

خواص مادة النحاس

وطرق علاجها

د. عائشة حنفي

معهد الآثار - جامعة الجزائر 2

تقوم حالة أي أثر من الآثار أو أي عمل من الأعمال الفنية، على المادة المصنوع منها وعلى خواصها الفيزيائية والكيميائية، كما تعتمد على طبيعة الظروف المحيطة به، لذا فإن صيانة هذا الأثر أو ذلك، تعتمد لا على ما يتحتم أجزاءه من أعمال التقوية والعلاج فحسب، بل تعتمد كذلك على تهيئة الظروف المناسبة لسلامته والحفاظ عليه. إن تهيئة الظروف المحيطة بالأثر، هي العامل الأساسي في إنجاح أعمال الصيانة¹. لهذا السبب فإن أية دراسة لصيانة الآثار، يجب أن تعتمد على دراسة عامة لخواص الأثر وأثير الظروف المحيطة به، وبخاصة التغير في درجات الحرارة والرطوبة النسبية سواء عند استخراج الآثار من الحفائر أو الكشف عنها، أو عند إيداعها أحد المتاحف.

والمعادن مهما اختلفت خواصها الفيزيائية والكيميائية، تجمعها خاصية واحدة وهي قابليتها جميعا فيما عدا الذهب للصد نتيجة لتفاعلات كيميائية أو كهربائية وكيميائية. وفي الواقع أن أسباب صدأ المعادن كثيرة ومعقدة والأساس العلمي للصدأ، أصبح موضوعا للبحوث المتعمقة وما يهمنا في هذا المجال، هو الجوانب التي تساعد في أعمال الصيانة والترميم والتي تمكن القائمين بها من استخدام أفضل الطرق وأصلح المواد وتفتح أمامهم أبواب التعمق والتطوير².

إن طرق ومواد علاج وصيانة المعادن، تتم بناء على أسس علمية دقيقة ترتبط بإجراء الفحوص والتحليل العلمية المبدئية اللازمة للتعرف على التركيب الكيميائي والمعدني لكل من معادن السبيكة ودراسة مدى تداخل وامتداد وعمق طبقات الصدأ المختلفة وسمكها ومدى تجانسها وكثافتها، إضافة إلى ألوان الباتين الأساسية والأسباب التي أدت إليها، كان لابد من التعرف على طبيعة عمليات التشكيل والمعالجات الحرارية القديمة من خلال الفحص الميتالوجرافية وكذلك الشروخ الدقيقة وعلامات التشكيل السطحية وأماكن اللحام والزخارف الموجودة على القطع ويتم ذلك باستخدام الميكروسكوبات المختلفة والفحص العيني³.

¹ شاهين (عبد المعز)، طرق صيانة و ترميم الآثار و المتنتيات الفنية، مراجعة زكي إسكندر، الهيئة المصرية للكتاب، 1993، ص 145.

² شاهين (عبد المعز)، المرجع السابق، ص 145.

³ جيوفاني (مورجي)، ترميم و صيانة المعادن العتيقة و الخشب الأثري، المعهد الثقافي الإيطالي بالقاهرة، 2000، ص 4

ومن المعروف أنه عندما تتلامس الفضة والنحاس أو أي معدنين غير متشابهين، في وجود محلول ملحي متأين، فإنهما يكونان بطارية كهربية بسيطة ويبدأ النحاس في التآكل، وعلى هذا الأساس، فقد أمكن تعريف الصدأ على أنه ظاهرة كهر وكيمياوية. وبهذه الطريقة وبتجربة تلامس أنواع مختلفة من المعادن في محلول ملحي متأين، أمكن ترتيب المعادن حسب قابليتها للصدأ فيما يعرف بالسلسلة الكهر وكيمياوية التي يمكن على أساسها ترتيب قابلية المعادن التي استخدمت في الآثار للصدأ على النحو التالي: الحديد، القصدير، الرصاص، النحاس، الفضة والذهب.

وهنا يتضح لنا أن الحديد هو أكثر هذه المعادن قابلية للصدأ، ولهذا يعرف بالمعدن الدنيء، بينما الذهب ليست له قابلية للصدأ، ولهذا يعرف بالمعدن النبيل. ومن الثابت كذلك أن قابلية للصدأ تزداد في حالة السبائك وهذا يفسر لنا على سبيل المثال قابلية البرونز للصدأ بدرجة أكبر من قابلية النحاس⁴.

وعلى هذا الأساس، فإنه يمكن القول بأن العوامل التي تتحكم في عملية صدأ المعادن المدفونة في التربة، هي درجة حموضة أو قاعدية التربة ودرجة مساميتها ودرجة تشبعها الرطوبة ووجود أملاح ذائبة في مياهها. ولو أن صدأ المعادن ينتج أساسا عن وجودها في باطن الأرض، إلا أن وجودها في المتاحف تحت تأثير الرطوبة والأكسجين أو غيره مثل غاز ثاني أكسيد الكبريت، وغاز كبريتيد الهيدروجين الموجودة كشوائب غازية في الجو يسبب تكون طبقة صدأ سطحية من أكاسيد وكبريتات وكبريتيدات هذه المعادن⁵. ومن ناحية أخرى، فإن نواتج الصدأ الكثيفة التي تتكون على سطوح الآثار المعدنية، تخفي في الواقع حقيقة مادة هذه الآثار وذلك بسبب قابلية المعادن للصدأ حسب موقعها في السلسلة الكروكيميائية، فمثلا إذا تعرضت سبيكة من النحاس والفضة للصدأ، فإن ما يظهر على سطحها يتألف أساسا من نواتج الصدأ الخاصة بالنحاس، وهذا بطبيعة الحال يخفي حقيقة مادتها، كما أنه في كثير من الحالات تخفي طبقة الصدأ الكثيفة أو السميقة، معالم الأثر والحالة التي يوجد عليها.

ولهذه الأسباب، فإنه يجب تشخيص حالة الأثر للوصول إلى أنسب طرق العلاج والصيانة والتي توفر المحافظة على القيمة الأثرية والفنية وكذلك توفير الحماية المستقبلية من التلف. وأولى مراحل علاج وصيانة هذه القطع، تبدأ بعمليات التنظيف الميكانيكية والكيميائية والتي يتقرر إجراءها بناء على حالة المعدن وطبيعة نواتج الصدأ وأسلوب الزخارف فضلا عن نتائج الدراسات والفحوص الأولية⁶.

قبل البدء في عملية إزالة الصدأ، فحص الأثر فحصا جيدا لإجلاء حقيقته وذلك بإزالة الصدأ عن جزء صغير منه يدويا، وتصويره بالأشعة السينية لمعرفة طبيعية هيكله وما يتحمل أن يكون عليه من

⁴ شاهين (عبد المعز)، المرجع السابق، ص 145

⁵ شاهين (عبد المعز)، المرجع السابق، ص 146.

⁶ حلمي (فاطمة محمد)، ترميم و صيانة الآثار الغير عضوية، القاهرة، 1997، ص 4.

زخارف. كذلك تحليا الصداً كيميائياً لاختيار الطريقة المناسبة للتنظيف، يضاف إلى ذلك تقدير كثافة الأثر حتى يمكن التأكد من عدم تحول الأثر جميعه إلى منتوجات صداً⁷.

ويبقى بعد ذلك شيء هام لا بد أن يكون موضع موازنة واعية من القائمين بالعمل وهو يتعلق بالباتين التي تتكون على سطوح الآثار المعدنية. وبطبيعة الحال هذه الباتين من وجهة النظر الجمالية شيء هام لا بد أن يكون موضع اعتبار، فهي بصمات الزمن ودليل القدم والأصالة ويجب الاحتفاظ بها ما لم تكن مصدر إتلاف الأثر ذاته

أولاً- النحاس:

غالباً ما يستخدم النحاس كأرضية للتكفيت ولقد استخدم النحاس الأحمر في تكفيت بعض المنتجات البرونزية الإيرانية وذلك في القرن السادس الهجري/ الثاني عشر ميلادي⁸.

لقد كان النحاس الأصفر أكثر استعمالاً في صناعة مختلف الأدوات والحلي واستخدام أيضاً في ضرب بعض النقود، وكان الحصول على معدن النحاس بنوعيه الأصفر والأحمر، يتم في ذلك العصر بتعدينه واستخلاصه من أماكن وجوده. يعتبر النحاس من أقدم المعادن التي عرفها الإنسان، والنحاس عنصر معدني ذو لون أحمر وردي ولهذا يعرف النحاس الخام باسم النحاس الأحمر، ويعتبر من أعظم المعادن أهمية ويمكن قطعه بأدوات القطع المعروفة. كما يمكن لحامه بسهولة، فهو معدن طري ومطاوع يسهل تشكيله بالطرق والسحب⁹.

1- خامات النحاس:

يندر وجود النحاس في الطبيعة كفلز خالص، وأهم خامات النحاس التي توجد في الجزائر:

المالاكيت : Malachite $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$

يتركب كيميائياً من كربونات النحاس القاعدية ويتواجد على هيئة كتل حبيبية أو ترابية أوفى هيئة ألياف شعاعية، ويتميز بلونه الأخضر الداكن.

الأزوريت : Azurite $2CuCO_3 \cdot Cu(O)_2$

⁷ شاهين (عبد المعز)، المرجع السابق، ص 146.

⁸ عليوة (حسين عبد الرحيم)، كراسي العشاء المعدنية في عصر المماليك، كلية الآداب، القاهرة، 1970، ص 130.

⁹ أنور (محمد عبد الواحد)، قصة المعادن الثمينة، المكتبة الثقافية، القاهرة، 1963، ص 113-114.

يشبه في تركيبه خام المالاكيت حيث يتركب من كربونات النحاس القاعدية، ويتميز بلونه الأزرق ويقل وجوده عن المالاكيت، وقد استخدم كمادة للتلوين في الرسوم الجدارية¹⁰.

الكريزوكولا : Chrisoclla $CuSiO_2$

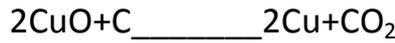
تتركب من سيليكات النحاس، لونه أخضر مائل للزرقة، قد استخدمه المصريون القدماء ككحل للعين، وهو معدن متماسك في هيئة كتل وفي بعض الأحيان يكون ترابي¹¹ في الأجزاء السطحية.

وبالإضافة إلى الخامات الثلاث السابقة، هناك خامات في صورة كبريتات وكربونات وأكاسيد ولكنها غير مستقرة مثل الكالكوبيريت Cu_2S_2 chalcopyrite، وهو عبارة عن كبريتيد النحاس والحديد ذو لون أصفر، والكالكوسيت Cu_2S calcoste وهو عبارة عن كبريتيد النحاسوز ولونه رصاصي فاتح، والكوفيليت (CuS) covillite وهو عبارة عن كبريتيد نحاسيك.

2- طرق استخلاص النحاس من خاماته: كانت عملية استخلاص النحاس من خاماته الكبريتيدية والكربونية تمر بثلاث مراحل رئيسية بعد استخراج الخامات من باطن الأرض.

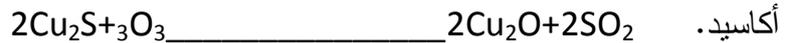
أ- إعداد الخامات: تتطلب هذه المرحلة، كسر كتل المعدن أو الخامات إلى أحجام صغيرة حتى يسهل صهرها ويمكن التخلص من السيليكات بالغسل بالماء المتكرر¹².

ب- الصهر: يتم بالتسخين في الفرن بخلط الخامات بالفحم النباتي أو الخشب مع النفخ، وتعتبر خامات الأكاسيد والكربونات والسيليكات أبسط نسبياً في عملية الصهر وفيها يقوم الكربون باختزال الخامات إلى المعدن عند درجة حرارة عالية.



المعدن المذاب يسهل في قاع الفرن، بينما تطفو على سطحه المادة السيليكية التي تكون مادة زجاجية تسمى بالخبث والتي تكون أقل كثافة حيث تستبعد ويؤخذ المعدن لتجري له عملية التنقية أو يعاد صهره لاستبعاد الشوائب¹³.

أما خامات الكبريتيدات، فلا يمكن صهرها بسهولة بحيث تجرى لها عملية تميص أولاً في حفر غير عميقة في اتجاه الرياح أوفي أفران ذات هواء وافر وفيها تتحول بعض كبريتيدات إلى



¹⁰ سماح (السيد سعاد جعفر)، علاج وصيانة التحف النحاسية المكثفة بالذهب والفضة تطبيقاً على إحدى النماذج المختارة من العصر المملوكي و المحفوظة بمتحف كلية الآثار، القاهرة، 2008، ص 19.

¹¹ حلمي (محمد عز الدين)، علم المعادن، المكتبة الأنجلو المصرية، القاهرة، 1994، ص 388.

¹² Little (L. R.), *Metalworking technology*, southern illinois university, New Delhi, 1978, p 3-7.

¹³ البنا (السيد محمد)، علاج و صيانة بعض القطع البرونزية المكتشفة في حفائر كلية الآثار، المطرية، القاهرة، 1983، ص 15.

النتائج يكون في صورة خليط غير نقي تماما من النحاس وأكسيده والذي يمكن إعادة صهره¹⁴.

ج-التنقية وإعادة الصهر: غالبا ما يكون المعدن بعد عملية الصهر السابقة، مليئا بالفقاعات الهوائية نتيجة الغازات المتولدة مع بعض الشوائب اللافلزية وتجرى له عملية صهر أخرى تتم في بوتق كبيرة ويتم قلب المعدن وتحريكه بأفرع خشبية للتقليل من الغازات المنتشرة بوفرة حتى نتحصل في النهاية على معدن ما له درجة نقاوة عالية¹⁵.

3: خواص النحاس وسبائكه:

أ-النحاس الأصفر: يتكون من خليط النحاس والزنك ولقد كانت سبيكة البراس (النحاس الأصفر) تنتج بالطريقة المباشرة، بخلط النحاس وخامة الزنك الكلسي أو بطريقة غير مباشرة بخلط كربونات الزنك أو الزنك الخالص مع فحم نباتي ذي حبيبات دقيقة والتسخين مع النحاس¹⁶. ويوجد فلز السيمثونيت $ZnCO_3$ عادة في رواسب الزنك المنتشرة في الصخور الجيرية، وعادة ما يوجد مختلطا مع خامات الرصاص والحديد، ومن أهم خامات الزنك أيضا، معدن سفاليريت، وهو عبارة عن كبريتيد الزنك حيث يحتوي على زنك بنسبة 67% وكبريت بنسبة 33% وحتوي دائما على الحديد ولكن بنسبة بسيطة¹⁷. وهو عموما قابل للطرق والسحب والثني إلا أنه يحتاج إلى مهارة خاصة في تشكيله حيث أنه يتشقق نتيجة وجود الزنك فيه ولذلك فهو يحتاج إلى عملية تخمير مستمرة، كما أن النحاس الأصفر يحترق عند 976°، لذلك فيجب الحرص أثناء عملية التخمير. يعتبر النحاس الأصفر أكثر صلابة من النحاس الأحمر، كما أنه موصل جيد للحرارة والكهرباء ويقاوم تأثير العوامل الجوية إلى حد كبير¹⁸.

ثانيا-البرونز: وهو عبارة عن خليط من النحاس والقصدير، وكلما زادت نسبة القصدير في سبيكة البرونز، كلما انخفضت درجة انصهارها، وهو يفضل عن النحاس في مقاومته للعوامل الجوية والأكسدة كما يتميز بخاصيتين أخيرتين:

الأولى: إن إضافة القصدير بنسب صغيرة لا تتعدى 4% تزيد من صلابة النحاس، أما إذا زادت نسبة القصدير عن ذلك، تصبح السبيكة هشّة¹⁹.

¹⁴ البنا (السيد محمد)، المرجع السابق، ص 16.

¹⁵ أبو الفتوح (محمد)، دراسات تحليلية و تطبيقية لعلاج و صيانة العملات الأثرية المكتشفة بحفائر كيمان فارس بالفيوم، المتحف المصري، كلية الآثار جامعة القاهرة، 2001، ص 67.

¹⁶ Craddock (P. T), Medieval copper alloy production and uest a fream bronze analyses, part I, archéo, Vol, 27,1985, p 21.

¹⁷ حليمي (محمد عز الدين)، المرجع السابق، ص 466.

¹⁸ عنايات (المهدي)، فن أشغال المعادن والصياغة، القاهرة، 1993، ص 16-17.

¹⁹ عبد العزيز (صلاح سالم)، الفنون الإسلامية في العصر الأيوبي، القاهرة، 1999، ص 22.

الثانية: درجة انصهار البرونز أقل من درجة انصهار النحاس وهذا يسهل كثيرا عملية الصهر والصب، فالنحاس معدن لا يصلح تماما للصب وذلك لأن حجمه ينكمش عند التبريد وأيضا لأنه يميل لامتصاص الأكسجين والغازات الأخرى، لذا فقد استخدم البرونز في تشكيل الأواني التي يلزم استعمال القالب في تشكيلها²⁰.

1-تأثير الوسط المحيط على هذه المواد: أ- التآكل في الوسط الغازي: يتم ذلك بتأثير كل الأكسجين وبخار الماء وثنائي أكسيد الكربون كما أن زمن ودرجة تعرض الأثر للغاز وحركة الهواء يلعبان دوراً هاماً في ارتفاع معدلات التآكل²¹.

تتآكل السبائك في الوسط الغازي تآكلاً يسمى التآكل الكيميائي وذلك نتيجة للتفاعل الكيميائي المباشر بين الفلزات واللافلزات المحيطة بها في الهواء الجوي كالغازات الجافة مثل غاز الأكسجين، غاز ثاني أكسيد الكربون، غاز ثاني أكسيد الكبريت وغيرها. هذا التفاعل يتم دون ظهور أي تيار كهربائي في الخلية، وهذا النوع من التآكل لا يعتمد على وجود محاليل أو رطوبة لذلك يطلق عليها اسم (التآكل الجوي) *Atmosphérique Corrosion*.

ويظهر هذا التآكل في طبقة رقيقة متجانسة وملتصقة بالسطح مكونة من مركبات الأكاسيد أو الكبريتيدات²².

1-تأثير الأكسجين: يتعرض الأثر إلي الأكسجين في الهواء في درجات الحرارة العادية مكوناً طبقة رقيقة من الأكسيد والتي تسبب إعتام وهذا التآكل الجوي يعتبر محدود التأثير ولا يسبب مشكلة خطيرة للفلز وتسمى هذه الطبقة بالطبقة الأحادية وهي طبقة غير مرئية ثم تبدأ في النمو حتى تصبح طبقة مرئية²³.

في حالة تكون طبقة من أكسيد الفلز فإنه يصبح لدينا ثلاث أطور هي الفلز /أكسيد الفلز/ الأكسجين فتمر الإلكترونات من الفلز خلال طبقة الأكسيد إلي طبقة الأكسجين المدمصة علي سطح الأكسيد كذلك تمر أيونات الفلز الموجبة إلى الخارج لتقابل مع أيونات الأكسجين السالبة حيث يتم اتحادهما وهكذا...²⁴ وفي حالة ما يكون التركيب البلوري أو الشبكة الفراغية للأكسيد متطابقة مع الشبكة البلورية للفلز فإن طبقة الأكسيد يمكن أن تحمي الفلز من التآكل والتلف. أما إذا اختلف في تطابق الشبكة الفراغية للأكسيد والمعدن عن 15%، فإن طبقة الأكسيد تزداد سمكا

²⁰ نفسه، ص 27.

²¹ شلش عادل، ص 9.

²² Cronyn, J.H ; *The Elément of Archaeology Conservation*, Routledge, 1990, P .166.

²³ Smallman ; R.E, Bishop, R.J,op.cit, p. 398.

²⁴ Scully.J.C ; *The Fundamentals of corrosion*, pergomon press-England –P.1

ويزداد استهلاك الفلز لنفسه وتعتبر هذه الطبقة غير واقية²⁵. وبالنسبة للنحاس وسبائكة فإنه يتكون على السطح طبقة من أكسيد النحاسوز الأحمر (Cuprite) ويكون هذا الأكسيد طبقة واقية على السطح إن لم يزد 100 انجستروم وبزيادة درجة الحرارة مع زيادة سمك الطبقة فإنها تصبح مسامية مما يسمح بدخول الغازات كما يسهل ذلك وجود عيوب شبكية في طبقة الأكسيد²⁶.

2- تأثير بخار الماء: تتأثر الآثار النحاسية بالرطوبة وتذبذب الرطوبة من حولها ما بين التكتيف والتبخر مما يؤدي إلى حدوث عيوب في التركيب البلوري لسطح الفلز مما يسهل عملية سحب الإلكترونات من الفلز نفسه.

إن عملية سحب الإلكترونات في الجو الرطب تتم بواسطة جزيئات كل من الأكسجين وبخار الماء وهذا يؤدي إلى تكوين قواعد نشطة جداً (OH) حيث تتحد ثانياً وبخار الماء مكونة فوق أكسيد الهيدروجين $H_2 O_2$ وهذا يؤدي إلى خلق عيوب تركيبية أخرى خصوصاً في فراغات التكوين الشبكي بالإضافة إلى أن بخار الماء المنكثف أو الناتج عن تحلل فوق أكسيد الهيدروجين يمول العملية بالوسيط الإلكتروني المطلوب لتكوين خلية كهربية. فبالنسبة للنحاس فبعد تكون أكسيد النحاسوز وزيادة سمكها وتعرضها للتشقق والشروخ فإن ذلك يجعل سطح الفلز على اتصال مباشر بالهواء المحمل ببخار الماء. الأمر الذي يؤدي إلى تكوين خلايا كهربائية موضعية يتصرف عندها النحاس كقطب موجب ويختزل الأكسجين على سطح الفلز على اتصال مباشر بالهواء المحمل ببخار الماء. الأمر الذي يؤدي إلى تكوين خلايا كهربائية موضعية يتصرف عندها النحاس كقطب موجب ويختزل الأكسجين على سطح الكوبريت مكوناً أيونات الهيدروكسيد السالبة والتي تزيد من قيمة الأس الهيدروجيني داخل مسام الأكسيد وتحول طبقة (أكسيد الفلز) الواقية إلى طبقة مسامية غير واقية وينتج عنها تكوين أكاسيد قاعدية ثم مركبات قاعدية للفلز بصفة عامة طبقاً للأيونات المتوفرة في الوسط المحيط²⁷.

3- تأثير ثاني أكسيد الكربون : يوجد ثاني أكسيد الكربون في الهواء المحيط بالأثر كأحد مكوناته الغازية بالإضافة إلى وجود نسبة منه مذابة في المياه سواء مياه البحر أو في المياه الجوفية كما إنه يعتبر من المكونات الأساسية لأجواء المقابر وثاني أكسيد الكربون بنسبة الموجودة في الجو الجاف غير ضار بالآثار المعدنية حيث ثبت بالتجربة أنه في بعض الحالات يكون من المكونات الواقية.

Narin.J. Fitzgerald and Atrers, A ; Atomspheric corrosion of copper, James & James science publishers Ltd ²⁵

P.86

Idem, p 88 ²⁶

Scott. D.A ; Copper Compounds In Metals And colorants oxides And Hydroxides. Studies in con. 1997 ²⁷

vol. 42 P. 97.

وفيما يلي سنتناول بالشرح دور ثاني أكسيد الكربون في عملية تآكل النحاس، أولاً يتم تكوين طبقة من أكسيد النحاسوز الأحمر التي غير ثابتة في الحالة الصلبة. وثاني أكسيد الكربون هو المسؤول عن تكوين التركيب الطبقي لنواتج الصدأ على سطح المعدن وقد يتحول أكسيد النحاسوز إلى أكسيد نحاسيك بزيادة نسبة الأكسجين حيث يكون أيون النحاسيك أسهل ذوباناً من أكسيد النحاسوز.

وفي وجود الرطوبة يتكون حمض الكربونيك مما يكون الوسط الحامضي اللزم لإتمام التفاعلات، وقد اتضح أن ثاني أكسيد الكربون يدمص بسهولة مع أيون الأكسجين نشيط الحركة مكوناً أيون الكربونات السالبة²⁸ CO₃.

في ختام هذا الشرح نجد أنه في الأجواء المحتوية على نسبة عالية من الرطوبة مع وجود ثاني أكسيد الكربون تتكون كربونات النحاس القاعدية المعروفة باسم المالاكيت Malachite CuCO₃ وفي الأجواء الجافة تتكون كربونات النحاس القاعدية المعروفة باسم الازوريت Azurite Cu(OH)₂ وهي أقل انتشاراً من المالاكيت. وكلاهما قد يتغير مستقبلاً طبقاً للأيونات المتوفرة خاصة إذا كانت هذه الأيونات لأحماض أقوى من الكربونيك²⁹.

4- تأثير غاز ثاني أكسيد الكبريت: وهو أخطر الموثات تأثيراً على الآثار النحاسية لسهولة تأكسده إلى حامض الكبريتيك في وجود الرطوبة مما يساعد على تنشيط عملية تكوين طبقة من أكسيد الفلز حتى يزداد سمكها وتصبح مسامية ثم يعمل محلول حمض الكبريتيك كموصل كهربائي بين الفلز (قطب موجب) وطبقة الأكسيد (قطب سالب) تنتهي بتكوين كبريتات الفلز. ففي حالة النحاس تتكون طبقة (أي لون....) اللون من كبريتات النحاس القاعدية والمعروفة باسم البروكانتيت³⁰ Brochantite CuSO₄.3Cu(OH)₂.

5- تأثير غاز كلوريد الهيدروجين: إن بخار حامض الهيدروكلوريك الموجود في الجو يؤدي دوره كعامل مساعد لتنشيط عملية تكوين طبقة الأكسيد مثل ثاني أكسيد الكبريت وتستمر هذه العملية حتى زيادة سمك طبقة الأكسيد من 155 انجستروم وتصبح مسامية ثم يتخللها الغاز ليزيد من العيوب التركيبية بها حتى يصل إلى السطح الفاصل بين الأكسيد والفلز فتبدأ أيونات الكلوريد السالبة في الانتشار إلى الداخل أن مع أيونات الفلز الموجبة مكونة كلوريد النحاسوز الأخضر. CuCl بينما يستمر امتصاص الغاز على سطح طبقة الأكسيد³¹.

Goffer,Z ;Op.cit, 1980 P.289. ²⁸

Fontana, M.G ; «Corrosion Engineering» - Material Science and Metallurgy Series- 3rd edition – ²⁹
1987..P.387.

Fontana,(M.G) , Op.cit, P.344. ³⁰

Shrein.(L.L) Op.cit,P.58. ³¹

أما في الجو الرطب فإن طبقة كلوريد النحاسوز تمتص بخار الماء لتكوين الموصل الكهربائي المطلوب لتكوين خلية كهربائية موضعية بين طبقة أكسيد النحاسوز (قطب موجب) وطبقة كلوريد النحاسوز (قطب سالب) مما يؤدي إلى تكوين طبقة خضراء غير للذوبان من كلوريد النحاسيك القاعدي المعروف باسم الأتاكاميت $Cu_2(OH)_3$ وفي حالة زيادة الرطوبة. تتكون طبقة سوداء من أكسيد النحاسيك (التينوريت) وطور آخر من كلوريد النحاسيك القاعدي وهو الباراتاكاميت في صورة مسحوق أخضر طباشيري أقل ثباتاً من الأتاكاميت³²، وبالنسبة للفضة ذو البيض والذي يتأثر كيميائياً بالضوء ويظهر ذلك في صورة نقص بسطح الأثر.

6- غاز كبريتيد الهيدروجين: يؤثر هذا الغاز على الفلز بفقدته لمعانة وبريقة حيث إنه بمجرد تلوث طبقة الأكسيد الأولى في النحاس فإن لونه يتغير إلى اللون الأسود كما أن طبقة كبريتيد النحاس غالباً ما تشتمل على الكثير من العيوب التركيبية بالإضافة إلى كونها موصلاً كهربائياً جيداً³³.

ب - التلف في الوسط السائل: ينشأ هذا التلف تحت تأثير التيارات الكهربائية التي تنشأ عن تكون خلايا كهروكيميائية على سطح الفلز نتيجة لتفاعل الأثر والإلكتروليات المحيطة (يسمى بالتآكل الكهروكيميائي) وهو يشبه التفاعلات التي تحدث في الوسط الرطب لأنه يشترط لحدوث هذا التآكل وجود الرطوبة أو المحاليل الإلكترونية حتى يتم التوصيل الكهربائي لذلك قد يسمى هذا التآكل بالتآكل الرطب³⁴.

1-التآكل الجلفاني:

يحدث غالباً للمشغوت المكفئة ويسمى بتآكل الأزواج المعدني (التآكل الجلفاني ويحدث هذا النوع من التآكل عندما يتواجدان فلزان مختلفان من حيث النشاط الكهروكيميائي في حالة تلامس مع بعضهما البعض مع وجود الكتروليت ما أو (يتواجدان في السبيكة الواحدة)، ونتيجة لوجودهما معاً يحدث التفاعل معتمداً على نوع الفلزين وموقعهما في السلسلة الكهروكيميائية وتركيز المحلول الإلكتروني ودرجة حرارته، ويحدث نتيجة هذا التفاعل أن يتآكل الفلز الأنشط في السلسلة الكهروكيميائية حيث يتصرف كأنو والتي تحدث عنده عملية الأكسدة وتخرج الإلكترونات مما يتسبب في ذوبان الفلز عن طريق تحوله إلى أيونات بينما يتصرف الفلز الآخر كاثود، وكلما زاد الفرق في الجهد الكهربائي بين الفلزين كلما كانت الفرصة أكبر لحدوث هذا النوع من التآكل³⁵.

³² سماح (السيد سعد جعفر)، علاج و صيانة التحف النحاسية المكفئة بالذهب و الفضة، القاهرة، 2008، ص58.

³³ عنايات (المهدي)، فن أشغال المعادن والصياغة، القاهرة، 1993، ص 16-17

³⁴ شاهين (صلاح)، الكيمياء، جامعة عين شمس، 1983، ص 184.

³⁵ محمد (أحمد الشاعر)، الطرق والأساليب العلمية لحفظ وترميم المقتنيات الفنية، المعهد العلمي الفرنسي للدراسات الشرقية بالقاهرة 2002 ص 237

وقد يحدث تآكل أو ذوبان لأحد مكونات السبيكة تاركاً باقي السبيكة في تركيب بنائي مسامي (التآكل الاختياري) وتحفظ السبيكة في هذه الحالة بنفس الشكل ولكنها تكون ذات خواص ميكانيكية ضعيفة ويحدث هذا النوع من التآكل في السبائك التي تحتوي على عناصر معدنية قابلة للحركة أو الإزاحة مثل الزنك في سبيكة البراس حيث يحدث لها Désinfestation.³⁶

طرق علاج الحلي النحاسية:

لقد كانت القطعة موضوع الدراسة كما سبق ذكره مغطاه بطبقة سوداء يصعب معها تحديد أماكن الفضة والنحاس لذلك وجب الحرص عند التنظيف حيث أن الفضة عبارة عن تحديد أماكن الفضة والنحاس لذلك وجب الحرص عند التنظيف حيث أن الفضة عبارة عن رقائق رفيعة قد تتأثر بالتنظيف الميكانيكي وقد تضعف تحت التأثير الكيميائي لذلك تم خطوات التنظيف كالتالي:

1-التنظيف الميكانيكي: إن أساس التنظيف الميكانيكي هو إحداث جهد موجه لتفكيك أو إزالة نواتج التآكل الخارجية الموجودة على سطح الأثر والتي تختلف في أشكالها ومواقعها على الأثر.

وقد اختير التنظيف الميكانيكي لإزالة نواتج التآكل من على الأسطح المكفنة لأن الطرق الميكانيكية يمكننا التحكم فيها بتقليل أو بزيادة الجهد المبذول طبقاً لسمك طبقة التآكل، ولكن يجب مراعاة أنه في حالة التآكل قد تكون الأسطح مزخرفة بالنقش الغائر أو البارز مما يصعب نعه تحديد الشكل ومعرفة مستوى السطح الأصلي والحد الفاصل بينه وبين طبقات التآكل مما يستلزم معه أن ينفذ التنظيف الميكانيكي بحذر شديد حتى لا يحدث طمس أو خدش للنقوش الأثرية.

يعتبر التنظيف الميكانيكي من أنجح الطرق وأكثرها أمناً على الأثر وذلك لعدم تسببه لأي تغيرات كيميائية لا لأثر، كما أنه من الطرق التي يمكن تطبيقها موضعياً وبالتالي فإن مساحة التنظيف تكون محدودة مما يكفل نوعاً من التحكم فوق المساحة المراد تنظيفها دون الأخرى على سطح الأثر، هذا بالإضافة إلى إمكانية التحكم فيها وإيقافها في أي لحظة ، أثناء أداء عملية التنظيف وتبدأ عملية باستخدام فرشاة ناعمة لإزالة ما يمكن إزالته من على سطح الأثر. يمكن تعريف التنظيف الميكانيكي بأنه عملية إزالة الرواسب ومركبات الصدأ الخارجية التي تعلوا الأثر عن طريق ممارسته إجهاد موجه لتفكيك هذه الرواسب ومركبات الصدأ دون استخدام الماء أو المحاليل الكيميائية.

كما أشار الشاعر إلى الحالات التي يكون فيها من الضروري تطبيق أحد طرق التنظيف الميكانيكي مثل الحالات التي يكون فيها السطح الأصلي للأثر مغطى بترسيبات ضعيفة الالتصاق وعندما تكون طبقات نواتج الصدأ المتداخلة مع السطح الأصلي غير متجانسة أو مسامية ، وعندما يكون عمر الأثر يؤدي إلى فقدان السطح الأصلي، وفي الحالات التي تكون فيها نواتج الصدأ الداخلية لها

³⁶ ابراهيم (سالم منصور)، هندسة التآكل وطرق للتصدي له، دار الراتب الجامعية، بيروت ص102.

نفس طبيعة وتركيب النواتج الخارجية كما يفضل استخدامها في حالات الآثار المكفنة أو المطلية بالميناء. نظراً لإمكانية تعرض الأثر للأخطار أثناء معالجته لذلك لا يوضح فوق منضدة صلبة أو مسند صلب مثل الجبس أو أن نعرضه للشد بفتائل خاصة، بل يفضل أن يوضع على منضدة الأمان وهي عبارة عن منضدة مستديرة الشكل قابلة للدوران حول عمود قائم وبالتالي يمكن دوران الأثر حول نفسه دون لمسة مطلقاً كما يفضل أن يوضع الأثر على مسند من الفوم لامتناس الضربات الناتجة من استخدام الأدوات اليدوية³⁷. ويستخدم لهذه الطريقة عدداً من الأدوات اليدوية ذات الأشكال المختلفة هذا بالإضافة إلى استخدام بعض الآلات والمعدات الميكانيكية، ويتوقف اختيارياً منهم على نوع وحجم وحالة الأثر وطبقات الصدأ وكذلك درجة التصاق مركبات الصدأ أو العوالق الأخرى بسطح الأثر، وكذلك على مدى خبرة المرمم بالعمل ومدى تمكنه من التحكم في هذه الآلات.

تشمل الأدوات اليدوية مجموعة الإبر الدقيقة المثبتة في أيادي خشبية أو معدنية، وكذلك مجموعة من الأزاميل الدقيقة المختلفة الأشكال والفرر والمشارط وكذلك أدوات تنظيف الأسنان حيث يتم استخدام إبر رفيعة ومدببة من الصلب في النقر في حالة طبقات الصدأ التي تأخذ شكل صفائح بينما تتم عملية الشطف والكشط بواسطة أزاميل صغيرة مختلفة المقاسات ومشارط حادة حيث تستخدم هذه الأدوات في كشط أو كحت الطبقات السميكة من مركبات الصدأ مع المحافظة على طبقة الباتينا بحيث تستخدم هذه الأدوات غي اتجاه موازي لسطح الأثر وليست عمودية عليه، كما يجب تجنب استخدام هذه الأدوات مع الآثار الدقيقة حتى لا تتسبب في إتلافها. كما لا بد وأن يستخدم هذه الأدوات بمنتهى الحذر حيث أن التنظيف بالنقر مثلاً يعمل على تولد ضغط شديد على الجسم مما يعرضه للتشقق خاصة في المناطق الضعيفة أو التي بها شروخ، كما أنه في حالة ما إذا كانت نواتج الصدأ الحاملة للسطح ضعيفة الالتصاق فإن القوى المؤثرة يمكن أن تؤدي إلى تطاير الشظايا الذي قد يؤدي بدوره إلى فقد موضعي للسطح يصعب تعويضه، كما يجب استخدام عدسة مكبرة عند التنظيف الميكانيكي. لتحديد الأجزاء التي تتطلب التنظيف وإمكانية الحرص في استخدام الأدوات دون خدش السطح الأصلي، ويلى التنظيف الميكانيكي استخدام الفرشاة لإزالة المواد الغريبة من على سطح الأثر خلال خطوات التنظيف لذلك حيث تكشف للمرمم مدى تقدم العمل ويشير Plenderlith³⁸ إلى أنه يتم اختيار الفرشاة المناسبة حسب حالة الأثر الذي يتم التعامل معه وكذلك على نوعية المواد الغريبة التي يتم إزالتها بواسطة الفرشاة من على سطح الأثر فمثلاً نجد أن فرش الأسنان ذات الشعر الخشنة مفيدة جداً عند استخدامها مع الآثار البرونزية بعد عمليات الاختزال كما يمكن أن تتم

³⁷ محمد (أحمد الشاعر)، المرجع سابق، ص 207.

³⁸ Plenderlith, (H .J) Tarraca,(B) ; The conservation

هذه العملية آلياً عن طريق تثبيت الفرش المناسبة على الفريزه. كما تستخدم الفرش ذات الشعيرات المصنوعة من النايلون مع الأعمال الدقيقة مثل المجوهرات وأجزاء الفضة المطعم بها النحاس. ونظراً لأن السطح الخارجي للقطعة مغطى بطبقة رقيقة جداً من كبريتيد الفضة وكبريتيد النحاس، وهذه النواتج شديدة الالتصاق بالسطح لذلك فإنه يصعب اختيار الطريقة الميكانيكية التي تزيلها ولا تتسبب في خدش السطح أو أسلاك التكفيت، لذلك فقد استخدمت فرشاة ناعمة لإزالة كبريتيد الفضة وكبريتيد النحاس ثم استخدام مشرط مغطى بقطنة جافة وفي اتجاه مواز للسطح، ولقد تم تطبيق ذلك بحذر شديد نظراً لإختفاء السطح الصلي وصعوبة تحديد أماكن الفضة والذهب والنحاس الموجودة أسفل الطبقة المعتمة.

2- **التنظيف بالمحاليل الكيميائية** : بعد الانتهاء من التنظيف الميكانيكي ، تبقى بعض مناطق السطح التي مازالت ملتصقة بها نواتج الصدأ وتحتاج إلى محاليل كيميائية لإذابتها، وفي حالات التكتيت يصعب استخدام الكمادات لإزالة مركبات الصدأ إلا في المناطق الخالية من التكتيت حيث أنه يمكن أن يكون المحلول المستخدم يصلح لتنظيف أحد فلزات التكفيت ولكنه يضر بالآخر.

يقوم التنظيف الكيميائي على استخدام مواد كيميائية فعالة لها القدرة على إذابة أو تغيير نواتج الصدأ الخارجية أو ما يوجد على سطح المعدن من مواد غريبة عن طريق التفاعل الكيميائي المباشر دون الإضرار بمركبات الصدأ الداخلية أو بالمعدن، وتستخدم هذه الطرق لإزالة نواتج الصدأ الملتصقة بالسطح المعدني والتي لم تصلح معها الطرق الميكانيكية السابقة، ويتم اختيار هذه المادة الفعالة تبعاً للطبيعة الكيميائية لنواتج الصدأ أو التكلسات المراد التخلص منها، كما أن وجود حبيبات خاملة مثل حبيبات السليكا بالتكلسات العلقة بالأثر والتي تكون مرتبطة بقوة من المواد العضوية يمكن أن تقلل من كفاءة التنظيف، وذلك بسبب امتصاصها لأجزاء من المنظف مما يؤدي إلى استفادة المنظف³⁹، في حين عندما تكون الحبيبات دقيقة جداً فإنها تساعد عملية التنظيف حيث إنها تساعد على استحلاب الجزء الزمني من الاتساخات وبالرغم من أن التنظيف الكيميائي من طرق التنظيف السريعة ومنخفضة التكاليف في بعض الأحيان عن غيرها من الطرق التي تتطلب تجهيزات وأجهزة باهظة التكاليف إلا أنها قد يتسبب عنها بعض الأضرار للآثار⁴⁰ وذلك نظراً لصعوبة التحكم في فاعلية وسلوك هذه المحاليل الكيميائية على سطح الأثر وإيقافها عند حد معين حيث غنها يمكن أن تنفذ إلى السطح الأصلي للمعدن وتسبب تدميراً أو إزاحة لبعض الزخارف الموجودة على سطح المعدن لذلك توصي⁴¹ Jedr Zefewska بعدم استخدام هذه الطريقة في حالة الأبار الهشة أو الضعيفة، كما يجب

³⁹ Schwartz, R.M. ; «Surface Active Agents and Detergents » -vol. II. 1958 p580.

⁴⁰ محمد (أحمد الشاعر) ، مرجع سابق، ص210.

⁴¹ JedrZefewska, H.M ; «Some New Experiments In The conservation of Ancient Bronze»
In Recent Advance In conservation, Butter worth, London, 1988 P. 146.

شطف الأثر جيداً بعد استخدام أي من هذه الطرق وإزالة أي بقايا منها من على سطح المعدن، ويشير محمد الشاعر⁴² إلى الحالات التي يجوز فيها خضوع الأثر للتنظيف الكيميائي كما يلي:

- أن يكون السطح الأصلي للأثر ، سواء كان معدنيا ، أو لا ، مغطي بطبقة سميكة من الرواسب الطينية أو الكلسية.

- عندما يكون السطح المعدني نغطي بطبقة رقيقة جداً من نواتج الصدأ.

- أن يكون السطح الأصلي يمثل السطح البيئي لطبقتين من نواتج الصدأ لهما

طبيعة مختلفة.

- كذلك عندما تكون طبقات الصدأ كثيفة وسميكة مما يلزم تليينها قبل البدء في التنظيف الميكانيكي.

والعناصر الفعالة المستخدمة في عملية التنظيف الكيميائي للأثار النحاسية، المختلفة منها المحاليل الحمضية، ومنها القاعدية، ومنها الأملاح، ومنها مركبات معقدة تسمى بالعوامل النازعة، وإن كانت المحاليل القلوية لها تأثير معتدل على النحاس حيث أنها لا تهاجم المعدن بل تقوم بإذابة نواتج الصدأ فقط، وذلك لطبيعتها الصابونية والمتحللة لذلك فإن لديها القدرة على نقتيت المواد العضوية إلى أجزاء صغيرة قابلة للذوبان وكذلك حبيبات التربة المنفتحة كما إنها تذيب المكونات غير العضوية من مركبات الصدأ، هذا بالإضافة إلى أنها تساعد على خلق حالة تعادل لأي تفاعل حمض ناتج عن تأثير التربة والذي قد يؤدي إلى زيادة التلف ولكنها تترك سطح الأثر قائم اللون. وبالرغم من أن معظم نواتج الصدأ تذوب في الأحماض، فإنه يجب أن يكون استخدامها بتركيزات منخفضة جداً ويكون ذلك في أضيق الحدود، كما لا بد أن يتم غسل المعدن بعد التنظيف بها جيداً بالماء أو بغمره في حمامات ماء متتالية ولفترات طويلة في الماء مع مداومة تغيير الماء وذلك لإزالة أي بقايا لهذه الأحماض قد تكون عالقة بالسطح، حيث أن عدم إزالتها نهائياً سبباً في بدء عملية الصدأ من جديد.

3- التنظيف الكيميائي :

أ-تنظيف الأسطح الخارجية المزخرفة بالتكفيت بالقطعة والغطاء باستخدام المحلول الذي أسميناه (أ) (يتكون من 20 % حمض الفورميك + 3% حمض الأمونيا + 4 % ثيووريا) لإزالة كبريتيدات النحاس والفضة ذات اللون الأسود وذلك باستخدام المشروط ويكون مغطي بقطعة قطن مندهاه بالمحلول ويكون التنظيف موازي لسطح الأثر ودون ضغط على مناطق الزخرفة وأسلاك التكفيت، ويلي استخدام قطعة مبللة بماء مقطر بالتتابع ثم الانتقال إلى منطقة أخرى في الضلع

⁴² محمد (أحمد الشاعر)، مرجع سابق، ص211.

وتنظيفها ثم المسح بالقطنه المبللة بالماء المقطر حتى ننتهي من تنظيف الضلع بأكمله ثم رش الضلع بعد التنظيف باستخدام ماء مقطر محتوي على كحول الايثيلي بنسبة 10 % ثم يتم تغطية الضلع بأكمله بقطعة قطن جافة مع الضغط عليها لامتصاص ما ترسب على السطح من محاليل ويمكن تكرار الرش والتجفيف لأكثر من مرة ثم يجفف الضلع جيداً بالقطن ويعرض لتيار الهواء لضمان التجفيف، ثم يتم عزله مباشرة باستخدام محلول العزل⁴³.

ب- تنظيف السطح الداخلي للقطعة والغطاء باستخدام المحلول الذي أسميناه (ب) ، ولتنظيف الجزء الداخلي من القطعة توضع القطعة مسندة على الأضلاع الخارجية لذا يجب وضع قطعة قطن سميكة تغطي السطح الخارجي المزخرف الذي تم تنظيفه وتفصل بينه وبين المنضدة الموضوعية عليها القطعة. ولقد استخدم في المحلول (ب) (5% حمض الستريك + 4 % ثيوبيوريا) لتنظيف الكلوريدات النحاسية الخضراء، واستخدام المحلول (ج) (52% حمض الفورميك + 5% امونيا + 4 % ثيوبيوريا) لإزالة التالف السوداء من كبريتات النحاس والتي لم تزال بالمحلول (أ).⁴⁴

وتتبع طريقة التتابع بين المحلول المنظف والماء المقطر في تنظيف الأضلاع من الداخل أيضاً، ثم ترش بالماء المحتوي على الكحول، ثم تجفف وتعزل بنفس الطريقة السابقة.

ج- تنظيف القاعدة من الداخل بتطبيق المحلول (أ) باستخدام القطن ثم معالجته وتجفيفه بالطريقة السابقة.⁴⁵

4-العزل: يمكن استخدام طلاءات واقية لمنع حدوث التآكل مرة أخرى بعد إجراء خطوات العلاج ويعتمد اختيار الطلاء الواقي على ظروف البيئة المحيطة، وخبرة المرمم ولكن هناك عيوب بطبقة الطلاء مما يغير من خصائصها ووظيفتها كطبقة واقية مثل أن تكون ضعيفة الالتصاق بالسطح أو أنها تحتوي على هواء ورطوبة تؤدي إلى استمرار حدوث التآكل. ومما سبق يتبين لنا أن حدوث التآكل لهذه السبائك يعتمد على نوع الوسط المسبب للتآكل من حيث وع الأيونات المحلية الموجودة به تركيزها ومدة تعرض الأثر لها، كما يعتمد على نوع الفلزات المكونة للسبائك من حيث جهودها الكهربي وترتيبها في السلسلة الكهروكيميائية. وخلاصة القول، فإننا استنتجنا على ضرورة احتفاظنا بترائنا الحضاري وصيانته ولا يكون هذا إلا إذا تتبعنا الخطوات الصحيحة لتخليصه من كل عوامل التالف، وعدم إضرار المواد المستخدمة في العلاج والترميم بمادة الأثر على المدى الطويل ضمانا لسلامة الأثر وبقائه في حالة طيبة بصفة دائمة للأجيال.

⁴³ سماح (السيد سعد جعفر)، المرجع السابق، ص 123.

⁴⁴ نفسه.

⁴⁵ نفسه.