحجر الجيري المستخدمة في الدراسة التجريبية

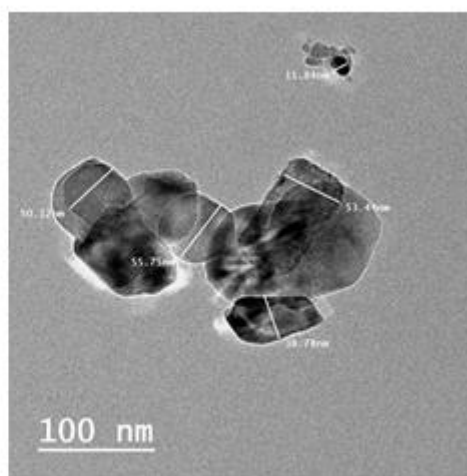
No.	Compound Name	Chemical Formula	Semi Quant [%]
1	Calcite	Ca(CO <sub>3</sub> )	85
2	Quartz	SiO <sub>2</sub>	6
3	Halite	NaCl	5
4	Gypsum, syn	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	4

### 3-3 الميكروسكوب الإلكتروني النافذ (TEM)

تم فحص العينات للتأكد من عدم تأثر حجمها بعملية التحضير والإضافات التي استخدمت أثناء عملية الخلط مع البوليمر، ويتضح من الفحص الحجم النانوي للعينات (أقل من 100 نانومتر)، كما يوضح الفحص مدى نجاح عملية الخلط بين المواد النانوية والبوليمر؛ حيث تظهر المواد بشكل متجانس تتوزع بداخله الحبيبات النانوية التي غلفت جزيئات البوليمر بشكل جيد. (لوحة رقم 4، 5).

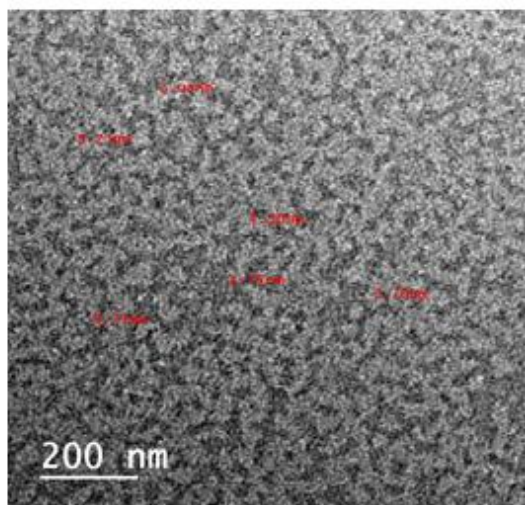


ب

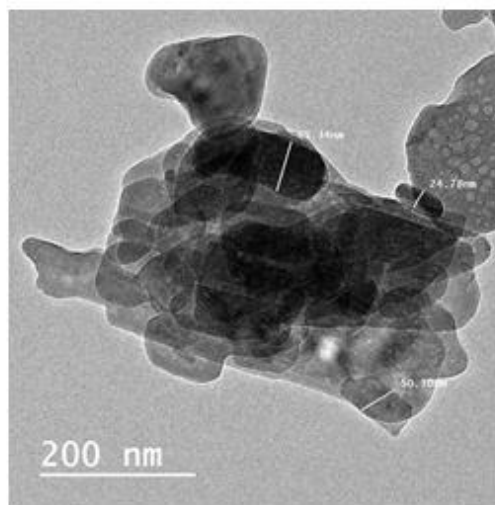


أ

لوحة رقم (4) توضح الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني النافذ (TEM)، (أ) توضح الحجم النانوي لهيدروكسيد الكالسيوم  $Ca(OH)_2$  (ب) توضح مدى نجاح عملية الخلط بين الحبيبات النانوية للنانو هيدروكسيد كالسيوم؛ حيث يظهر المترابك بشكل متجانس تتوزع بداخله الحبيبات النانوية، التي غلفت جزيئات البوليمر بشكل جيد.



ب



أ

لوحة رقم (5) توضح الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني النافذ (TEM)، (أ) توضح الحجم النانوي للهيدروكسي أباتيت، (ب) توضح فحص حجم جسيمات نانو هيدروكسي أباتيت المختلط بالبوليمر ويتضح مدى نجاح عملية الخلط بين الحبيبات النانوية ومادة البوليمر؛ حيث يظهر المترابك بشكل متجانس تتوزع بداخله الحبيبات النانوية، التي غلفت جزيئات البوليمر بشكل جيد.

## دراسة مقارنة لتقييم فاعلية نانو هيدروكسيد الكالسيوم ونانو هيدروكسي الأباتيت في تحسين خواص المركبات الأكريلية لتقوية الأحجار الجيرية الأثرية

### 3-4 تعيين نسبة المادة الصلبة المتبقية بعينات الحجر الجيري المعالجة:

بعد وزن العينات وتعيين المادة الصلبة المترسبة بعينات الحجر الجيري يتضح النتائج الآتية:  
نسبة المواد الصلبة المتبقية للبارالويد B44 0.67 %، ونسبة المواد الصلبة المتبقية من مادة البارالويد B 44 المضاف لها النانو هيدروكسيد الكالسيوم 5 % 0.77 %، ونسبة المواد الصلبة المتبقية من مادة البارالويد B 44 المضاف لها النانو هيدروكسي أباتيت 5 % 0.87 % (جدول رقم 2)

جدول رقم (2) يوضح نسبة المواد الصلبة المتبقية لعينات الحجر الجيري بعد التقوية.

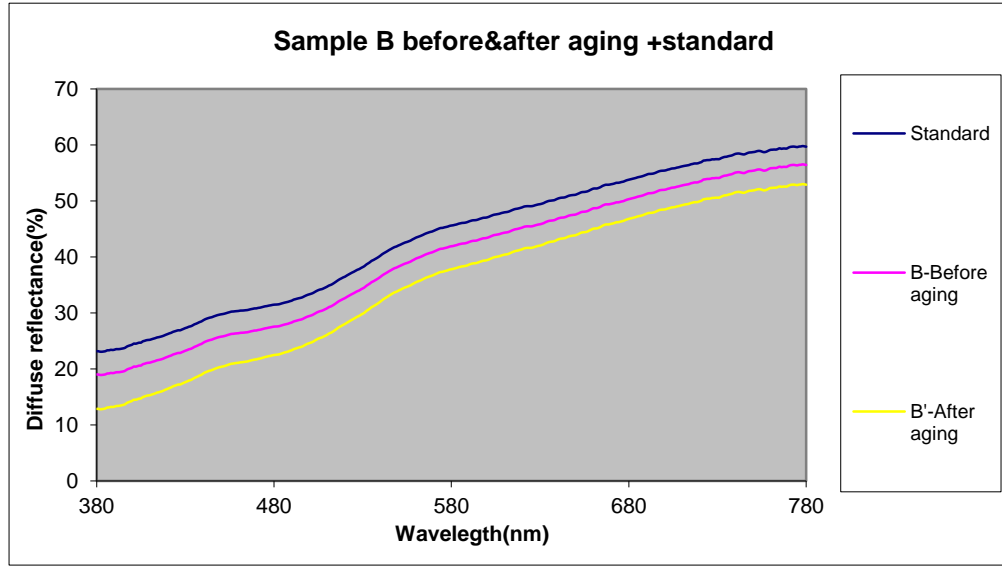
نسبة المادة الصلبة المتبقية %	مادة التقوية
0.67	البارالويد B44
0.77	البارالويد B44 المضاف إليه نانو هيدروكسيد كالسيوم 5%
0.87	البارالويد B44 المضاف إليه نانو هيدروكسي أباتيت 5 %

### 3-5- قياس التغير اللوني:

اتضح من قيم  $\Delta E$  للعينات المعالجة بمواد التقوية، أن معدل التغير اللوني للبارالويد B44 هو 1.43، ومعدل التغير اللوني للبارالويد B 44 المضاف لها نانو هيدروكسيد الكالسيوم 5 % هو 2.05، معدل التغير اللوني للبارالويد B 44 المضاف لها النانو هيدروكسي أباتيت 5 % هو 1.98، وتم تقييم مدى تأثير التجوية الصناعية على لون عينات الحجر الجيري المعالجة، ولكن اتضح من قيم  $\Delta E$  للعينات، أن معدل التغير اللوني للبارالويد B44 هو 3.75، ومعدل التغير اللوني للبارالويد B 44 المضاف لها هيدروكسيد الكالسيوم 5 % هو 4.11، معدل التغير اللوني للبارالويد 44 B المضاف لها النانو هيدروكسي أباتيت 5 % هو 4.66. جدول رقم (3،4،5،6)، شكل رقم (2،3،4).

جدول رقم (3) يوضح معدل التغير اللوني لعينات الحجر الجيري المعالجة بمواد التقوية

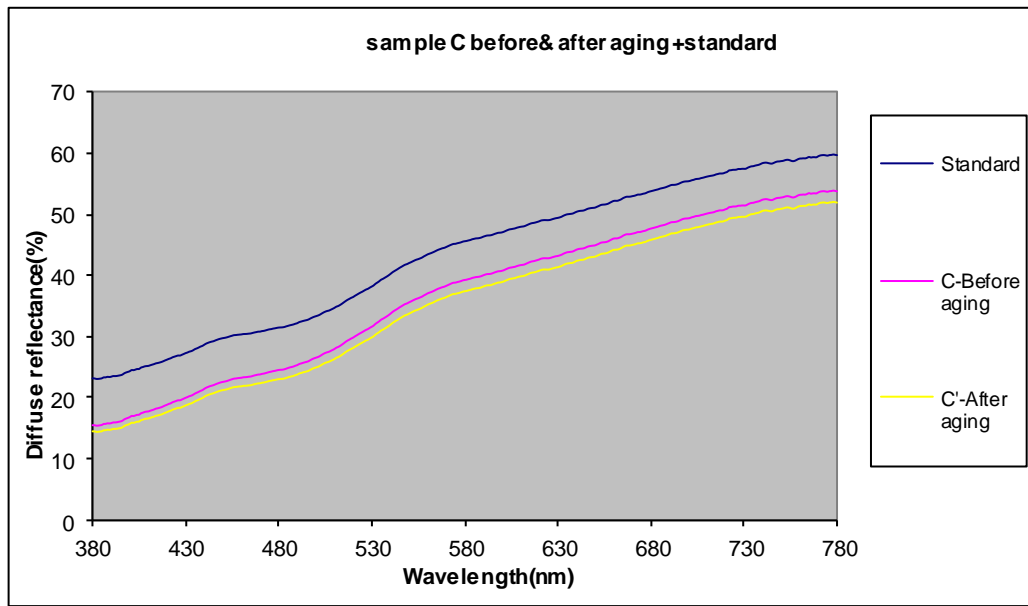
	L*	a*	b*	$\Delta E$
<b>Standard</b>	<b>70.28</b>	<b>4.89</b>	<b>15.62</b>	
البارالويد B44	69.19	5.22	16.48	<b>1.43</b>
البارالويد B44 المضاف إليه هيدروكسيد الكالسيوم 5%	68.70	5.35	16.84	<b>2.05</b>
البارالويد B44 المضاف إليه نانو هيدروكسي أباتيت 5 %	68.85	5.74	16.69	<b>1.98</b>
البارالويد B44 بعد التقادم الاصطناعي	67.32	6.03	17.62	<b>3.75</b>
البارالويد B44 المضاف إليه هيدروكسيد الكالسيوم 5% بعد التقادم الاصطناعي	67.21	5.85	18.18	<b>4.11</b>
البارالويد B44 المضاف إليه نانو هيدروكسي أباتيت 5% بعد التقادم الاصطناعي	66.47	6.51	17.76	<b>4.66</b>



شكل رقم (2) يوضح معدل التغير اللوني لعينات الحجر الجيري المعالجة بالبارالويد B44 قبل وبعد عمليات التقادم الحرارى والملحى .

جدول رقم (4) يوضح التغير اللوني لعينات الحجر الجيري المعالجة بالبارالويد B44 قبل وبعد عمليات التقادم الاصطناعى

	L*	a*	b*	$\Delta E$
Before aging	69.19	5.22	16.48	<b>1.43</b>
After aging	67.32	6.03	17.62	<b>3.75</b>

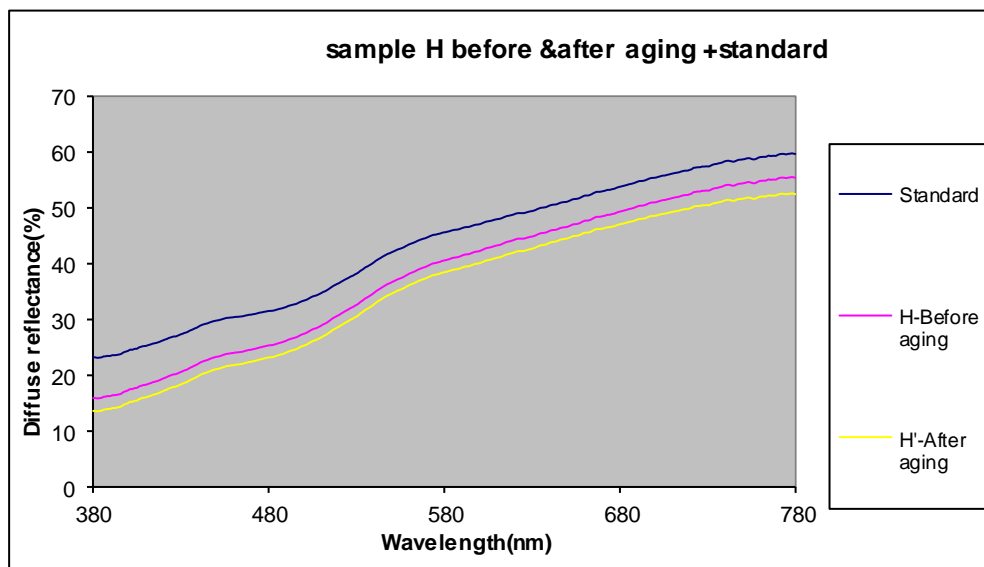


شكل رقم (3) يوضح معدل التغير اللوني لعينات الحجر الجيري المعالجة بالبارالويد B 44 المضاف لها نانو هيدروكسيد الكالسيوم 5% قبل وبعد عمليات التقادم الحرارى والملحى .

## دراسة مقارنة لتقييم فاعلية نانو هيدروكسيد الكالسيوم ونانو هيدروكسي الأباتيت في تحسين خواص المركبات الأكريلية لتقوية الأحجار الجيرية الأثرية

جدول رقم (5) يوضح التغير اللوني لعينات الحجر الجيري المعالجة بالبارالويد B 44 المضاف لها نانو هيدروكسيد الكالسيوم 5 % قبل وبعد عمليات التقادم الاصطناعي.

	L*	a*	b*	ΔE
Before aging	68.70	5.35	16.84	2.05
After aging	67.21	5.85	18.18	4.11



شكل رقم (4) يوضح معدل التغير اللوني لعينات الحجر الجيري المعالجة بالبارالويد B 44 المضاف لها نانو هيدروكسي أباتيت 5 % قبل وبعد عمليات التقادم الحراري والملحي

جدول رقم (6) يوضح التغير اللوني لعينات الحجر الجيري المعالجة بالبارالويد B 44 المضاف لها نانو هيدروكسي أباتيت 5 % قبل وبعد عمليات التقادم الحراري والملحي .

	L*	a*	b*	EΔ
Before aging	68.85	5.74	16.69	1.98
After aging	66.47	6.51	17.76	4.66

### 3-6- قياس الخواص الفيزيائية:

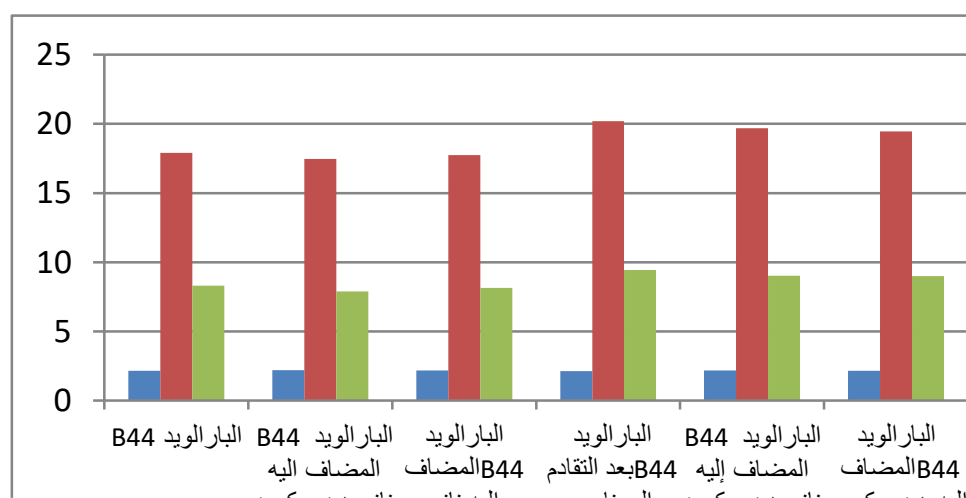
اتضح بعد إجراء اختبارات الكثافة أن مادة البارالويد B44 المذاب في الأسيتون 3% حققت 2.16 جم/سم<sup>3</sup>، والبارالويد B44 المختلط بالنانو هيدروكسيد الكالسيوم 5% حققت 2.21 جم/سم<sup>3</sup>؛ حيث إن مادة البارالويد B44 المختلط بالنانو هيدروكسي أباتيت 5% حققت 2.18 جم/سم<sup>3</sup>، أما بعد إجراء عملية التجوية الاصطناعية فإن العينات المقواة بالبارالويد B44 حققت 2.14 جم/سم<sup>3</sup>، والبارالويد B44 المختلط بالنانو هيدروكسيد الكالسيوم 5% حققت 2.18 جم/سم<sup>3</sup>، ومادة البارالويد B44 المختلط بالنانو هيدروكسي أباتيت 5% حققت 2.16 جم/سم<sup>3</sup>. يتضح بعد إجراء اختبارات نسبة المسامية أن مادة البارالويد B44 المذاب في الأسيتون 3% حققت 17.9%، والبارالويد B44 المختلط بالنانو هيدروكسيد الكالسيوم 5% حققت 17.46%؛ حيث إن مادة البارالويد B44 المختلط بالنانو هيدروكسي أباتيت 5% حققت 17.75%، أما بعد التجوية الاصطناعية فإن العينات المقواة بالبارالويد B44



المذاب في الأستون 3% حققت 20.2%، والبارالويد B44 المختلط بالنانو هيدروكسيد الكالسيوم 5% حققت 19.685%، ومادة البارالويد B44 المختلط بالنانو هيدروكسي أباتيت 5% حققت 19.46%. أما بالنسبة لامتصاص الماء Water absorption فإن العينات المقواة بالبارالويد B44 المذاب في الأستون 3% حققت 8.3%، والبارالويد B44 المختلط بنانو هيدروكسيد الكالسيوم 5% حققت 7.9%؛ حيث إن مادة البارالويد B44 المختلط بنانو هيدروكسي أباتيت 5% حققت 8.14%، أما بعد التجوية الاصطناعية فإن العينات المقواة بالبارالويد B44 المذاب في الأستون 3% حققت 9.44%، والبارالويد B44 المختلط بنانو هيدروكسيد الكالسيوم 5% حققت 9.03%، ومادة البارالويد B44 المختلط بنانو هيدروكسي أباتيت 5% حققت 9.01%. (جدول رقم 7) (شكل رقم 5)

جدول (7) يوضح نتائج تعيين الخصائص الفيزيائية للعينات الحجرية الجيرية بعد التقوية وبعد التقادم الاصطناعي

العينة	الكثافة جم/سم <sup>3</sup>	نسبة المسامية %	نسبة امتصاص الماء %
عينة غير معالجة	2.03	20.6	10.1
البارالويد B44	2.16	17.9	8.3
البارالويد B44 المضاف إليه نانو هيدروكسيد كالسيوم 5%	2.21	17.46	7.9
البارالويد B44 المضاف إليه نانو هيدروكسي أباتيت 5%	2.18	17.75	8.14
البارالويد B44 بعد التقادم الاصطناعي	2.14	20.2	9.44
البارالويد B44 المضاف إليه نانو هيدروكسيد الكالسيوم 5% بعد التقادم الاصطناعي	2.18	19.685	9.03
البارالويد B44 المضاف إليه نانو هيدروكسي أباتيت 5% بعد التقادم الاصطناعي	2.16	19.46	9.01



شكل رقم (5) يوضح نتائج تعيين الخصائص الفيزيائية للعينات الحجرية الجيرية بعد التقوية وبعد التقادم

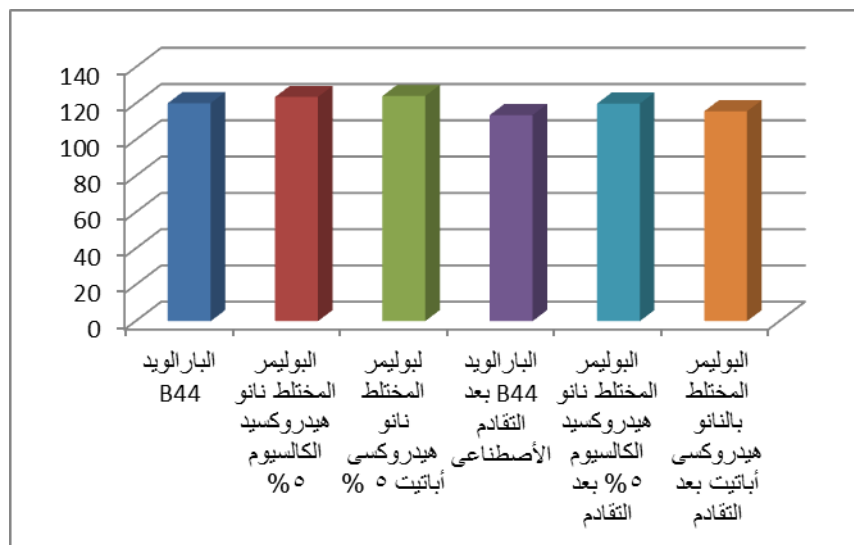
### 7-3- قياس الخصائص الميكانيكية :

## دراسة مقارنة لتقييم فاعلية نانو هيدروكسيد الكالسيوم ونانو هيدروكسي الأباتيت في تحسين خواص المركبات الأكريلية لتقوية الأحجار الجيرية الأثرية

لقد تم تعيين مقاومة قوة الضغط للعينات المعالجة بمواد التقوية، ومقارنتها ببعضها البعض؛ للتعرف على أفضلها من حيث مقاومتها للضغط، وللتعرف على مدى تأثير مواد التقوية على الخصائص الميكانيكية للحجر، واتضح من النتائج أن العينات المقواة بالبارالويد B44 حققت مقاومة لقوة الضغط  $120.2 \text{ كجم/سم}^2$ ، والبارالويد B44 المختلط بنانو هيدروكسيد الكالسيوم 5% حققت  $123.6 \text{ كجم/سم}^2$ ؛ حيث إن مادة البارالويد B44 المختلط بنانو هيدروكسي أباتيت 5% حققت  $124.13 \text{ كجم/سم}^2$ ، أما بعد التقادم الاصطناعي حققت العينات المقواة بالبارالويد B44 مقاومة لقوة الضغط  $113.6 \text{ كجم/سم}^2$ ، والبارالويد B44 المختلط بنانو هيدروكسيد الكالسيوم 5% حققت  $119.949 \text{ كجم/سم}^2$ ؛ حيث إن مادة البارالويد B44 المختلط بنانو هيدروكسي أباتيت 5% حققت  $115.724 \text{ كجم/سم}^2$ . (جدول رقم 8) (شكل رقم 6)

جدول (8) يوضح نتائج تعيين الخصائص الميكانيكية للعينات الحجرية الجيرية بعد التقوية وبعد التقادم الاصطناعي

مادة التقوية	قياس مقاومة قوة الضغط (كجم/سم <sup>2</sup> )
عينة غير معالجة	94.5
البارالويد B44	120.2
البارالويد B44 المضاف إليه نانو هيدروكسيد كالسيوم 5%	123.6
البارالويد B44 المضاف إليه نانو هيدروكسي أباتيت 5%	124.13
البارالويد B44 بعد التقادم الاصطناعي	113.6
البارالويد B44 المضاف إليه نانو هيدروكسيد الكالسيوم 5% بعد التقادم الاصطناعي	119.949
البارالويد B44 المضاف إليه نانو هيدروكسي أباتيت 5% بعد التقادم الاصطناعي	115.724

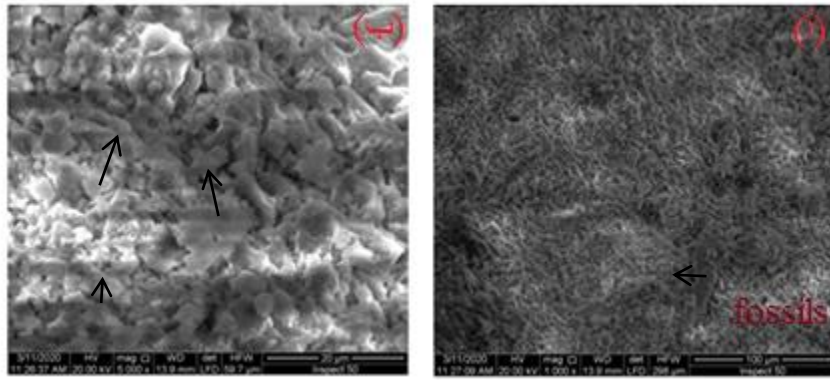


شكل رقم (6) يوضح نتائج تعيين الخصائص الميكانيكية للعينات الحجرية الجيرية بعد التقوية وبعد التقادم

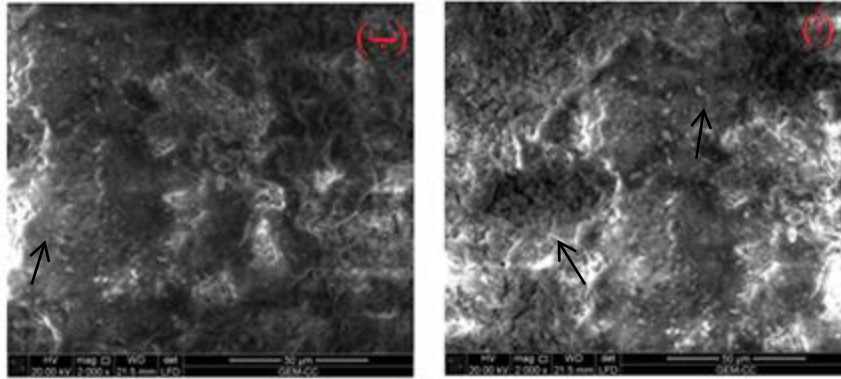
### 8-3- الفحص بامحروسحوب الإنخروي الماسح (SEM):

اتضح من الفحص مدى تدهور العينات الخاضعة للدراسة، وكذلك تفتت مكوناتها المعدنية (لوحة رقم 6)، من خلال الفحص لعينات الحجر الجيري المعالجة بمادة البارالويد B44 المذاب في الأسيتون 3% اتضح الانتشار الجيد

والمجانس بين الحبيبات المعدنية وتغليفها بصورة كاملة، كما لوحظ تكون البوليمر بكثافة عالية في بعض الأماكن دون غيرها (لوحة رقم 7)، من خلال الفحص لعينات الحجر الجيري المعالجة بمادة البارالويد B44 المختلط بنانو هيدروكسيد الكالسيوم 5% اتضح تأثير المواد النانوية على تغيير خواص مادة البارالويد B44؛ حيث قدرة مادة التقوية على التغلغل داخل المسام بصورة أكبر وتغليف الحبيبات بصورة كاملة (لوحة رقم 8)، من خلال الفحص لعينات الحجر الجيري المعالجة بمادة البارالويد B44 المختلط بنانو هيدروكسي أباتيت 5% اتضح قدرة مادة التقوية على التغلغل داخل المسام وتغليف الحبيبات بصورة كاملة (لوحة رقم 9)، أما بعد إجراء عمليات التقادم الاصطناعي يتضح من خلال الفحص لعينات الحجر الجيري المقوى بمادة البارالويد B44 المذاب في الأسيتون 3% التأثير الشديد بعوامل التلف؛ حيث تلاشت مادة التقوية في بعض الأجزاء من العينة، ووجود بعض الفجوات بين الحبيبات، اتضح من الفحص لعينات الحجر الجيري المعالج بمادة البارالويد B44 المختلطة بحبيبات النانو هيدروكسيد الكالسيوم، والمختلطة بنانو الهيدروكسي أباتيت أنها على درجة عالية من الثبات لعوامل التجوية؛ حيث ترابط مادة التقوية وربط الحبيبات مع وجود بعض الثقوب الدقيقة وترسب الأملاح على السطح (لوحة رقم 10).

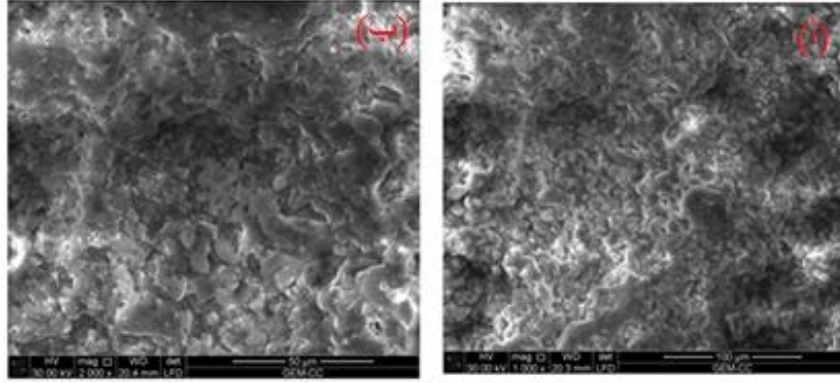


لوحة رقم (6) (أ، ب) توضح الفحص باستخدام الميكروسكوب الإلكتروني الماسح لعينات الحجر الجيري التجريبي بقوة تكبير 1000X، 2000X (أ) توضح حبيبات معدن الكالسيوم ووجود الحفريات، (ب) توضح وجود ضعف شديد بالنسيج الداخلي، ويتضح المسام بين حبيبات معدن الكالسيوم المكون الأساسي للعينة .

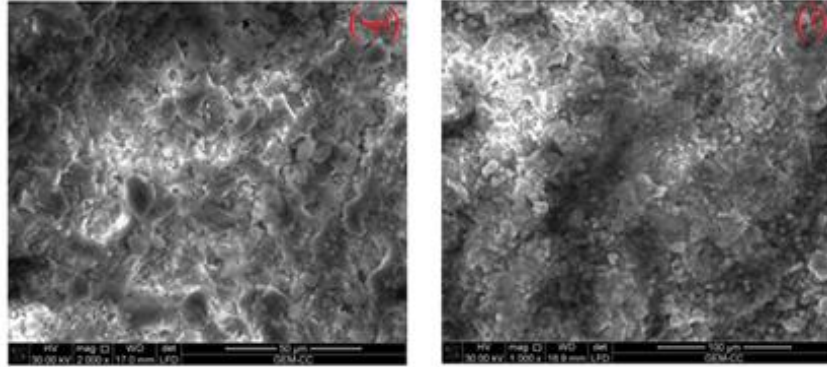


لوحة رقم (7) (أ، ب) توضح الفحص باستخدام الميكروسكوب الإلكتروني الماسح لعينات الحجر الجيري المقواه بمادة البارالويد B44 المذاب في الأسيتون 3% بقوة تكبير 2000X، توضح تكون البوليمر بكثافة عالية في بعض الأماكن دون غيرها .

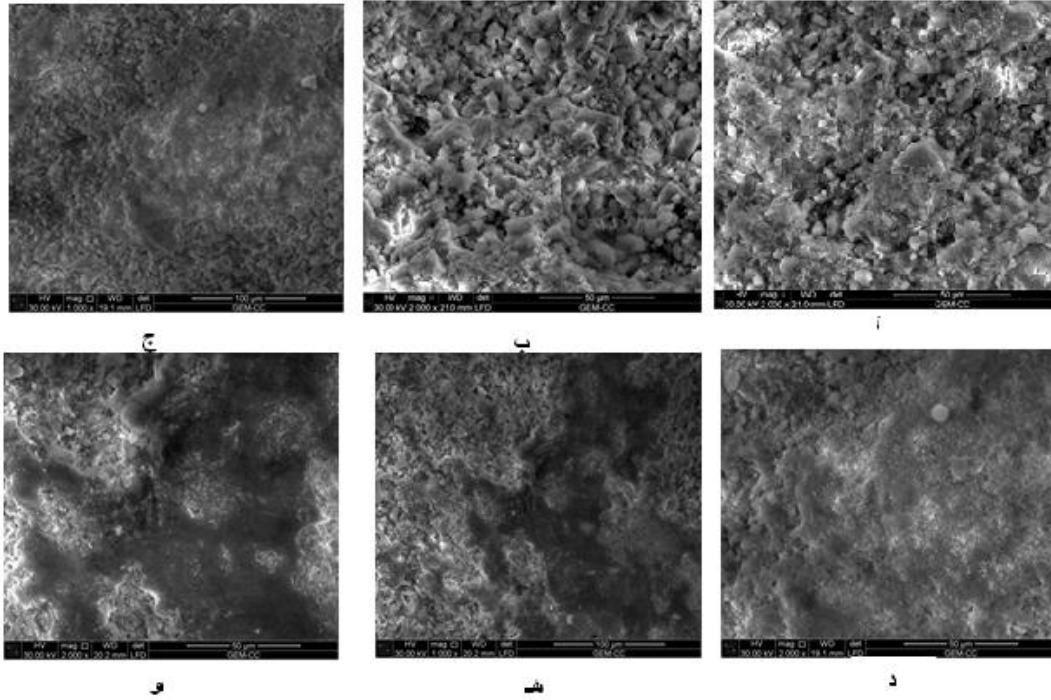
دراسة مقارنة لتقييم فاعلية نانو هيدروكسيد الكالسيوم ونانو هيدروكسي الأباتيت في تحسين خواص المركبات الأكريلية لتقوية الأحجار الجيرية الأثرية



لوحة رقم (8) (أ، ب) توضح الفحص باستخدام الميكروسكوب الإلكتروني الماسح لعينات الحجر الجيري المقواه بمادة البارالويد B44 المختلط بنانو هيدروكسيد الكالسيوم بقوة تكبير 2000X، 1000X، توضح قدرة مادة التقوية على التغلغل داخل المسام وتغليف الحبيبات بصورة كاملة بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح.



لوحة رقم (9) (أ، ب) توضح الفحص باستخدام الميكروسكوب الإلكتروني الماسح لعينات الحجر الجيري المقواه بمادة البارالويد B44 المختلط بنانو هيدروكسي أباتيت بقوة تكبير 2000X، 1000X، توضح الإنتشار الجيد والمتجانس لمادة التقوية.



لوحة رقم (10) توضح الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح للعينات الحجرية الجيرية المقواة بعد التقادم الاصطناعي، (أ، ب) العينة المقواة بالبارالويد B44 المذاب في الأسيتون 3% بتكبير 1000X، 2000X يتضح تلاحق مادة التقوية من بعض الأجزاء، (ج، د) العينة المقواة بالبارالويد B44 المختلط بنانو هيدروكسيد الكالسيوم تكبير 1000X، 2000X، (هـ، و) العينة المقواة بالبارالويد B44 المختلط بنانو هيدروكسي أباتيت بقوة تكبير 1000X، 2000X، ويتضح أن المواد النانوية على درجة عالية من الثبات لعوامل التجوية

#### 4- الخلاصة:

تتعرض الأحجار الجيرية الأثرية للعديد من مظاهر التلف المختلفة التي تؤثر على قوتها ومتانتها؛ لذلك تم دراسة فعالية مادة البارالويد B44 المذاب في الأسيتون بنسبة 3% التقليدية، ومتراكب البارالويد B44 المختلط بمادة نانو هيدروكسيد الكالسيوم Nano Lime  $Ca(OH)_2$  بنسبة 5% من المادة الصلبة، ومتراكب البارالويد B44 المختلط بمادة نانو هيدروكسي أباتيت Nano hydroxyapatite (HAP)  $Ca_5(PO_4)_3(OH)$  بنسبة 5% من المادة الصلبة، وتم استخدام طرق مختلفة للفحص والدراسة للتعرف على مدى كفاءة تلك المواد وثباتها بعد التطبيق وبعد مراحل التقادم الاصطناعي، وقد أظهر الفحص باستخدام الميكروسكوب الإلكتروني النافذ (TEM) نجاح عملية الترابط والتجانس بين مادة البارالويد B44 المذاب في الأسيتون بنسبة 3% والجسيمات النانوية؛ حيث يظهر المتراكب بشكل متجانس تتوزع بداخله الحبيبات النانوية، وقد أظهرت نتائج الاختبارات قدرة الجسيمات النانوية في تحسين خواص مادة البارالويد B44 المذاب في الأسيتون 3%، كما تبين من الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM) مدى تغلغل مواد التقوية داخل مكونات الحجر الجيري، واتضح تأثير المادة النانوية في تحسين قدرة البارالويد B44 في قوة التغلغل وتغليف الحبيبات وربط الحبيبات المعدنية، وتميزت بأنها على درجة عالية من الثبات لعوامل التجوية، واتضح من تقييم المادة الصلبة المترسبة داخل العينات الحجرية الجيرية بعد التقوية أن مادة البارالويد B 44 المضاف لها النانو هيدروكسي أباتيت 5% حققت أفضل النتائج يليها مادة البارالويد B 44 المضاف لها النانو هيدروكسيد الكالسيوم 5%، كما أبدت العينات المعالجة بمتراكب البارالويد B44 المختلط بالجسيمات النانوية خصائص مقاومة للماء أفضل من العينات المعالجة بالبارالويد B44، كما ساعدت الجسيمات



## دراسة مقارنة لتقييم فاعلية نانو هيدروكسيد الكالسيوم ونانو هيدروكسي الأباتيت في تحسين خواص المركبات الأكريلية لتقوية الأحجار الجيرية الأثرية

النانوية على تحسين الخصائص الفيزيائية للحجر؛ حيث حققت مادة البارالويد B44 المختلط بمادة نانو هيدروكسيد الكالسيوم بنسبة 5% أفضل النتائج في امتصاص الماء، المسامية، الكثافة، واتضح من نتائج اختبار مقاومة قوة الضغط أن إضافة مادة نانو هيدروكسيد الكالسيوم بنسبة 5% ساعدت البوليمر على مقاومة تأثير التآكل الاصطناعي؛ حيث حققت أعلى النتائج بعد التآكل الحراري والملحي، فيما أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من خلال قياسات التغير اللوني أن العلاج بمركبات البارالويد B44 المختلط بالجسيمات النانوية يؤثر على المظهر العام تأثيراً بسيطاً، وأن القيم لم تتخطى الحدود المسموح بها؛ حيث لا تتجاوز قيم  $\Delta E$  للقيمة (5) وفقاً للمقياس العالمية<sup>16</sup>، وبشكل عام يتضح من نتائج الدراسة مجتمعة أن مركبات البارالويد B44 المذاب في الأسيتون بنسبة 3% والمختلط بمادة نانو هيدروكسيد الكالسيوم بنسبة 5% من المادة الصلبة يعد أفضل المتراكبات التي يمكن استخدامها في علاج الآثار الحجرية الجيرية.

### المراجع:

- أحمد (سيد منصور) ، "دراسة مقارنة لتقييم فاعلية كلا من المركبات التقليدية والمركبات النانوية المستخدمة في التنظيف والحماية الذاتية لأسطح بعض الأحجار الأثرية، تطبيقاً على نماذج مختارة" ، رسالة ماجستير ، قسم ترميم الآثار ، كلية الآثار ، جامعة القاهرة،، 2015 م.
- آدم (محمود عبد الحافظ ) " دراسة تحليلية مقارنة في تلف وعلاج وصيانة المباني الأثرية متعددة مواد البناء بواحتي الخارجية والداخلية تطبيقاً على بعض المباني الأثرية المختارة " رسالة دكتوراة ، ، قسم ترميم الآثار ، كلية الآثار ، جامعة القاهرة 2012م.
- جاد (محمد سعد )"دراسة مقارنة في تقييم كفاءة المركبات التقليدية المستخدمة في تقوية الأحجار الكلسية ومركبات النانو المصنعة منها تطبيقاً على بعض النماذج الأثرية المختارة" رسالة ماجستير ، قسم ترميم الآثار ، كلية الآثار ، جامعة القاهرة،، 2016.
- عبد الحميد (طارق أحمد) " دراسة العوامل البيئية المؤثرة على معبد هيبس بالوحدات الخارجية وطرق علاجه وصيانته " رسالة ماجستير ، قسم ترميم الآثار ، كلية الآثار ، جامعة القاهرة ، 1997م.
- محمد (سعاد ماهر) " مساجد مصر وأولياؤها الصالحون " الجزء الرابع ، المجلس الأعلى للشئون الإسلامية بوزارة الأوقاف ، جمهورية مصر العربية ، مطابع الأهرام التجارية ، 1980 م.
- Amoroso,G., Fassina,V., "Stone decay and conservation :Atmospheric pollution .Cleaning ,consolidation and protection" ,New york ,1983.
- Caner, Evin " Limestone Decay In Historic Monuments And Consolidation With Nano dispersive Calcium Hydroxide Solutions" A Thesis Submitted To The Graduate School Of Natural And Applied Sciences Of Middle East Technical University, 2011.
- El-Gohary, M.A ., "Investigations on Limestone Weathering of El-Tuba Minaret El Mehalla, Egypt: a case study", Conservation dept., Sohag University, Egypt , Mediterranean Archaeology and Archaeometry, Vol. 10, No. 1, 2010.
- Enrico Sassoni,1 Elisa Franzoni,1 George W. Scherer2 and Sonia Naidu" Consolidation Of A Porous Limestone By Means Of A New Treatment Based On Hydroxyapatite " 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone Columbia University, New York, 2012.

<sup>16</sup> أحمد (سيد منصور) ، "دراسة مقارنة لتقييم فاعلية كلا من المركبات التقليدية والمركبات النانوية المستخدمة في التنظيف والحماية الذاتية لأسطح بعض الأحجار الأثرية، تطبيقاً على نماذج مختارة" ، رسالة ماجستير ، قسم ترميم الآثار ، كلية الآثار ، جامعة القاهرة،، 2015 م. ص 53- 60.

- Gabriela Graziani, Enrico Sassoni, Elisa Franzoni PhD George W. Scherer "*Hydroxyapatite coatings for marble protection: optimization of calcite covering and acid resistance*" Accepted Manuscript, Applied Surface Science, 2016.
- K. Beck & M. Al-Mukhtar," *Weathering effects in an urban environment: a case study of tuffeau, a French porous limestone* " Downloaded from <http://sp.lyellcollection.org/> at Pennsylvania State University, 2016.
- Mohammad A. Aldoasri ; Sawzan S. Darwish ; Mahmoud A. Adam ; Nagib A. Elmarzugi and Sayed M. Ahmed " *Performance of Clay, SiO<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub> Polymeric Nano composites for Conservation and Preservation of Limestone Artworks*" Preprints (www.preprints.org) ,2018.
- Philip .A.,Baedecker and Michael.M.,"*the Erosion of Carbonate Stone by Acid Rain*"Laboratory and field Investigations ,J.Chem.Educ., 1993,p104.
- S.W. Massey" *The effects of ozone and NO on the deterioration of calcareous stone*" The Science of the Total Environment,1998.
- Welman HW, Wilson AT. "*Salt weathering or fretting*. In:Fairbridge RW, editor. The Encyclopedia of Geomorphology. Stroudsburg, Pennsylvania, 1968.
- Yang, L., Wang, L. P. and Wang, P., "*Investigation of photo-stability of acrylic polymer Paraloid B72 used for conservation*", Sciences of conservation and archaeology, 2007.