قسم ترميم الآثار
الفرقة الأولى

1- تعريف الزجاج Definition of Glass :

الزجاج هو مادة شفافة صلبة غير متبلورة Amorphous ، سهلة الكسر ، ينتج من صهر بعض المركبات الكيميائية غير العضوية ، ثم بردت فتحولت إلى الحالة الصلبة دون أن تتبلور، حيث مرت من حالة السيولة إلى حالة الصلابة – أثناء تصنيعها – بالسرعة الكافية لمنع تكون البلورات فى السائل المنصهر. لذا يعتبر الزجاج حالة رابعة من أحوال المادة حيث يجمع فى صفاته وخصائصه حالتى السيولة والصلابة حسب درجة حرارته .

لذلك يمكن أن نطلق عليه (سائل تحت التبريد) Supercooled liquid ويمكن القول بأن الزجاج يعتبر من المنتجات الجاسئة (أى التى تقاوم تغير شكلها إلا إذا كسرت) كما أنه يُعرف على أنه مادة غير عضوية ناتجة من الانصهار وبردت إلى درجة لا يحدث معها تبلور وهو بصفة خاصة مادة يمكن تشكيلها فى درجات حرارة معينة سواء لعمل المجسمات والمسطحات منها ما هو شفاف ملون أو غير ملون ونصف شفاف ومعتم فى حالة الزجاج السيراميكى (المتبلور)

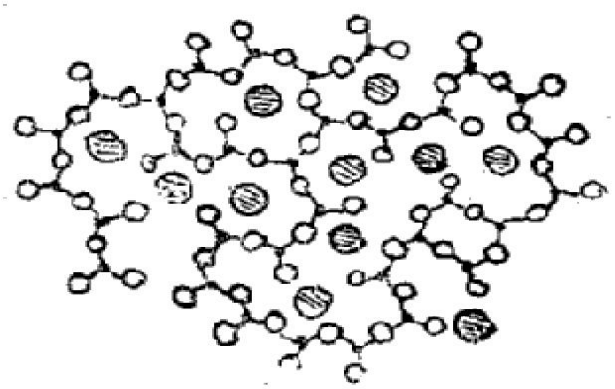
2- التركيب البنائى للزجاج : . Structure of Glass

ناقش العديد من العلماء الآراء والنظريات التى تتصل بتركيب مادة الزجاج ، وترتيب ذراتها الداخلية ، ومن هذه الآراء :-

أ- اعتبار المواد الزجاجية بلمرات أو مركبات ذات أوزان جزئية عالية ترتبط ذراتها ، أو جزيئاتها بروابط أهمها الروابط التساهمية Covalent Bonds ، وتمتد جزيئاتها إلى أطوال كبيرة فتصبح كالسلاسل ، وقد تنتظم بعض السلاسل فتكون نظاماً بلورياً ، والباقى لا ينتظم فيكون نظاماً عشوائياً ، وتوجد الأجزاء المنتظمة بنسبة صغيرة بالنسبة للأجزاء العشوائية .

ب- وتعتبر نظرية النظام الشبكى العشوائى Random Net-Work Theory لتركيب الزجاج هو شبكة متصلة من الأيونات تمتد فى الاتجاهات الثلاثة ، وتتكون هذه الشبكة من أكاسيد العناصر المكونة للزجاج Glass Formers كأكسيد السليكون Sio_2 ، أما فجوات الشبكة فإنها تحتوى على أيونات المادة القلوية مثل الصوديوم Na^+ أو البوتاسيوم K^+ ، وتتصف وحدات الشبكة بعدم وجودها فى ترتيب معين أو تجمعات منتظمة . والشكل رقم (1) يوضح توزيع الأيونات فى شبكة زجاج سليكات الصوديوم . حيث نجد أن كل أيون من السليكون محاط بأربعة أيونات من الأكسجين مكوناً شكل هرم رباعى Tetrahedron يعرف باسم مجموعات Sio_4 مرتبطة ببعضها البعض ، أما فجوات الشبكة فإنها تحتوى على أيونات الصوديوم .

قسم ترميم الآثار
الفرقة الأولى



● Si أيون السليكون

○ O أيون

⊖ الأوكسجين

شكل رقم (1)

يوضح شبكة سليكات الصوديوم

جـ – ويتجه رأى كثير من العلماء إلى اعتبار أن المواد الزجاجية تتكون من سوائل أو مواد منصهرة بردت بطريقة لا تسمح بتبلورها أى أنها سوائل تحت مبردة Supercooled Liquids ثبت الترتيب الوضعى لذراتها فى هيئة عشوائية ، ويصبح الزجاج عندئذ كأنه مادة صلبة غير متبلورة وله نفس تركيب السوائل . ونجد أن المواد تصنف إلى أربع حالات : .

الحالة الغازية Gaseous State ، الحالة السائلة State Liquid ، الحالة الزجاجية Glass State الحالة الصلبة (البلورية) State Solid.

وتتميز حالة الجوامد المتبلورة بترابط ذراتها لتكوين نظام شبكى خاص يبنى ويكرر نفسه فى الأتجاهات الثلاث المعروفة بشكل نظام شبكى خاص ومميز للمادة . فإذا حدث وسخنت المادة الصلدة لدرجة حرارة مرتفعة فإن ذلك سوف يؤدى إلى تكسر الخلية البنائية المكونة للنظام الشبكى ، ثم فك الترابط بين جزئيات المادة وتباعدها عند انتصار المادة الصلدة وتحولها إلى الحالة السائلة ، ثم إلى الحالة الغازية بمواصلة رفع درجة الحرارة ، حيث تتسع المسافة بين جزئيات المادة بصورة كبيرة ، فإذا حدث وخفضت درجة الحرارة بالتدريج فإن هذه العملية تأخذ مساراً معاكساً . حيث تضيق المسافات بين جزئيات المادة وتتحول إلى الحالة السائلة ومنها إلى الحالة الأولى التى كانت عليها المادة قبل رفع درجة الحرارة ، حيث تأخذ الجزئيات أو الذرات فى الترابط لتعيد ترتيب نفسها وفقاً لنظام شبكى معين . فإذا افترضنا أن درجة الحرارة قد خفضت تدريجياً حتى تحولت المادة من الحالة الغازية إلى السائلة وفجأة خفضت درجة الحرارة بمعدل كبير ، فإن المادة سوف تتحول من الحالة السائلة إلى الحالة الصلدة . دون أن يكون هناك وقتاً كافياً أمام الذرات لتعيد ترتيب نفسها وفقاً لنظام شبكى مميز للمادة بل سوف تتجمد فى مكانها ، وتسمى هذه الحالة Supper Cooled Liquid أو الزجاج بالمعنى المعروف .

قسم ترميم الآثار
الفرقة الأولى

3- المواد الخام الأساسية المستخدمة فى صناعة الزجاج القديم :-

يعتبر الزجاج المصرى القديم من الناحية الكيميائية من النوع المعروف باسم سيلكات الصوديوم والكالسيوم (Ca, Na, SiO_2) ، أما الزجاج القديم خارج مصر بصفة عامة فإنه يتكون من سليكات البوتاسيوم والكالسيوم (Ca, K, SiO_2) ، ولم يستخدم البوتاسيوم فى الزجاج المصرى القديم إلا فى القرن العاشر الميلادى . أى أن المكونات الأساسية للزجاج القديم هى : السليكا وأكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم وأكسيد الكالسيوم ، حيث نجد لكل من هذه المواد دورها الهام فى تركيب الخلطة الزجاجية حيث :

أ- السليكا ـــــ تعتبر الهيكل الأساسى للزجاج وتمثل عامل التزجيج الحمضى الأساسى .

ب- الصوديوم أو البوتاسيوم ـــــ تمثل عوامل الصهر القلوية أو مساعدات الصهر Fluex .

جـ- أكسيد الكالسيوم ـــــ عامل التثبيت فى الزجاج .

أ- السليكا Silica :

تعتبر السليكا المكون الأساسى للزجاج أى أساس التكوين الشبكى للزجاج Network –former ومن أهم مصادرها :

- حبيبات الكوارتز المجروشة ، حيث تمتاز بخلوها من الشوائب .
- حبيبات الظران " الفلنت "المجروشة ، حيث تعتبر من أنقى مصادر السليكا .
- الرمال العادية : تعد المصدر الأساسى للسليكا فى صناعة الزجاج القديم ، وهى ثلاث أنواع :
  - الرمال البيضاء : ويمتاز هذا النوع بالجودة لخلوه من الأكاسيد الحديدية ويحتوى على نسبة عالية من كربونات الكالسيوم .
  - الرمال الصفراء : وتحتوى على نسبة من أكاسيد الحديدوز المائية limonite التى تعطى الزجاج المنتج درجة من اللون الاخضر المائل للاصفرار.
  - الرمال الحمراء : يحتوى هذا النوع من الرمال على نسبة عالية من الشوائب وأكاسيد الحديد خاصة الهيماتيت التى تؤثر فى لون الزجاج المنتج ، ويعد هذا النوع من أسوء أنواع الرمال المستخدمة .

قسم ترميم الآثار
الفرقة الأولى

ويجب أن يكون حجم حبيبات الرمال المستخدمة متوسطاً من " 0.1 : 0.5" مليمكرون لأنه إذا كانت الرمال المستخدمة ذات حبيبات كبيرة الحجم فإن ذلك سوف يؤدى إلى ضرورة توفير درجة حرارة عالية للصهر وايضا مدة صهر أطول ، أما إذا كانت الحبيبات صغيرة الحجم عن اللازم فسوف يؤدى ذلك إلى إحتواء المنتج الزجاجى على العديد من الفقاعات الهوائية Air bubbles . كما يجب أن تكون الرمال خالية إلى حد كبير من الشوائب . ويتم ذلك عن طريق إجراء عملية غسل متكرر لها وتجفيفها جيداً.

ب-المواد القلوية Alkali Materials:-

لما كان من المتعذر على صانعى الزجاج فى العصور المبكرة الوصول إلى درجة الحرارة المرتفعة اللازمة لصهر المواد الخام الداخلة فى صناعة الزجاج " وهى أساس السليكا والتى تنصهر عند درجة حرارة حوالى 1750°م ، فكان لابد من إضافة مادة قلوية لخفض درجة الانصهار وحتى تصل إلى حوالى 900° م ، وكانت هذه المادة القلوية المصهرة Flux والتى تعد من مطورات التركيب الشبكى للزجاج Network – modifiers تضاف إما فى صورة مركبات الصوديوم أو البوتاسيوم . وهى على الرغم من كونها غير قابلة للانصهار إلا أنها تتحد مع السيلكا لخفض درجة انصهارها ، ويسمح وجودها بزيادة مدى نطاق تشغيل المجسمات الزجاجية عندما تنتقل حوالى 700 درجه مئوية ، ولكنها لسوء الحظ تقلل من المقاومة الكيميائية للزجاج بتيسير قابليته للذوبان في الماء .

ويستخدم الصوديوم إما فى صورة كربونات $Na_2 Co_3$ أو فى صورة أكسيد Na_2O أو كبريتات "Na_2SO_4" أو نترات Na_2NO_3 . ومن مصادر الحصول على الصوديوم قديما فى مصر رواسب أملاح النطرون الطبيعى والموجودة بكثرة فى وادى النطرون شمال غرب القاهرة ، ويحتوى النطرون الطبيعى " $Na_2 Co_3 NaHCo_3 2H_2O$ على مركبات عديدة من الصوديوم أهمها كربونات الصوديوم التى تتواجد بنسبة من 22.4 وحتى 75 % .

والبوتاسيوم "K" يأتي من ملحين رئيسين ، ملح البارود "Saltpeter" أو نترات البوتاسيوم "KNO_3" وكربونات البوتاسيوم "K_2CO_3" ، وكان رماد اخشاب الغابات وخاصة خشب الزان هو المصدر الرئيسى له ، وكذلك رماد الاعشاب البحرية .

قسم ترميم الآثار
الفرقة الأولى

ج- مسحوق الحجر الجيرى:

ويعد المصدر الأساسى للكالسيوم " فى صورة كربونات الكالسيوم " والذى رأى صانع الزجاج القديم ضرورة إضافته إلى خليط خام الزجاج ، وذلك بعد أن تبين له أن الزجاج المصنوع من السليكا والصوديوم Sodium Silicate Glass عرضه للذوبان فى الماء.

وتتواجد كربونات الكالسيوم بنسبة معينة فى الرمال العادية المستخدمة فى صناعة الزجاج كشوائب، ووجد الصانع أن هذه النسبة تقلل من قابلية الزجاج للذوبان فى الماء لذا نجده بعد ذلك قد حرص على إضافة مسحوق الحجر الجيرى إلى خامات الزجاج ، وذلك عن عمد حتى يتغلب على هذه المشكلة . ووجد بالتجربة إن إضافة بنسبة 10% يعطى الزجاج المتانة Durability والثبات ضد الاجواء الرطبة.