

اثرات جایگزینی اکسید پتاسیم با اکسید سدیم بر خواص فیزیکی چینی سخت

علی آراسته نوده^{۱*}، مجید ساقی^۲، محمد خواجه لکزای^۳، محمد خزاعی نژاد^۴، سید صادق تفریشی^۵

^۱ استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان، ایران
^۲ دکتری شیمی کاربردی، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد اراک، دانشگاه آزاد اسلامی، اراک، ایران
^۳ دکتری مهندسی مواد، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران
^۴ دانشجوی دکتری شیمی کاربردی، گروه شیمی، واحد مشهد، دانشگاه آزاد اسلامی، مشهد، ایران
^۵ کارشناس ارشد شیمی تجزیه، گروه شیمی، واحد علوم تحقیقات خراسان رضوی، دانشگاه آزاد اسلامی، نیشابور، ایران

چکیده: اکسید پتاسیم یکی از رئوس دیاگرام فازی سه تایی $Al_2O_3-SiO_2-K_2O$ در تولید چینی سخت می‌باشد که اغلب از فلدسپار پتاسیک تامین می‌گردد. با توجه به اتمام معادن فلدسپار پتاسیک در کشور و لزوم واردات آن توجهات به سمت جایگزینی فلدسپار سدیک-پتاسیک و جایگزینی بخشی از اکسید کلسیم توسط اکسید سدیم جلب شده است. به منظور بررسی اثر مقدار اکسید سدیم در خواص نهایی چینی سخت نمونه‌های حاوی فلدسپار پتاسیک و مقادیر مختلف فلدسپار سدیک-پتاسیک آماده‌سازی و تراکم پذیری و خواص فیزیکی شامل سفیدی، چگالی، میزان انقباض، درصد جذب آب، تحمل شوک حرارتی و استحکام خمشی بررسی شدند. نتایج آزمایشات و مقایسه آنها با یکدیگر نشان دادند که به دلیل مقادیر بالاتر اکسیدهای گداز آور در فلدسپار سدیک، میزان تراکم پذیری در این فرمول‌بندی بالاتر است و با انجام اصلاحاتی می‌توان اکسید سدیم را جایگزین اکسید پتاسیم در ترکیب سه تایی چینی سخت نمود.

لمات کلیدی: فلدسپار سدیک، فلدسپار پتاسیک، چینی، تراکم پذیری.

۱- مقدمه

مهمترین مواد مورد استفاده در بدنه‌های چینی عبارتند از رس، کوارتز^۱ و فلدسپار^۲. در کنار سیلیس و فلدسپار سدیک که نقش ویژه‌ای در محصولات سرامیک‌های سنتی دارند، ترکیبات رسی حاوی صفحات سیلیکاتی که فرمول شیمیایی کلی آنها به صورت $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ می‌باشد، پرمصرف‌ترین ماده معدنی مورد استفاده در سرامیک‌های سنتی هستند. کوارتز به عنوان پرکننده، کنترل بهتر تغییر شکل و نیز انقباض نمونه‌های پخت شده را به عهده دارد درحالی‌که فلدسپار در حین پخت به عنوان فلاکس عمل می‌کند و با افزایش میزان فاز مایع با ویسکوزیته کم، با سایر مواد معدنی واکنش داده و با نفوذ تدریجی در ریزساختار موجب افزایش تراکم نمونه می‌گردد [۱]. از طرف دیگر، کائولینیت^۳ در بدنه‌های سرامیکی خاصیت پلاستیک ایجاد نموده و در حین پخت به مولایت^۴ و شیشه تبدیل می‌گردد [۲-۴]. فلدسپار با رس واکنش داده و باعث رشد کریستال‌های سوزنی شکل مولایت می‌گردد. این کریستال‌های سوزنی شکل موجب افزایش استحکام می‌شوند

¹ Quartz
² Feldspar
³ Kaolinite
⁴ Mullite



alirastehnodeh@iauaq.ac.ir

دکتر آراسته نوده، نویسنده‌ی
اول مقاله، عضو هیات علمی
دانشگاه آزاد اسلامی واحد
قوچان

(مکانیزم قفل شدگی)^۱ [۵]. مواد معدنی مختلف گروه فلدسپار حدود ۲۰ نوع هستند که تقریباً استفاده ۹ مورد از آنها در صنایع مختلف مرسوم می‌باشند. از مهمترین این دسته می‌توان به ارتوکلاز^۲ (سیلیکات آلومینیم پتاسیم) و آلبیت^۳ (سیلیکات آلومینیم سدیم) اشاره نمود. ارتوکلاز یک ماده معدنی خالص است که در سرامیک‌های سنتی به صورت فلدسپار پتاسیک مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ترکیب در دمای حدود ۱۲۰۰°C ذوب شده و به یک شیشه مات^۴ تبدیل می‌گردد. فلدسپار پتاسیک پرمصرف ترین فلاکس در تولید بدنه‌های چینی است [۶]. آلبیت یا فلدسپار سدیک نیز می‌تواند به عنوان فلاکس مورد استفاده قرار گیرد. علاوه بر اینکه فلدسپار سدیک دارای خواص فلاکس قوی‌تری نسبت به فلدسپار پتاسیک است، دارای محدوده دمای کاری کمتری نیز می‌باشد و در دمای کمتر از ۱۲۰۰°C ذوب می‌شود. در صورت استفاده آلبیت به جای ارتوکلاز انتظار می‌رود رنگ‌های متفاوتی ایجاد گردد [۶]. از دیگر ترکیبات فلدسپار که می‌توانند به عنوان فلاکس مورد استفاده قرار بگیرند می‌توان به سنگ کرنیش^۵ و نفلین سینیت^۶ اشاره نمود. سنگ کرنیش در دماهای بالاتری نسبت به فلدسپارهای پتاسیک و سدیک ذوب می‌گردد (از ۱۲۵۰°C تا ۱۳۵۰°C) که این خاصیت موجب افزایش دمای پخت بدنه چینی می‌گردد. نفلین سینیت در حدود ۱۱۰۰ تا ۱۲۰۰°C ذوب می‌شود و می‌تواند جایگزین بخشی از فلدسپار شده و دمای پخت را کاهش دهد [۶، ۷]. در این تحقیق با استفاده از فلدسپار پتاسیک و مقادیر مختلفی از فلدسپار سدیک-پتاسیک ترکیباتی با فرمول‌بندی مختلف تهیه شدند تا بدین طریق رفتار تراکم پذیری این بدنه‌ها مورد بررسی قرار گیرد. برای این منظور مقادیر انقباض، چگالی، جذب آب و استحکام ترکیبات مختلف بررسی و با یکدیگر مقایسه شدند. همچنین آزمون مقاومت به شوک حرارتی در دماهای مختلف و نیز آزمون سفید سنجی روی محصولات نهایی بدست آمده از این ترکیبات انجام گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده در این تحقیق شامل کائولن، سیلیس، فلدسپارهای پتاسیک و سدیک و سیلیکات سدیم می‌باشد. در جدول ۱ آنالیز شیمیایی این مواد لیست شده است.

جدول ۱- آنالیز شیمیایی مواد اولیه استفاده شده در این پژوهش.

اکسید	فلدسپار سدیک-پتاسیک (%)	فلدسپار پتاسیک (%)	سیلیس (%)	کائولن سوپر (%)
SiO ₂	۷۴	۶۶٫۴۰	۹۷٫۷۹	۶۱٫۲۰
Al ₂ O ₃	۱۴٫۶۹	۱۶٫۳۰	۲٫۰۷	۲۳٫۷۰
CaO	۱٫۹۱	۱٫۰۵	۰٫۰۳	۱٫۱۶
K ₂ O	۵٫۱	۱۱	-	۰٫۵
Na ₂ O	۳٫۷۴	۳٫۸۶	-	-
Fe ₂ O ₃	۰٫۴۱	۰٫۱۹	۰٫۰۶	۰٫۴۸
SO ₃	-	۰٫۰۵	-	۰٫۱
MgO	-	-	-	۰٫۳۲
SrO	-	۰٫۰۱	-	۰٫۰۶
Rb ₂ O	۰٫۰۵	۰٫۰۷	-	۰٫۰۲
L.O.I	-	۰٫۷۰	-	۱۲٫۴۰

¹ Interlocking mechanism

² Orthoclase

³ Albite

⁴ Opaque glass

⁵ Cornish stone

⁶ Nepheline syenite

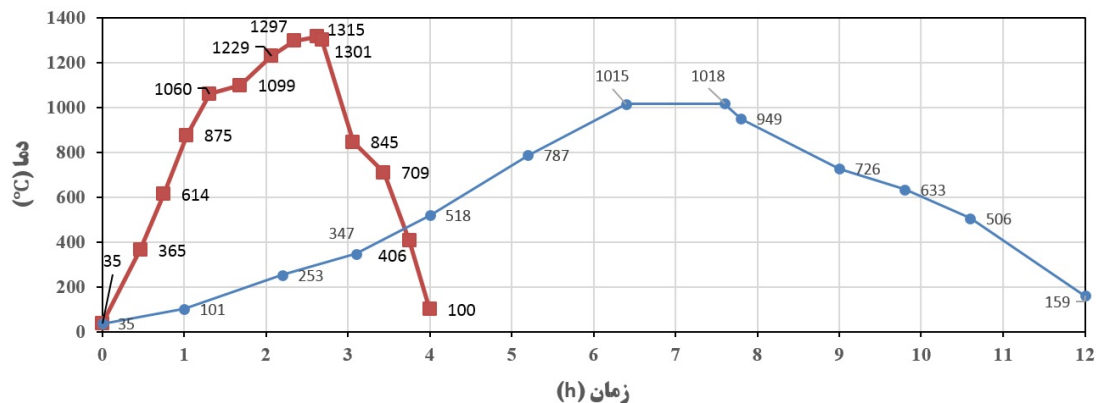
به منظور بررسی تاثیر فلدسپار سدیک-پتاسیک در ترکیب مورد نظر و مقایسه آن با اثرات فلدسپار پتاسیک، از چهار فرمول بندی (فرمولاسیون) گزارش شده در جدول ۲ استفاده شد. F1 ترکیب معمول بدنه چینی سخت به عنوان نمونه شاهد، F2 جایگزینی فلدسپار پتاسیک با فلدسپار سدیک-پتاسیک و F3 و F4 افزایش میزان فلدسپار سدیک-پتاسیک جهت بهبود رفتار تفجوشی می باشد.

جدول ۲- ترکیبات و فرمولاسیون های مورد نظر.

نمونه	سیلیس (%)	کائولن سوپر (%)	فلدسپار پتاسیک (%)	فلدسپار سدیک-پتاسیک (%)
F1	۱۱٫۲	۸۲	۶٫۸	-
F2	۱۱٫۲	۸۲	-	۶٫۸
F3	۹	۸۲	-	۹
F4	۶٫۸	۸۲	-	۱۱٫۲

در این پژوهش، ابتدا برای رسیدن به یک دوغاب یکنواخت و همگن، از یک جارمیل با بدنه چینی و گلوله های آلومینایی استفاده شد. بدین ترتیب با استفاده از فرمولاسیون های ذکر شده در جدول ۲ و مقدار ۰٫۲ درصد وزنی سیلیکات سدیم به عنوان روانساز، دوغاب یکنواختی حاصل شد. در این فرآیند نسبت گلوله به پودر ۱ به ۲ و نسبت پودر به آب ۱ به ۱ انتخاب شد. به منظور دستیابی به یک دوغاب همگن، پودرها در جارمیل به مدت ۱۷ ساعت با سرعت ۵۰ rpm آسیاب کاری شدند تا مانده روی الک مش ۲۳۰ به کمتر از ۰٫۲٪ برسد.

از دوغاب بدست آمده از F1 تا F2 با استفاده از روش ریخته گری دوغابی چندین فتنجان تهیه شد و به منظور انجام آزمون های مختلف مانند اندازه گیری استحکام گل تهیه شده ۳ مرتبه تحت خلأ اکستروود و سپس نمونه هایی به شکل مکعب مستطیل ($10 \times 10 \times 5$) تهیه شد. همچنین نمونه های فتنجان مربوط به آزمون شوک حرارتی، بعد از مرحله بیسکوئیت وارد مرحله لعاب زنی شده و پس از پخت در کوره لعاب مورد آزمون قرار گرفتند. نمونه های تهیه شده نیز پس از خشک شدن در 100°C به مدت ۲۴ ساعت، در دماهای 1018°C و 1315°C پخت شدند. نمودار دمایی هر دو پخت در شکل ۱ نشان داده شده است. آنالیز شیمیایی تمامی نمونه ها توسط دستگاه طیف نگار فلورسانس پرتوی ایکس PANalytical مدل Axios انجام شد. مقادیر چگالی با استفاده از روش ارشمیدس اندازه گیری گردید. آزمون های درصد جذب آب، استحکام، شوک حرارتی و سفید سنجی نیز به ترتیب بر اساس استانداردهای ASTM با کدهای C373، C1161، C385 و E313 انجام گرفتند.

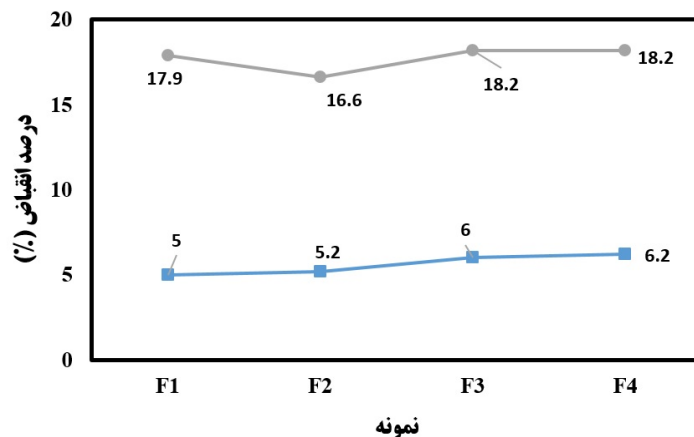


شکل ۱- نمودار عملیات حرارتی بیسکوئیت در 1018°C (●) و تفجوشی در 1315°C (■).

۳- نتایج و بحث

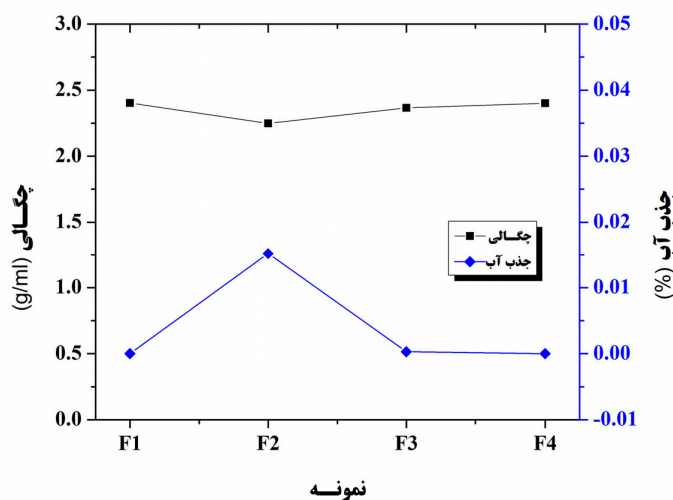
به منظور بررسی روند انقباض نمونه های تهیه شده، میزان انقباض نمونه ها در دو مرحله خشک و پخت محاسبه شدند. مقادیر انقباض نمونه ها در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که از این نمودار ستونی بر می آید، با جایگزینی فلدسپار پتاسیک با نوع سدیک، مقدار انقباض خشک به مقدار کمی افزایش می یابد. همچنین در ادامه با افزایش مقدار وزنی بیشتری از فلدسپار

سدیک، درصد انقباض پخت افزایش می‌یابد. در بررسی مقادیر انقباض پخت مشاهده می‌شود که با جایگزینی فلدسپار پتاسیک با نوع سدیک مقدار انقباض کاهش یافته است و مشابه با حالت انقباض خشک، با افزایش درصد فلدسپار سدیک-پتاسیک در فرمول‌بندی، میزان انقباض پخت نیز افزایش می‌یابد. از آنجایی که فلدسپار در بدنه‌های چینی به عنوان کمک ذوب عمل می‌نماید، لذا فرآیند تف‌جوشی نمونه‌ها را تسهیل نموده و بنابراین میزان انقباض با افزایش مقدار فلدسپار افزایش می‌یابد [۸].



شکل ۲- مقادیر انقباض خشک (■) و انقباض پخت (●) نمونه‌ها.

درصد بالاتر مقدار انقباض پخت نمونه F1 نسبت به نمونه F2 را تا حدودی می‌توان به کم بودن اکسیدهای Na_2O و K_2O نسبت به اکسید موجود در ترکیب F1 نسبت داد. با افزایش میزان این اکسیدها در نمونه‌های F3 و F4 و تحرک بیشتر فاز شیشه‌ای تشکیل شده باعث از بین رفتن خلل و فرج‌ها و تراکم بیشتر نمونه و در نتیجه انقباض بیشتر می‌گردد. مقادیر دانسیته و جذب آب نمونه‌های مختلف در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که مشخص است با جایگزینی فلدسپار سدیک-پتاسیک به جای پتاسیک (در نمونه‌های F1 و F2) مقدار چگالی کاهش و مقدار جذب آب افزایش یافته است. مشخص است که در مقدار برابری از فلدسپار، نوع پتاسیک تاثیر بیشتری در فرآیند ذوب شدن داشته است.

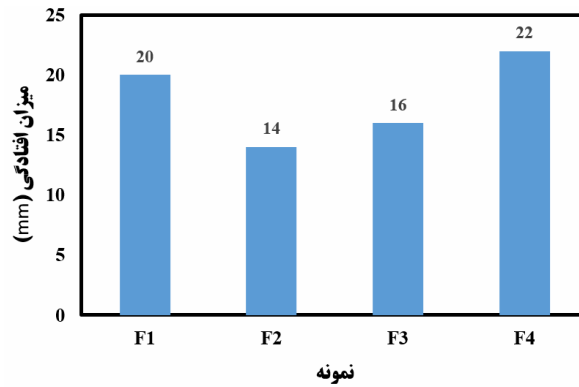


شکل ۳- مقادیر چگالی و جذب آب نمونه‌ها.

با توجه با آنالیز شیمیایی فلدسپارهای سدیک و پتاسیک در جدول ۱، می‌توان علت این رفتار را اینگونه اعلام داشت که مجموع اکسیدهای آلومینا و سیلیکا در فلدسپارهای سدیک و پتاسیک به ترتیب برابر با ۸۸/۶۹ و ۸۲/۷ درصد می‌باشد. از آنجایی که این اکسیدها به عنوان اکسیدهای دیرگداز در ترکیب شناخته می‌شوند، بنابراین انتظار می‌رود که فلدسپار سدیک-پتاسیک تاثیر کمتری نسبت به فلدسپار پتاسیک در فرآیند تف‌جوشی داشته باشد. به طور مشابه می‌توان مقادیر چگالی و جذب آب مربوط به نمونه‌های F1 و F2 را به اثر اکسیدهای گدازآور در ترکیب شیمیایی این نمونه‌ها نسبت داد.

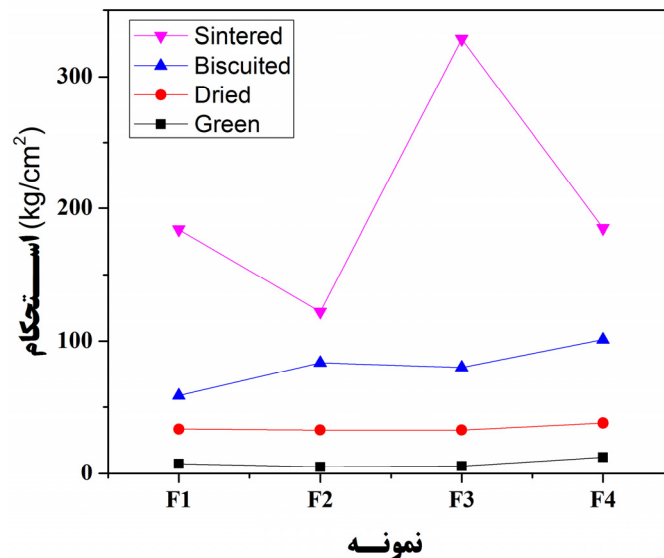
با توجه به شکل ۳، مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار فلدسپار سدیک-پتاسیک مقادیر چگالی و جذب آب به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابند که علت آن خاصیت کمک ذوب بودن فلدسپار سدیک-پتاسیک است. با افزایش فلدسپار فرآیند تفجوشی تسریع شده و تراکم نمونه‌ها نیز افزایش می‌یابد.

در شکل ۴ مقادیر آزمون افتادگی نمونه‌های مختلف نشان داده شده است. همانطور که مشخص است مقدار افتادگی در نمونه F1 بیش از F2 است. علت این امر مقادیر بالاتر اکسیدهای گداز آور و مقادیر کمتر اکسیدهای دیرگداز در ترکیب F1 است. همانطور که پیشتر نیز اشاره شد، فلدسپار پتاسیک فرآیند تفجوشی را بیشتر از فلدسپار سدیک-پتاسیک تسهیل می‌نماید. در واقع به علت وجود درصد بالاتری از اکسیدهای گداز آور در نوع پتاسیک، دمای ذوب نوع پتاسیک بیشتر از نوع سدیک است [۸]، بنابراین مقادیر افتادگی بیشتری در نمونه F1 مشاهده می‌گردد. در مقایسه نمونه‌های F2، F3 و F4 مشاهده می‌شود که مقدار افتادگی به ترتیب افزایش یافته است که این به علت تسهیل بیشتر فرآیند تفجوشی با افزایش مقدار فلدسپار سدیک-پتاسیک است.



شکل ۴- مقادیر افتادگی نمونه‌ها.

مقادیر استحکام خام، خشک، بیسکویت و تفجوشی شده نمونه‌های مختلف در شکل ۵ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، به طور کلی با جایگزینی فلدسپار پتاسیک با نوع سدیک، مقدار استحکام کاهش یافته است (مقایسه نمونه‌های F1 با F2)؛ اما با افزایش مقادیر بیشتر فلدسپار سدیک، مقدار استحکام به صورت کلی افزایش می‌یابد (با مقایسه نمونه‌های F2، F3 و F4). علت این رفتار را می‌توان به افزایش تراکم و کاهش تخلخل نمونه‌ها به واسطه افزایش مقدار فلدسپار پتاسیک نسبت داد. علاوه بر این در حین پخت فاز مولایت تشکیل شده و به علت ریخت شناسی سوزنی شکل این فاز، مقادیر استحکام افزایش می‌یابند [۲-۴].



شکل ۵- مقادیر استحکام‌های خام، خشک، بیسکویت و تفجوشی شده نمونه‌های با ترکیبات مختلف.

در مقادیر استحکام نمونه های تفجوشی شده، علت استحکام بیشتر نمونه F1 نسبت به نمونه F2، مقدار چگالی بیشتر نمونه F1 می تواند باشد. افزایش مقادیر استحکام با افزایش مقدار چگالی بیشتر توسط محققین دیگری نیز گزارش شده است [۹].

نتایج آزمون مقاومت در برابر شوک حرارتی نمونه های مختلف در جدول ۳ نشان داده شده است. همانطور که در این جدول علامت گذاری شده است، فلدسپار پتاسیک مقاومت به شوک حرارتی بالاتری نسبت به نوع سدیک در ترکیب ایجاد می نماید (در مقایسه نمونه های F1 و F2) اما با افزایش مقدار فلدسپار سدیک-پتاسیک مقاومت به شوک حرارتی نیز افزایش یافته است (در مقایسه تمامی نمونه ها).

جدول ۳- نتایج آزمون مقاومت به شوک حرارتی ترکیبات مختلف.

نمونه	۱۶۰°C	۱۸۰°C	۲۰۰°C
F1	✓	✓	✓
F2	✓	×	×
F3	✓	✓	×
F4	✓	✓	✓

فلدسپار پتاسیک فاز شیشه ای بیشتری در حین پخت ایجاد می نماید و از آنجایی که ضریب انبساط حرارتی فاز شیشه ای کمتر از فازهای بلورین می باشد بنابراین مقاومت به شوک حرارتی بیشتری در مورد نمونه F1 نسبت به نمونه F2 مشاهده می گردد. در مورد نمونه های F2، F3 و F4 نیز با افزایش فاز شیشه ای مقدار ضریب انبساط حرارتی افزایش یافته و در نتیجه مقاومت به شوک پذیری افزایش می یابد [۱۰، ۱۱].

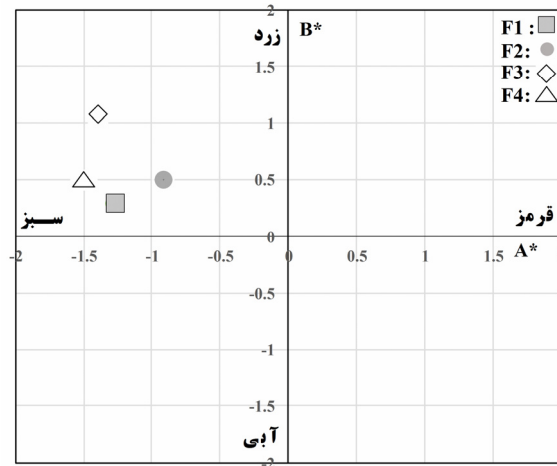
نتایج آزمون سفیدسنجی ترکیبات مختلف در جدول ۴ نشان داده شده است. همانطور که مشخص است به طور کلی میزان درخشندگی (L*) ترکیبات حاوی فلدسپار پتاسیک کمتر از نوع سدیک است (در مقایسه نمونه F1 با F2). علت این امر را می توان به درصد بیشتر اکسید آهن در ترکیب شیمیایی فلدسپار پتاسیک نسبت داد [۱۲].

جدول ۴- نتایج آزمون سفیدسنجی ترکیبات مختلف.

نمونه	L*	A*	B*
F1	۸۸٫۹۹	-۱٫۲۸	۰٫۲۹
F2	۸۹٫۰۵	-۰٫۹۱	۰٫۴۹
F3	۸۹٫۳۳	-۱٫۴۰	۱٫۰۷
F4	۸۷٫۷۲	-۱٫۵۰	۰٫۴۹

با افزایش مقدار فلدسپار سدیک-پتاسیک نیز مقدار اکسید آهن در ترکیب افزایش یافته و بنابراین موجب کاهش درخشندگی نمونه ها می شود (در مقایسه نمونه های F2 و F4). رنگ سنجی نمونه ها نشان می دهد که تمامی نمونه ها تمایل کمی به رنگ های سبز (A*) و زرد (B*) دارند. موقعیت مختصاتی نمونه های مختلف در آزمون سفیدسنجی در شکل ۶ نشان داده شده است.

با جایگزینی فلدسپار پتاسیک با نوع سدیک تمایل به رنگ سبز کاهش و تمایل به رنگ زرد افزایش می یابد اما با افزایش بیشتر مقدار فلدسپار سدیک-پتاسیک تمایل به رنگ سبز افزایش یافته است.



شکل ۶- موقعیت مختصاتی

۴- نتیجه گیری

در این مقاله اکسید پتاسیم توسط اکسید سدیم در دیاگرام سه جزئی $Al_2O_3-SiO_2-K_2O$ با استفاده از طرح جایگزینی فلدسپار سدیک-پتاسیک با فلدسپار پتاسیک و مقایسه رفتار آنها با استفاده از آزمون‌های فیزیکی، حرارتی و سفید سنجی در بدنه‌های چینی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج بدست آمده، مشاهده شد که می‌توان فلدسپار سدیک-پتاسیک را جایگزینی مناسب برای فلدسپار پتاسیک در ترکیب بدنه‌های چینی سخت دانست. بر اساس نتایج این تحقیق این جایگزینی با موفقیت و همچنین کاهش هزینه‌ها (از نظر خرید و تامین مواد اولیه) انجام گردید. در این تحقیق فرمولاسیون F4 به عنوان فرمولاسیون بهینه انتخاب شد. برای این نمونه مقادیر استحکام خام، بیسکویت و پخت به ترتیب ۲۳/۹۵، ۱۲۲/۳۶ و 848 kg/cm^2 بدست آمد. مقدار جذب آب این نمونه در حالت تفجوشی شده صفر درصد است و در میان فرمولاسیون‌های فلدسپار سدیک، بهترین نتایج شوک پذیری را از خود نشان می‌دهد.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از گروه کارخانجات مقصود جهت کلیه پشتیبانی‌هایشان کمال تشکر و قدردانی را دارند.

مراجع

- [1] S. K. Das, K. Dana; "Differences in densification behaviour of K-and Na-feldspar-containing porcelain bodies" *Thermochimica Acta* 406 (2003) 199-206.
- [2] W. M. Carty, U. Senapati; "Porcelain-raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior" *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998) 3-20.
- [3] Y. Iqbal, W. E. Lee; "Microstructural evolution in triaxial porcelain" *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2000) 3121-3127.
- [4] J. Martín-Márquez, J. M. Rincón, M. Romero; "Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies" *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2010) 1599-607.
- [5] W. Lee, G. Souza, C. Mc Conville, T. Tarvornpanich, Y. Iqbal; "Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics" *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 465-71.
- [6] J. Doherty, "Porcelain" University of Pennsylvania Press; 2002.
- [7] J. V. Smith, "Feldspar Minerals: 2 Chemical and Textural Properties." Springer Science & Business Media; 2012.
- [8] Japan TCSO, "Advanced Ceramic Technologies & Products." Springer Science & Business Media; 2012.
- [9] O.I. Ece, Z-e Nakagawa; "Bending strength of porcelains" *Ceramics International* 28 (2002) 131-140.
- [10] C. Aksel; "The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina-mullite refractory materials" *Ceramics International* 29 (2003) 183-188.
- [11] Hasselman D; "Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics" *Journal of the American Ceramic society* 52 (1969) 600-604.
- [12] S. Balescu, S. Huot, H. Mejri, M. Barré, L. F. Brisson, M. Lamothe, A. Oueslati; "Luminescence dating of Middle Pleistocene (MIS 7) marine shoreline deposits along the eastern coast of Tunisia: A comparison of K-feldspar and Na-feldspar IRSL ages" *Quaternary Geochronology* 30 (2015) 288-293.