

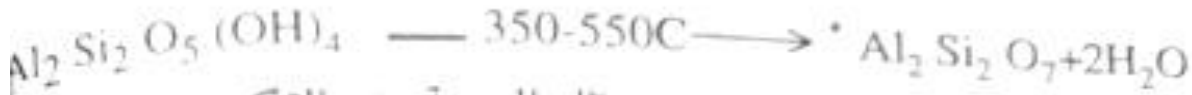
شكل رقم (7) منحنى التغير في وجوه السليكا بتاثير الحرارة

المرحلة الثانية

تبدأ مرحلة أساسية أخرى في حرق الأطنان بدرجة حرارة 350م° وهي بدء تحول الطين إلى فخار Pottery ، تستمر تدريجياً إلى أن تصل ذروتها بحدود 550م°، ويحصل التغير الكيميائي للأطنان خلال انفصال وتبخر جزيئات الماء الداخلة في تركيبه البلوري $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ، وهي أقل خطورة من تبخر الماء الفيزيائي على الأعمال لأنها غير مصحوبة بانكماش في الحجم. تشكل جزيئة الماء وفق النسبة المئوية لبلورة الطين 14% من وزنها الجزيئي وتسمى عملية فقدانها بالزموه dehydration أي إزالة الماء أو عنصره من المركب الكيميائي يتحول بعدها الطين إلى جسيمات مركبة من السليكا والألومينا تفقد معها خواص الطين الأولى ولا يمكن إعادتها بعد هذه المرحلة إلى اللدونة ثانية، يصبح معها الشكل هشاً لا يمتلك الصلابة، المعادلة الكيميائية لهذا التغير فيما يلي:

يتواصل رفع الحرارة تدريجياً لما بعد 120م° ولا يحصل هنا تغير هام با
احتراق لمواد محتمل وجودها عالقة بالطين مثل بقايا مواد نباتية أو ورقية
وغيرها. عند الوصول إلى درجة حرارة 220م° تبدأ عملية تغير كيميائي هام
تواصل لغاية 570م° تقريباً، وهي مرحلة التحول والتغير المتعدد في وجوه
السليكا SiO_2 داخل تركيب الطين، وهي أكثر مراحل الحرق التي يتعرض
العمل بها إلى إجهاد داخلي بسبب هذا التغيير وما يصاحبه من اختلاف في
الانكماش والتمدد المفاجئ للجسم، يدعونا ذلك إلى الثاني في رفع الحرارة
لإتمام التفاعل ولاحقاً مع انعكاس التفاعل ثانية عند مرحلة التبريد، يلاحظ ذلك
مع المنحنى في شكل رقم 7.

تحتوي الأطيان على نسبة مرتفعة من السليكا كجزء من التركيب
البنوي لمعدن الطين أو تراكيب مختلفة أخرى إضافة إلى شكل السليكا الحرة
الموجودة بحالات تفاعلية عديدة أهم أمثلتها الكوارتز Quartz والترايدمايت
Tridymite والكرستوبلايت Cristobalite وغيرها، تتصف جميعها بتركيب
كيميائي متشابه SiO_2 لكنها تختلف بعضها البعض في طريقة ترابطها
وتأصرها ضمن التركيب البنوي لبلوراتها lattice bonds تسمى هذه
الاختلافات وجوه تحول السليكا الذي يحصل ذاتياً مع رفع وخفض درجة
الحرارة، فمثلاً يتحول الكرستوبلايت بتأثير الحرارة من الوجه الأول الفا
(Alpha) إلى الوجه الثاني بيتا (Beta) ثم الثالث وهكذا، هذا التحول
يؤثر على معامل التمدد والانكماش وعلى تحملية الصدمة الحرارية سواء كان
في جسم الفخار أو لاحقاً في طبقة الطلاء الزجاجي التي يجب أن تتوافق
بينهما توافقية لمنع تكسر وتصدع طبقة التزجيج.



Oxidization تغير كيميائي آخر يحصل بحدود تلك الدرجة وهو التاكسد وهو تحول المركبات غير الاوكسيدية إلى أكاسيد. فالمواد غير العضوية الموجودة بهيئة كاربونات أو كبريتات والمواد العضوية بهيئة كاربون تبدأ بالاحتراق والتاكسد مع درجة حرارة 350م وتتواصل إلى ما فوق 1000م طبقاً لنوع وكمية تلك المواد. أغلب المواد الكاربونية تحترق وتتصاعد خارج الطين بهيئة أكاسيد أحادية وثنائية (CO, CO₂) يرافقتها في الوقت ذاته مركبات الكلورايد والفلورايد، تنتهي بدرجة حرارة بحدود 900م، أما الكبريت المتاكسد بثلاث حالات (SO, SO₂, SO₃) يتطلب درجة حرارة أعلى تصل ما بين 100م-1150م. طبيعة التفاعل هذا تتطلب بقاء أحد منافذ الفرن مفتوحة لتأمين تهوية ونسبة جيدة من الأوكسجين في وسط الفرن الداخلي والسماح لخروج الغازات دون أن يحصل اختزال نتجنب معه الأخطاء المحتملة في عدم إتمام التاكسد الذي يظهر بهيئة لون أسود كاربوني وسط جدران الأعمال الخزفية، إضافة إلى ما قد يحصل من تأثير لوني لأكاسيد الحديد والتي سيشار إليها لاحقاً.

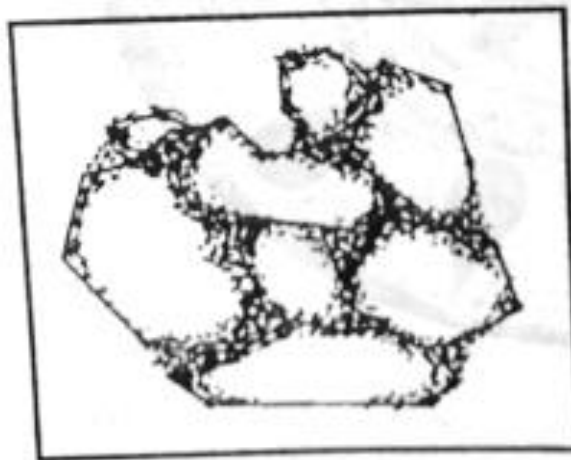
المرحلة الثالثة

متغير كيميائي آخر ذو تأثير فيزيائي هام يبدأ مع درجة الحرارة بحدود 700م وتسمى درجة حرارة الاحمرار Red Heat، ونقصد بدء ظهور الوجه الزجاجي الذي يعتمد أصلاً على نسبة ونوع المواد غير الطينية وتركيزاً ذات التأثير الانصهاري (fluxes) مثل القلويات والقواعد والفلسبار إضافة إلى بعض أكاسيد الحديد.

تحتوي الاطيان الخزفية في الغالب على مواد صاهرة كالصوديوم والبوتاسيوم والتي تبدأ فعلها الانصهاري للسليكا الحرة مع تصاعد الحرارة إلى درجة الاحمرار، مكونة مركبات سليكاتية بهيئة منصهر زجاجي لزج

(viscose)، ويتطلب ذلك حرارة أكثر عندما تكون المواد الصاهرة قلوويات ترابية كالسيوم أو المغنيسيوم. أما الأطيان المحتوية على قلوويات بهينة فليسبار فإن أول ظهور للسائل الزجاجي يحصل بدرجة حرارة تزيد على 1000م.

يتداخل المنصهر الزجاجي بين حبيبات الطين من خلال المسامات مما يؤدي إلى التحامها بقوة تتحول معها إلى كتلة كثيفة، يرافق تلك العملية انكماش في حجم العمل ويلاحظ في شكل رقم (8 أ ب)، ومع تصاعد الحرارة تتزايد كمية المنصهر وتقل درجة لزوجته تتوسع معها مساحة تأثيره وتغلق مسامات أكثر ويمكن أن ينتج عن زيادتها حدوث التواء أو انهيار في الشكل الفخاري نتيجة لضعف ارتكاز الجدران وقدرة تحمل الثقل لبعض أجزاءه. في ضوء ذلك كله يتم تحديد درجة فخر الأطيان بما يتلاءم وتركيبها وبما يحقق توازناً مقبولاً بين خاصية الصلابة وخاصية المسامية المطلوبة لإنجاح عملية تثبيت طلاء التزجيج كتقنية إنتاج تالية، وتسمى تلك الدرجة بدرجة حرارة الصلابة المثلى.



(أ)



(ب)

شكل رقم (8) مراحل التصلب بعد درجة حرارة الاحمرار

الأطيان الترابية Earthenware التي تحتوي بشكل عام على نسبة بين 1-3% وزن من البوتاسيوم أو الصوديوم أو معاً مع نسبة تقل عن 25% من المادة المقاومة حرارياً كالألومينا، يتداخل حرارياً بدرجة متلى تصل إلى حدود 1000م° وترتفع قليلاً إذا احتوى تركيبه على الكالسيوم والمغنيسيوم. أما درجة حرارة ميوعته وتشوه تفاصيل الشكل تحصل عند حدود 1200م° لأن الكالسيوم وبعد درجة حرارة 1100م° يتحول إلى صاهر قوي. في حين الأطيان الحجرية Stoneware Clay والتي تحتوي على نسبة أدنى من القلويات وأعلى من الألومينا مقارنةً بالترابية، تتطلب درجة حرارة أكثر من الترابية للوصول إلى الصلابة المتلى.

وجود الحديد Fe بكمية وحالة تأكسدية معينة مع تركيب الطين له تأثير كبير في تحديد درجة صلابته. وتعتبر نسبة 1,5% فأكثر من الحديد في الأطيان كافية لإحداث التأثير الإنصهاري، علماً بأنها قد ترتفع إلى نسبة 5% وزن مع الأطيان الحمراء. الحالة التأكسدية للحديد تحدد نوع التأثير الحراري فمثلاً الأوكسيد الأحمر Fe_2O_3 يمنح الطينة مقاومة حرارية إضافة إلى اللون البني المحمر، أما إذا كان بحالة التأكسد الثنائية الأوكسيد الأسود FeO فإن تأثيره يكون انصهاري قوي بحدود درجة حرارة 900م°. لأجل ذلك يكون لجو الاحتراق الداخلي تأثير مباشر في الحالة التأكسدية للحديد وبالتالي في تأثيره الانصهاري.

تجدر الإشارة هنا إلى أن الصلابة المتصفة بالمرونة هي خاصية الأطيان المحروقة إذا احتوى تركيبها على الحديد مع نسبة الكالسيوم والمغنيسيوم كمركبات طبيعية غير طينية، في حين الصلابة مع سهولة التصدع والتكسر بوجود الحديد مع القلويات كالبوتاسيوم والصوديوم كونها تشكل منصهر يتصف عند تصدعه بقدرة تحمل ميكانيكية وصدمة حرارية ضعيفة، وفيما يلي معادلات التأكسد للحديد عند الحرق.