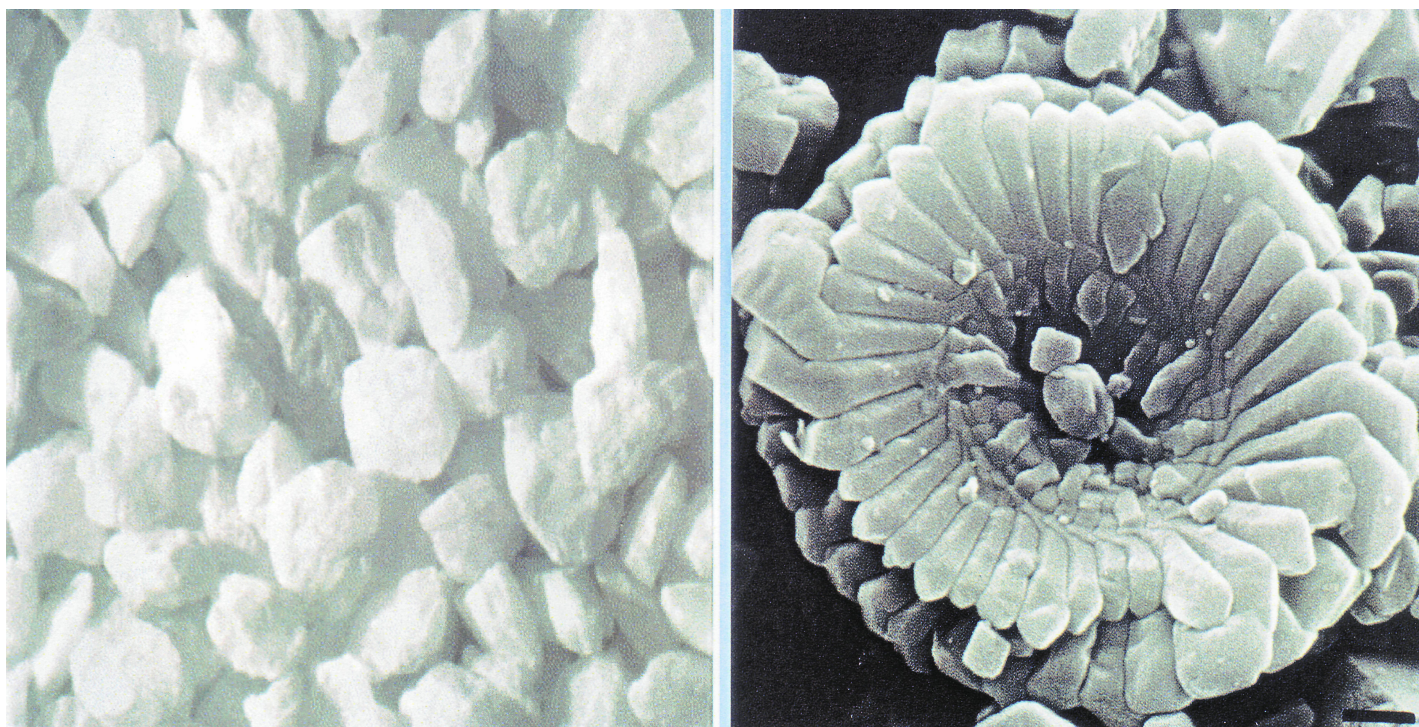




ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ ΩΣ
ΠΑΗΡΩΤΙΚΟ, ΔΙΑΣΤΑΛΤΙΚΟ ΚΑΙ ΧΡΩΣΤΙΚΟ (ΠΙΓΜΕΝΤΟ)
ΥΛΙΚΟ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΧΡΩΜΑΤΩΝ**



ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ :

Χρηστίδης Γ., (Αν. Καθηγητής, Επιβλέπων)
Μαρκόπουλος Θ., (Καθηγητής)
Περδικάτσης Β., (Καθηγητής)

ΧΑΝΙΑ
ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2005

Περίληψη

Στόχος της παρούσας Διπλωματικής εργασίας είναι να δείξει πως το ανθρακικό ασβέστιο από το κοιτάσμα της Κεφαλονιάς στη θέση Μηνιές της εταιρίας IONIAN KALK A.E., αποτελεί μια άριστη πρώτη ύλη για πληρωτικό υλικό στη βιομηχανία χρωμάτων και συγκεκριμένα στα πλαστικά χρώματα λευκής βάσης. Το κοιτάσμα αυτό χαρακτηρίζεται για τη μεγάλη χημική καθαρότητα σε ανθρακικό ασβέστιο ($> 99\%$), τη μεγάλη λευκότητα και το χαμηλό δείκτη κιτρινισμού, την αμελητέα περιεκτικότητα βαρέων μετάλλων και τη χαμηλή περιεκτικότητα σε MgO ($< 0,15\%$), SiO_2 ($< 0,05\%$) και Fe_2O_3 ($< 0,01\%$).

Η μελέτη αυτή στηρίχθηκε σε μετρήσεις οπτικών και μηχανικών ιδιοτήτων πλαστικών χρωμάτων λευκής βάσης, που περιείχαν ανθρακικό ασβέστιο από τα κοιτάσματα της Κεφαλονιάς. Η έρευνα που πραγματοποιήθηκε, περιλαμβάνει συνοπτικά :

- Μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων των πλαστικών χρωμάτων μετά από αντικατάσταση του διοξειδίου του τιτανίου από ανθρακικό ασβέστιο.
- Μελέτη της επίδρασης της κοκκομετρίας του ανθρακικού ασβεστίου στις οπτικές ιδιότητες των πλαστικών χρωμάτων.
- Μελέτη της επίδρασης του ιστού του ανθρακικού ασβεστίου στα πλαστικά χρώματα.
- Σύγκριση των κυριότερων ανταγωνιστικών πληρωτικών υλικών στη βιομηχανία χρωμάτων.

Συμπεραίνεται ότι το συγκεκριμένο υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί όχι μόνο ως πληρωτικό, αλλά και ως διασταλτικό και χρωστικό υλικό. Το ανθρακικό ασβέστιο του κοιτάσματος αυτού προσφέρει άριστες οπτικές ιδιότητες στα χρώματα, μειώνει αρκετά το κόστος παραγωγής τους και αντικαθιστά μεγάλο μέρος του ποσοστού του διοξειδίου του τιτανίου που χρησιμοποιείται ως λευκό πιγμέντο (χρωστικό υλικό).

Abstract

The purpose of this Diploma Thesis is to show that calcium carbonate from the deposits of Minies in Kefalonia, owned by IONIAN KALK S.A., comprises a perfect raw material for paint industry and especially in emulsion (water based) paints. The deposit is characterized by a high calcium carbonate content (>99 %), by high whiteness and low yellowness, by negligible content of heavy metals and low contents of MgO (<0,15 %), SiO₂ (<0,05 %) and Fe₂O₃ (<0,01 %).

This research was based on determination of the optical and mechanical properties of the emulsion white based paints, which included calcium carbonate from the deposits in Kefalonia. The research that was carried out includes briefly:

- Replacement of titanium dioxide from calcium carbonate.
- Effect of particle size distribution of calcium carbonate on emulsion paints.
- Effect of texture of calcium carbonate on emulsion paints.
- Comparison of the most competitive fillers in paint industry.

It is concluded that this product comprises not only filler, but also an extender and pigment simultaneously. Calcium carbonate of this deposit offers excellent optical properties to paints, reduces sufficiently their production cost and replaces a great part of the proportion of titanium dioxide, which is used as white pigment.

Πρόλογος

Το θέμα της Διπλωματικής αυτής εργασίας αφορά το χώρο των βιομηχανικών ορυκτών και την εφαρμογή τους στη βιομηχανία χρωμάτων. Το πειραματικό και εργαστηριακό μέρος της διατριβής αυτής εκπονήθηκε στο ερευνητικό κέντρο της εταιρίας ΟΜΥΑ S.A. στο Oftringen της Ελβετίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ένθερμα τον Αναπληρωτή Καθηγητή Κ. Χριστίδη Γιώργο, επιβλέποντα Καθηγητή της διατριβής μου, για την καθοδήγηση και τις επιστημονικές υποδείξεις που μου υπέβαλλε. Συντέλεσε κατά ένα μεγάλο μέρος ώστε η παρούσα Διπλωματική εργασία να πάρει την τελική της μορφή και δομή. Τον ευχαριστώ ιδιαίτερα για την υπομονή του και τη σχολαστικότητα που τον διακρίνει. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω το επιστημονικό προσωπικό της εταιρίας ΟΜΥΑ S.A. στο Oftringen, το οποίο με βοήθησε με τον καλύτερο δυνατό τρόπο, είτε με τις τεχνικές και επιστημονικές υποδείξεις είτε με τη βιβλιογραφία που μου παραχώρησε. Συγκεκριμένα ένα ευχαριστώ είναι λίγο για όσα μου προσέφερε ο Κ. Wolfgang Kfaher, Managing Director, Marketing & Sales of ΟΜΥΑ S.A. .

Το βιβλίο «Ένας πρακτικός οδηγός για τη Συγγραφή Τεχνικών Κειμένων», των Ζ.Τ.Αγιουτάντη και Σ.Π.Μερτίκα αποτέλεσε σημαντικό οδηγό και αρωγό για τη σωστή σύνταξη της Διπλωματικής αυτής εργασίας. Επίσης ευχαριστώ ένθερμα τον κ. Περδικάτση Βασίλη, Καθηγητή και τον κ. Μαρκόπουλο Θεόδωρο, Καθηγητή, μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διπλωματικής μου εργασίας.

Τελευταία θα ήθελα να ευχαριστήσω τον πατέρα μου, καταρχάς για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω τη Διπλωματική μου εργασία στην Ελβετία. Ήταν μια μοναδική και αξέχαστη, ανεπανάληπτη εμπειρία. Μετέπειτα θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για τις υποδείξεις και τις διορθώσεις που μου υπέβαλλε, οι οποίες ήταν ουσιαστικές και απαραίτητες, παρμένες και «φρέσκοιες» μέσα από τον κόσμο της βιομηχανίας του ανθρακικού αοβεστίου.

Χανιά, 12 Οκτωβρίου 2005

Κωνσταντίνα Ι.Καλαφάτη

Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

Αφιερώνεται ...

... στους γονείς μου και τις αδελφές μου.

Κ.Κ.

Περιεχόμενα

Περίληψη	III
Abstract	IV
Πρόλογος	V
Κατάλογος εικόνων, πινάκων και διαγραμμάτων	X
1. Ανθρακικό ασβέστιο	1
1.1 Ανθρακικό ασβέστιο : χημική σύσταση.....	1
1.2 Οι κρυσταλλικές μορφές του ανθρακικού ασβεστίου - ορυκτολογικά.....	2
1.2.1 Ασβεστίτης.....	2
1.2.2 Αραγωνίτης.....	7
1.2.3 Βατερίτης.....	8
1.3 Ο κύκλος του ανθρακικού ασβεστίου στο γεωλογικό χρόνο.....	8
1.4 Σχηματισμός ασβεστόλιθων.....	10
1.4.1 Ιζηματογένεση.....	10
1.4.2 Οργανογενής ιζηματογένεση.....	11
1.4.3 Βιοχημική ανθρακική ιζηματογένεση.....	12
1.4.4 Ασβεστόλιθοι χημικής προελεύσης.....	12
1.4.5 Διαγένεση - από το ίζημα στο πέτρωμα.....	13
1.5 Ταξινόμηση και χαρακτηριστικά ασβεστολίθων.....	14
1.6 Κοιτάσματα ασβεστόλιθου.....	17
1.7 Βιομηχανικά εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα ασβεστόλιθων.....	22
2. Από το πέτρωμα στο τελικό προϊόν..	23
2.1 Εξόρυξη-εκμετάλλευση ανθρακικού ασβεστίου.....	23
2.1.1 Κρητίδα.....	24
2.1.2 Ασβεστόλιθος-μάρμαρο.....	25
2.2 Επεξεργασία ανθρακικού ασβεστίου.....	27
2.3 Παραγωγή χημικά καταβυθισμένου ανθρακικού ασβεστίου (PCC).....	31
2.4 Χρήσεις και εφαρμογές ανθρακικού ασβεστίου.....	33

2.4.1 Βιομηχανία χαρτιού	33
2.4.2 Βιομηχανία πλαστικών.....	34
2.4.3 Βιομηχανία χρωμάτων	34
2.4.4 Άλλες χρήσεις	35
3. Το ανθρακικό ασβέστιο στη βιομηχανία χρωμάτων	36
3.1 Βασικές πληροφορίες για τα πληρωτικά υλικά.....	36
3.2 Το ανθρακικό ασβέστιο ως πιγμέντο και πληρωτικό υλικό.....	39
3.3 Ιδιότητες και αποτελέσματα ενός πληρωτικού υλικού.	41
3.4 Βιομηχανία χρωμάτων-Επιφανειακές επικαλύψεις	43
3.5 Συστατικά των χρωμάτων	45
3.6 Παραγωγή χρωμάτων.....	47
3.6.1 Η φάση της λειοτρίβησης.....	47
3.6.2 Η φάση Let-down.....	48
3.7 Διασταλτικά υλικά στα χρώματα-λειτουργίες και ιδιότητες.....	49
3.8 Η χρήση ανθρακικού ασβεστίου στα πλαστικά χρώματα.....	52
4. Τεχνικές Μετρήσεων.....	55
4.1 Οπτικές ιδιότητες	55
4.1.1 Το χρώμα-γενικά	55
4.1.2 Χρωματικό σύστημα CIE.....	58
4.1.3 Φασματοφωτόμετρα.....	61
4.1.4 Οπτικές ιδιότητες φιλμ χρώματος	62
4.1.5 Οπτικές ιδιότητες πληρωτικών υλικών	64
4.2 Μηχανικές ιδιότητες φιλμ χρώματος	65
4.2.1 Υγρή αντίσταση σε απότριψη (κατά DIN 53 778).....	65
4.2.2 Πυκνότητα φιλμ (κατά ISO 11998)	66
4.3 Κοκκομετρία πληρωτικών υλικών	66
4.3.1 Κοσκίνηση.....	67
4.3.2 Όργανο μέτρησης κοκκομετρίας με laser	68
4.3.3 Όργανο μέτρησης κοκκομετρίας με καθίζηση κόκκων	70

5. Πειραματικό μέρος	71
5.1 Το ανθρακικό ασβέστιο και το διοξείδιο του τιτανίου	73
5.1.1 Περιγραφή πειράματος	74
5.1.2 Μετρήσεις οπτικών ιδιοτήτων	76
5.1.3 Μετρήσεις μηχανικών ιδιοτήτων	79
5.1.4 Ιδιότητες χρώματος ως ρευστό	81
5.2 Η κατανομή μεγέθους κόκκων του CaCO_3 στα πλαστικά χρώματα	82
5.2.1 Μετρήσεις οπτικών ιδιοτήτων συνταγής No14	83
5.2.2 Μετρήσεις μηχανικών ιδιοτήτων συνταγής No1	86
5.2.3 Μετρήσεις οπτικών ιδιοτήτων συνταγής No2	91
5.3 Η επίδραση του ιστού του CaCO_3 στα χρώματα	92
5.3.1 Περιγραφή πειράματος	93
5.3.2 Φωτογραφίες πληρωτικών υλικών από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο	94
5.3.3 Μετρήσεις οπτικών ιδιοτήτων	92
5.4 Τα κυριότερα ανταγωνιστικά πληρωτικά υλικά στα χρώματα	98
5.4.1 Περιγραφή πειράματος	98
5.4.2 Φωτογραφίες των πληρωτικών από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο	99
5.4.3 Μετρήσεις οπτικών ιδιοτήτων ανταγωνιστικών πληρωτικών υλικών	100
6. Εργαστηριακά Αποτελέσματα	103
6.1 Το ανθρακικό ασβέστιο και το διοξείδιο του τιτανίου	103
6.1.1 Διαγράμματα οπτικών ιδιοτήτων φιλμ πλαστικού χρώματος 150 μm	104
6.1.2 Διαγράμματα οπτικών ιδιοτήτων φιλμ πλαστικού χρώματος 300 μm	108
6.1.3 Διαγράμματα μηχανικών ιδιοτήτων	112
6.1.4 Διαγράμματα ιδιοτήτων χρώματος ως ρευστό	114
6.1.5 Καρτέλες χρώματος με μπλε χρωστική	117
6.2 Η κατανομή μεγέθους κόκκου του CaCO_3 στα πλαστικά χρώματα	118
6.2.1 Διαγράμματα οπτικών ιδιοτήτων συνταγής No1 φιλμ 150 μm	119
6.2.2 Διαγράμματα οπτικών ιδιοτήτων συνταγής No1 φιλμ 300 μm	123
6.2.3 Διαγράμματα μηχανικών ιδιοτήτων συνταγής No1	127
6.2.4 Διαγράμματα οπτικών ιδιοτήτων συνταγής No2 φιλμ 150 μm	129
6.3 Η επίδραση του ιστού του CaCO_3 στα χρώματα	133
6.4 Τα κυριότερα ανταγωνιστικά πληρωτικά υλικά στα χρώματα	137

7. Συμπεράσματα-Συζήτηση	142
7.1 Το ανθρακικό ασβέστιο και το διοξείδιο του τιτανίου.....	142
7.2 Η κατανομή μεγέθους κόκκων του CaCO ₃ στα πλαστικά χρώματα.....	144
7.3 Η επίδραση του ιστού του CaCO ₃ στα χρώματα	145
7.4 Τα κυριότερα ανταγωνιστικά πληρωτικά υλικά στα χρώματα	146
 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	 147
 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α, Κάρτες Χρωμάτων	 149
Α1. Ανθρακικό ασβέστιο και διοξείδιο του τιτανίου.....	149
Α2. Η κατανομή μεγέθους του ανθρακικού ασβεστίου στα πλαστικά χρώματα...	158
Α3. Το ανθρακικό ασβέστιο με διαφορετικό ιστό στα πλαστικά χρώματα.	178
Α4. Τα κυριότερα πληρωτικά υλικά στα πλαστικά χρώματα	182
 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β, Προφίλ Εταιριών	 185
Β.1 Εταιρία ΟΜΥΑ S.A.	185
Β.2 Εταιρία ΙΟΝΙΑΝ ΚΑΛΚ Α.Ε.....	186

Κατάλογος Εικόνων

Εικ. 1.1 : Κρύσταλλοι διαυγούς ασβεστίτη.....	2
Εικ. 1.2 : Δίδυμος κρύσταλλος ασβεστίτη	3
Εικ. 1.3 : Ασβεστίτης (ισλανδική κρύσταλλος) εμφανίζει διπλή διάθλαση	4
Εικ. 1.4 : Κύκλος ανθρακικού ασβεστίου	9
Εικ. 1.5 : Κοραλλειοειδές συσσωμάτωμα ασβεστίτη (μαγγανιούχου)	18
Εικ. 1.6 : Κοκκόλιθος σε ασβεστίτη	18
Εικ. 1.7 : Κοίτασμα μαλακών ασβεστολίθων στην Κεφαλονιά.....	19
Εικ. 2.1 : Ανατίναξη σε λατομείο ασβεστόλιθου	24
Εικ. 2.2 : Φορτωτής σε λατομείο	25
Εικ. 2.3 : Διάφοροι τύποι σπαστήρων, πρωτογενούς και δευτερογενούς θραύσης	26
Εικ. 2.4 : Φιλτρόπανα που χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό του CaCO_3	28
Εικ. 2.5 : Τυπικό διάγραμμα ροής παραγωγής ανθρακικού ασβεστίου	30
Εικ. 2.6 : Άποψη εργοστασίου επεξεργασίας ανθρακικού ασβεστίου.....	31
Εικ. 3.1 : Χρώμα των πληρτικών υλικών στο σύστημα CIE Lab	43
Εικ. 3.2 : Παραγωγή βιομηχανίας χρωμάτων στην Ευρώπη το 1998	45
Εικ. 3.3 : Σχηματική παράσταση διαδοχικών φάσεων παραγωγής χρωμάτων	49
Εικ. 3.4 : Χρήση δοασταλτικών υλικών στην Ευρώπη το 1998	50
Εικ. 3.5 : Αναπαράσταση του CPVC στο φιλμ του χρώματος	52
Εικ. 3.6 : Μετά το CPVC στο φιλμ του χρώματος.....	52
Εικ. 4.1 : Πηγή φωτός, αντανακλών αντικείμενο, άνθρωπος	55
Εικ. 4.2 : Τρισσορθογώνιο σύστημα μέτρησης χρωμάτων CIELAB.....	61
Εικ. 4.3 : Φασματοφωτόμετρο	62
Εικ. 4.4 : Μέτρηση με glossmeter	64
Εικ. 4.5 : Όργανο που μετράει τη γυαλάδα του φιλμ χρώματος.....	64
Εικ. 4.6 : Συσκευική που γίνεται η μέτρηση της υγρής αντίστασης σε απότριψη	65
Εικ. 4.7 : Σειρά κοσκίνων.....	67
Εικ. 4.8 : Περίθλαση ακτίνων laser-θεωρία Fraunhofer	68
Εικ. 4.9 : Περίθλαση και διάχυση ακτίνων laser-θεωρία Mie	68
Εικ. 4.10 : Τυπική καμπύλη κατανομής μεγέθους κόκκων	69

Εικ. 4.11 : Χρώμα των πληρωτικών υλικών στο σύστημα CIE Lab	69
Εικ. 4.12 : Παραγωγή βιομηχανίας χρωμάτων στην Ευρώπη το 1998	70
Εικ. 5.1 : Απολίθωμα από το κοίτασμα ασβεστολίθων της Κεφαλονιάς.....	71
Εικ. 5.2 : Εκμετάλλευση μαλακών ασβεστολίθων στην Κεφαλονιά	72
Εικ. 5.3 : Φωτογραφία κρητίδας από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.....	94
Εικ. 5.4 : Φωτογραφία ασβεστίτη από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο	95
Εικ. 5.5 : Φωτογραφία μαρμάρου από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο	95
Εικ. 5.6 : Φωτογραφία PCC από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο	96
Εικ. 5.7 : Φωτογραφία ασβεστίτη από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο	99
Εικ. 5.8 : Φωτογραφία δολομίτη από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο	100
Εικ. 5.9 : Φωτογραφία καολίνη από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο	100
Εικ. 6.1 : Κάρτα με φιλμ πλαστικού χρώματος με μπλε χρωστικό υλικό.....	117

Κατάλογος Πινάκων

Πίν. 1.1 : Κλίμακα του Mohs, σκληρότητα των ορυκτών	5
Πίν. 3.1 : Πίνακας με τα κυριότερα πληρωτικά υλικά.....	38
Πίν. 3.2 : Κατανάλωση ασβεστίτη στη Γερμανία και παγκοσμίως	40
Πίν. 3.3 : Φυσικές ιδιότητες κύριων πληρωτικών υλικών και πιγμένων	42
Πίν. 3.4 : Τα κύρια συστατικά των χρωμάτων.....	46
Πίν. 5.1 : Συνταγές των χρωμάτων με το ποσοστό σε TiO_2 και σε CaCO_3	74
Πίν. 5.2 : Μετρήσεις των οπτικών ιδιοτήτων για φιλμ χρώματος (150 μm)	77
Πίν. 5.3 : Μετρήσεις των οπτικών ιδιοτήτων για φιλμ χρώματος (300 μm)	78
Πίν. 5.4 : Μετρήσεις για την πυκνότητα του φιλμ.....	79
Πίν. 5.5 : Μετρήσεις που έγιναν για υγρή αντίσταση σε απότριψη μετά 7 ημέρες.....	81
Πίν. 5.6 : Ιδιότητες χρώματος ως ρευστό.....	82
Πίν. 5.7 : Κοκκομετρία πληρωτικών υλικών ανθρακικού ασβεστίου	82
Πίν. 5.8 : Οπτικές ιδιότητες για φιλμ 150 μm συνταγής No1	84
Πίν. 5.9 : Οπτικές ιδιότητες για φιλμ 300 μm συνταγής No1	85

Πίν. 5.10 : Μετρήσεις για πυκνότητα φιλμ συνταγής No1	86
Πίν. 5.11 : Μετρήσεις για πυκνότητα φιλμ συνταγής No1	90
Πίν. 5.12 : Οπτικές ιδιότητες χρώματος 150 μm συνταγής No2	91
Πίν. 5.13 : Δείγματα που μετρήθηκαν.....	94
Πίν. 5.14 : Μετρήσεις οπτικών ιδιοτήτων σε χρώματα με CaCO_3	96
Πίν. 5.15 : Ανταγωνιστικά πληρωτικά υλικά.....	99
Πίν. 5.16 : Μετρήσεις οπτικών ιδιοτήτων χρωμάτων με ανταγωνιστικά πληρωτικά	101
Πίν. 6.1 : Συνταγές των χρωμάτων με το ποσοστό σε TiO_2 και σε CaCO_3	103
Πίν. 6.2 : Κοκκομετρία πληρωτικών υλικών CaCO_3	118
Πίν. 6.3 : Πληρωτικά υλικά CaCO_3	133
Πίν. 6.4 : Ανταγωνιστικά πληρωτικά υλικά.....	137

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγρ. 5.1 : Καμπύλη κατανομής μεγέθους του πιγμέντου του TiO_2	75
Διάγρ. 5.2 : Καμπύλη κατανομής μεγέθους του πληρωτικού υλικού CaCO_3	76
Διάγρ. 5.3 : Κοκκομετρικές καμπύλες πληρωτικών υλικών CaCO_3	93
Διάγρ. 5.4 : Κοκκομετρικές καμπύλες ανταγωνιστικών πληρωτικών υλικών.....	98
Διάγρ. 6.1 : Τιμή R_X (λευκό) για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 150 μm	104
Διάγρ. 6.2 : Τιμή R_Y (λευκό) για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 150 μm	105
Διάγρ. 6.3 : Τιμή R_Z (λευκό) για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 150 μm	105
Διάγρ. 6.4 : Τιμή R_Y (μαύρο) για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 150 μm	106
Διάγρ. 6.5 : Τιμή b^* για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 150 μm	106
Διάγρ. 6.6 : Τιμή Contrast Ratio για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 150 μm	107
Διάγρ. 6.7 : Τιμή Gloss 85° για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 150 μm	107
Διάγρ. 6.8 : Τιμή R_X (λευκό) για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 300 μm	108
Διάγρ. 6.9 : Τιμή R_Y (λευκό) για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 300 μm	109
Διάγρ. 6.10 : Τιμή R_Z (λευκό) για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 300 μm	109
Διάγρ. 6.11 : Τιμή R_Y (μαύρο) για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 300 μm	110
Διάγρ. 6.12 : Τιμή b^* για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 300 μm	110
Διάγρ. 6.13 : Τιμή Contrast Ratio για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 300 μm	111

Διάγρ. 6.14 : Τιμή Gloss για πλαστικό χρώμα και φιλμ χρώματος 300 μm	111
Διάγρ. 6.15 : Πυκνότητα φιλμ χρώματος	112
Διάγρ. 6.16 : Φιλμ που αφαιρέθηκε κατά την υγρής αντίστασης σε απότριψη	113
Διάγρ. 6.17 : P.V.C. χρωμάτων	114
Διάγρ. 6.18 : Πυκνότητα στερεών συστατικών χρώματος	115
Διάγρ. 6.19 : Πυκνότητα υγρών συστατικών χρώματος	115
Διάγρ. 6.20 : Όγκος στερεών συστατικών χρώματος	116
Διάγρ. 6.21 : Τιμή R_X (λευκό) για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 150 μm	119
Διάγρ. 6.22 : Τιμή R_Y (λευκό) για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 150 μm	120
Διάγρ. 6.23 : Τιμή R_Z (λευκό) για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 150 μm	120
Διάγρ. 6.24 : Τιμή R_Y (μαύρο) για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 150 μm	121
Διάγρ. 6.25 : Τιμή b^* δείκτης κιτρινισμού για πλαστικό χρώμα φιλμ 150 μm	121
Διάγρ. 6.26 : Τιμή Contrast Ratio για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 150 μm	122
Διάγρ. 6.27 : Τιμή Gloss 85° για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 150 μm	122
Διάγρ. 6.28 : Τιμή R_X (λευκό) συνταγής No1 και φιλμ πάχους 300 μm	123
Διάγρ. 6.29 : Τιμή R_Y (λευκό) συνταγής No1 και φιλμ πάχους 300 μm	124
Διάγρ. 6.30 : Τιμή R_Z (λευκό) συνταγής No1 και φιλμ πάχους 300 μm	124
Διάγρ. 6.31 : Τιμή R_Y (μαύρο) συνταγής No1 και φιλμ πάχους 300 μm	125
Διάγρ. 6.32 : Δείκτης κιτρινισμού b^* συνταγής No1 και φιλμ πάχους 300 μm	125
Διάγρ. 6.33 : Τιμή Contrast Ratio συνταγής No1 και φιλμ πάχους 300 μm	126
Διάγρ. 6.34 : Τιμή Gloss συνταγής No1 και φιλμ πάχους 300 μm	126
Διάγρ. 6.35 : Πυκνότητα φιλμ πλαστικού χρώματος συνταγή No1	127
Διάγρ. 6.36 : Υγρή αντίσταση χρώματος σε απότριψη για συνταγή No1	128
Διάγρ. 6.37 : Δείκτης R_X (λευκό) συνταγής No2 (150 μm)	129
Διάγρ. 6.38 : Δείκτης R_Y (λευκό) συνταγής No2 (150 μm)	130
Διάγρ. 6.39 : Δείκτης R_Z (λευκό) συνταγής No2 (150 μm)	130
Διάγρ. 6.40 : Δείκτης R_Y (μαύρο) συνταγής No2 (150 μm)	131
Διάγρ. 6.41 : Δείκτης κιτρινισμού b^* συνταγής No2 (150 μm)	131
Διάγρ. 6.42 : Κλάσμα Contrast Ratio συνταγής No2 (150 μm)	132
Διάγρ. 6.43 : Δείκτης Gloss 85° συνταγής No2 (150 μm)	132
Διάγρ. 6.44 : Δείκτης R_X (λευκό) (150 μm)	133
Διάγρ. 6.45 : Δείκτης R_Y (λευκό) (150 μm)	134
Διάγρ. 6.46 : Δείκτης R_Z (λευκό) (150 μm)	134
Διάγρ. 6.47 : Δείκτης R_Y (μαύρο) (150 μm)	135
Διάγρ. 6.48 : Δείκτης κιτρινισμού b^* (150 μm)	135

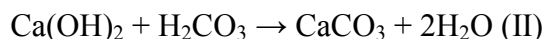
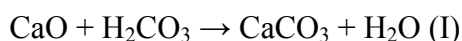
Διάγρ. 6.49 : Κλάσμα Contrast Ratio (150 μm).....	136
Διάγρ. 6.50 : Δείκτης Gloss 85° (150 μm)	136
Διάγρ. 6.51 : Δείκτης R_X (λευκό) (150 μm).....	137
Διάγρ. 6.52 : Δείκτης R_Y (λευκό) (150 μm).....	138
Διάγρ. 6.53 : Δείκτης R_Z (λευκό) (150 μm)	138
Διάγρ. 6.54 : Δείκτης R_Y (μαύρο) (150 μm)	139
Διάγρ. 6.55 : Δείκτης κιτρινισμού b^* (150 μm).....	139
Διάγρ. 6.56 : Κλάσμα Contrast Ratio (150 μm).....	140
Διάγρ. 6.57 : Δείκτης Gloss 85° (150 μm)	140

-ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1-

«ΑΝΘΡΑΚΙΚΟ ΑΣΒΕΣΤΙΟ»

1.1 Ανθρακικό ασβέστιο : χημική σύσταση

Το ανθρακικό ασβέστιο είναι ένα απλό άλας, το οποίο μπορεί να προκύψει από τις δύο παρακάτω αντιδράσεις :



Ο χημικός τύπος του ανθρακικού ασβεστίου αντιστοιχεί σε μία αναλογία μάζας 56,3 % CaO προς 43,97 % CO₂, ή 40,04 % Ca προς 59,96 % CO₃²⁻.

Όπως όλα τα ανθρακικά άλατα, το ανθρακικό ασβέστιο αντιδρά έντονα με οξέα :



Η πιο κοινή μέθοδος αναγνώρισης των ανθρακικών πετρωμάτων βασίζεται στην εξής απλή αντίδραση : εάν μικρή ποσότητα υδροχλωρικού οξέως πέσει πάνω σε ασβεστόλιθο, τότε απελευθερώνεται διοξείδιο του άνθρακα και το υγρό αναβράζει. Εάν το πέτρωμα είναι τόσο πορώδες, όσο και η κρητς, τότε η ταχεία αντίδραση του αερίου μπορεί ακόμα και να ακουστεί, ενώ το πέτρωμα θα κοχλάζει. (Geyssant, 2001)

1.2 Οι κρυσταλλικές μορφές του ανθρακικού ασβεστίου - ορυκτολογικά.

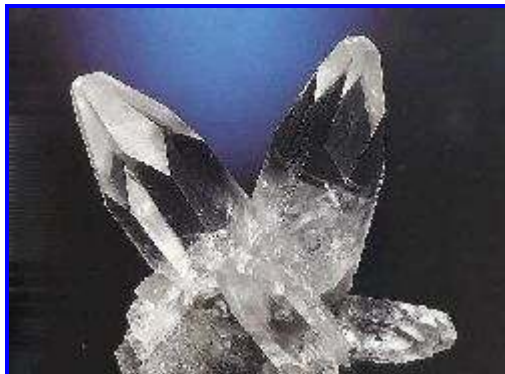
Το ανθρακικό ασβέστιο είναι ένα πολύμορφο ορυκτό, το οποίο απαντάται σε τρεις διαφορετικές κρυσταλλικές δομές :

- τον ασβεστίτη
- τον αραγωνίτη και
- τον βατερίτη.

Η πιο διαδεδομένη μορφή του ανθρακικού ασβεστίου στη φύση είναι αυτή του ασβεστίτη. Αποτελεί το επικρατέστερο ορυκτό των ασβεστόλιθων, σε συνδυασμό με το χαλαζία, το βαρύτη και το φθορίτη, που αποτελούν το μητρικό πέτρωμα για πολλά κοιτάσματα άλλων βιομηχανικών ορυκτών. Ο ασβεστίτης μπορεί ακόμα να αποτελεί το μοναδικό συστατικό σε φλέβες, το πάχος των οποίων μπορεί να ποικίλει από μερικά εκατοστά έως δεκάδες μέτρα.

1.2.1 Ασβεστίτης

Ο ασβεστίτης κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα και σχηματίζει χαρακτηριστικούς κρυστάλλους σχήματος ρομβοεδρικού πρίσματος. Το πρίσμα αυτό μπορεί να περιγραφεί ως ένας κύβος ο οποίος είναι πεπιεσμένος ή τραβηγμένος προς τα έξω κατά τη διεύθυνση μιας διαγωνίου. Όλες οι επιφάνειες είναι ρομβικές και ισόπλευρες. Ο ασβεστίτης είναι ένα από τα πιο κοινά ορυκτά στον φλοιό της Γης. Οι επιφάνειες των κρυστάλλων σχηματίζουν μεταξύ τους γωνίες 105° και 75° . Συνήθως οι κρύσταλλοι είναι αρκετά μεγάλοι, μερικές φορές έως και μερικά μέτρα, ενώ υπάρχουν λατομεία στα οποία ο ασβεστίτης εξορύσσεται με τη μορφή ενός αυτοφυούς κρυστάλλου.



Εικ. 1.1 : Κρύσταλλοι διαυγούς ασβεστίτη (ισλανδική κρύσταλλος) (5,5 cm).

(Πηγή: www.geo.auth.gr)

Κρύσταλλοι και διδυμίες κρυστάλλων.

Το ρομβόεδρο στη βασική του μορφή είναι σπάνιο στη φύση, αλλά τα εξαγωνικά και σκαληνοεδρικά πρίσματα είναι τα περισσότερο κοινά. Οι δίδυμοι κρύσταλλοι είναι επίσης αρκετά συνηθισμένοι. Πρόκειται για εσωτερική ανάπτυξη διαφόρων κρυστάλλων του ίδιου τρόπου σχηματισμού σύμφωνα με συγκεκριμένο νόμο. Ένα παράδειγμα διδυμίας κρυστάλλων είναι σε σχήμα καρδιάς ή πεταλούδας που αποτελείται από δύο σκαληνοεδρικά πρίσματα, τα οποία αναπτύσσονται το ένα μέσα στο άλλο ψευδοσυμμετρικά. Επίσης μπορεί να συμβεί στροφή του κρυστάλλου κατά 60° ο ένας προς τον άλλο.



Εικ. 1.2 : Δίδυμος κρύσταλλος ασβεστίτη.(Πηγή: www.geo.auth.gr)

Διπλή διάθλαση και άλλα οπτικά χαρακτηριστικά.

Όλα τα διαφανή ορυκτά που δεν κρυσταλλώνονται στο κυβικό σύστημα έχουν δύο κύριους δείκτες διάθλασης και έτσι εξηγείται το φαινόμενο της διπλής διάθλασης. Η κάθε ακτίνα του φωτός διασπάται σε δύο επιμέρους ακτίνες (τακτική και έκτακτη), όταν περνάει διαμέσου του κρυστάλλου. Στα περισσότερα ορυκτά, η διαφορά στους δείκτες διάθλασης είναι μικρή και ο διαχωρισμός της ακτίνας του φωτός δεν είναι ορατός με γυμνούς οφθαλμούς. Σε βασαλτικά πετρώματα στην Ισλανδία έχει βρεθεί ασβεστίτης, του οποίου η διπλή διάθλαση είναι εντονότερη από τα άλλα ορυκτά. Γι'

αυτό και ο συγκεκριμένος κρύσταλλος έχει ονομαστεί ως ασβεστίτης (ή κρύσταλλος) της Ισλανδίας. Η διαφορά ανάμεσα στον δείκτη διάθλασης της τακτικής ακτίνας ($n_o = 1,658$) και στον δείκτη διάθλασης της έκτακτης ακτίνας ($n_e = 1,486$), γνωστή και ως διπλοθλαστικότητα είναι 0,172 για το ορυκτό αυτό.

Όταν ο ισλανδικός κρύσταλλος παρατηρείται με γυμνό οφθαλμό υπό κατάλληλη οπτική γωνία, φαίνεται μέσα από αυτόν ένα διπλό είδωλο. Αυτό σημαίνει ότι ορισμένα χαρακτηριστικά του κρυστάλλου, μαζί και η διπλή διάθλαση, εξαρτώνται από την διεύθυνση προσανατολισμού. Αυτό δεν συμβαίνει όταν η οπτική ακτίνα περάσει μέσω του κρυστάλλου κατά τη διεύθυνση του οπτικού άξονα. Αν όμως η ακτίνα περάσει μέσα από τον κρύσταλλο κάθετα στον οπτικό άξονα, τότε η διπλή διάθλαση είναι ιδιαίτερα έντονη. Ο ασβεστίτης δεν εμφανίζει μόνο διπλή διάθλαση, αλλά επίσης πολώνει το φως γραμμικά. Αν παρατηρηθεί μια λεπτή τομή ασβεστίτη, το πολύ 30 μικρομέτρων πάχους, στο πολωτικό μικροσκόπιο τότε μπορούν να παρατηρηθούν πολύ έντονα χρώματα πόλωσης. Τα διάφορα μέρη των κρυστάλλων του ασβεστίτη, εμφανίζουν γκρι, λευκές και ροζ αποχρώσεις.



Εικ. 1.3 : Ασβεστίτης (ισλανδική κρύσταλλος) εμφανίζει διπλή διάθλαση.

(Πηγή: www.geo.auth.gr)

Φυσικά χαρακτηριστικά

Κάθε κρυσταλλικό πλέγμα χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένη διάταξη των ατόμων του στο χώρο. Εάν αυτή μεταβληθεί από μια εξωγενή δύναμη, π.χ. λόγω τεκτονικής, τότε εμφανίζονται τάσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα. Σε κανονικές συνθήκες, δίχως εξωγενείς επιδράσεις, η θέση των ατόμων σε έναν κρύσταλλο είναι υπεύθυνη για τις φυσικές ιδιότητες, όπως η σκληρότητα. Και καθώς μόνο λίγες κρυσταλλικές δομές είναι απολύτως συμμετρικές, η επιφάνεια των κρυστάλλων έχει συχνά διαφορετικά χαρακτηριστικά. Αυτό ισχύει και για τον ασβεστίτη, όπως συγκεκριμένα φαίνεται και από την σκληρότητα, η οποία σύμφωνα με την κλίμακα του Mohs (πίνακας 1.1) είναι 3.

Σχετική σκληρότητα	Ορυκτό αναφοράς	Χημικός τύπος
10	Διαμάντι	C
9	Κορούνδιο	Al ₂ O ₃
8	Τοπάζιο	Al ₂ [SiO ₄](OH,F) ₂
7,5-8	Βηρύλλιο	Al ₂ Be ₃ [Si ₆ O ₁₈]
7	Χαλαζίας	SiO ₂
6	Ορθόκλαστο	K[AlSi ₃ O ₈]
5	Απατίτης	Ca ₅ (F,Cl,OH)[PO ₄] ₃
4	Φθορίτης	CaF ₂
3	Ασβεστίτης	CaCO ₃
2	Γύψος	CaSO ₄ ·2H ₂ O
1	Τάλκης	Mg ₃ (OH) ₂ [Si ₄ O ₁₀]

Πίνακας 1.1 : Κλίμακα του Mohs, σκληρότητα των ορυκτών.

(Πηγή :Geyssant, 2001)

Όμως δεν μπορεί να βγει κάποιο συμπέρασμα για την σκληρότητα του πετρώματος από την σκληρότητα ενός ορυκτού που περιέχεται σε αυτό. Αυτό σημαίνει ότι ένας ασβεστόλιθος μπορεί να είναι μαλακός όσο η κρητίς, εάν περιέχει κόκκους ασβεστίτη, οι οποίοι δεν είναι συνεκτικοί. Ένας συμπαγής, σκληρός ασβεστόλιθος,

περιέχει τους ίδιους κρυστάλλους ασβεστίτη της ίδιας σκληρότητας, οι οποίοι όμως είναι στενά συνδεδεμένοι.

Πυκνότητα ασβεστίτη

Η θεωρητική πυκνότητα του ασβεστίτη είναι $2,71 \text{ g/cm}^3$, η πραγματική όμως πυκνότητα μπορεί να κυμαίνεται από 2,3 έως $2,8 \text{ g/cm}^3$, ανάλογα με το βαθμό που τα ιόντα του ασβεστίου στο κρυσταλλικό πλέγμα έχουν αντικατασταθεί από άλλα ιόντα μετάλλων όπως σιδήρου, μαγγανίου ή μαγνησίου.

Το χρώμα του ασβεστίτη

Ο καθαρός ασβεστίτης είναι διαυγής και άχρωμος. Στη φύση όμως βρίσκεται σε αυτή τη μορφή πολύ σπάνια και συνήθως έχει χρώμα κίτρινο προς μελί και κίτρινο προς καφέ, ενώ μπορεί να είναι και λευκός.

Η ποικιλοχρωμία του ασβεστίτη προκύπτει από την αντικατάσταση ιόντων του ασβεστίου από ιόντα μετάλλων, όπως σιδήρου, ψευδαργύρου, μαγγανίου ή κοβαλτίου. Συγκεκριμένα ο σίδηρος συγκεκριμένα προσδίδει στον ασβεστίτη ένα χρώμα κίτρινο προς καφέ, παρόμοιο με αυτό του σιδηρίτη (FeCO_3). Ο ψευδάργυρος προσδίδει μία λευκή έως γκρι απόχρωση, συγκρίσιμη με αυτή του ανθρακικού ψευδαργύρου (ZnCO_3). Το μαγγάνιο προσδίδει ένα χρώμα μοβ ή βιολετί σαν αυτό του ροδοχρωσίτη (MnCO_3) και ροζ όπως του κουτναορίτη [$\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$]. Τέλος το κοβάλτιο δίνει αποχρώσεις του ροζ σαν και αυτές που προσδίδει ο σφαιροκοβαλτίνης (CoCO_3).

Αξιοσημείωτο είναι το γαλάζιο χρώμα που μπορεί να έχει ο ασβεστίτης, ως αποτέλεσμα ατελειών στο κρυσταλλικό του πλέγμα, που προκαλείται από την ακτινοβολία ραδιενεργών ορυκτών. Αυτές οι ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα οδηγούν σε μια διαφορετική απορρόφηση του φωτός, όπου μόνο τα φωτεινά κυανά κύματα ανακλώνται. Το γεγονός ότι αυτή η γαλάζια απόχρωση οφείλεται αποκλειστικά σε φυσικά αίτια, αποδεικνύεται όταν αλεστεί γαλάζιος ασβεστίτης. Το

γαλάζιο χρώμα εξαφανίζεται και το λεπτόκοκκο υλικό που προκύπτει είναι λευκό όπως ο κοινός ασβεστίτης. Ακόμα και στο πέτρωμα αυτό το γαλάζιο χρώμα δεν μένει για πάντα, αλλά με το χρόνο ελαττώνεται. Και αν οι κρύσταλλοι εκτεθούν στο φως του ήλιου, ύστερα από ένα μικρό χρονικό διάστημα διάρκειας μερικών μηνών εξαφανίζεται. Αυτή η διαδικασία μπορεί να επιταχυνθεί, αν θερμανθούν οι κρύσταλλοι ασβεστίτη σε θερμοκρασία των 275 °C. Τότε ο κρύσταλλος αποχρωματίζεται σε 20 μόλις λεπτά. Σήμερα οι φυσικές αυτές διαδικασίες μπορούν να πραγματοποιηθούν με τη βοήθεια κατάλληλων συσκευών και μεθόδων. Ένας κοινός άχρωμος κρύσταλλος ασβεστίτη μπορεί να αποκτήσει γαλάζιο χρώμα, με έκθεση του σε τεχνητή ακτινοβολία.

1.2.2 Αραγωνίτης

Αρκετά πιο σπάνιος από τον ασβεστίτη είναι ο αραγωνίτης, ο οποίος κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα. Η πιο χαρακτηριστική κρυσταλλική μορφή του αραγωνίτη είναι μία διδυμία κρυστάλλων : τρία πρίσματα κρυστάλλων αποτελούν μαζί ένα ψευδοεξαγωνικό πρίσμα με βαθιές κάθετες πλευρές.

Η διπλοθλαστικότητα του, που είναι 0,155, είναι μικρότερη από αυτή του ασβεστίτη και ο οπτικός του χαρακτήρας αρνητικός. Συνήθως ο αραγωνίτης είναι χημικά καθαρός, αλλά μπορεί να περιέχει μέχρι και 4 % στρόντιο. Μερικές φορές ως ορυκτό είναι άχρωμο, συχνά κίτρινο, αλλά κυρίως λευκό και αδιαπέραστο στο φως, με υαλώδη προς ρητινώδη λάμψη όταν θραύεται. Η πυκνότητα και η σκληρότητα του είναι μεγαλύτερες από τον ασβεστίτη.

Ο ασβεστίτης διακρίνεται από τον αραγωνίτη τόσο στο πολωτικό μικροσκόπιο όσο και μακροσκοπικά με πρόσθεση θερμού διαλύματος νιτρικού κοβαλτίου. Ο αραγωνίτης παίρνει ένα ροζ χρώμα, αν προστεθούν μερικές σταγόνες του αντιδραστηρίου αυτού, ενώ σχεδόν καμιά αλλαγή δεν συμβαίνει στον ασβεστίτη.

Σε κλίμακα γεωλογικού χρόνου, ο αραγωνίτης δεν είναι σταθερός και γι' αυτό βρίσκεται τόσο σπάνια στη φύση σε σχέση με τον ασβεστίτη. Ο αραγωνίτης είναι συχνά το επικρατέστερο συστατικό σε ασβεστολιθικά απολιθώματα και οργανισμούς,

πρόσφατης γεωλογικής ηλικίας. Ο αραγωνίτης καθιζάνει σε υδατικό περιβάλλον και αυτό ιδιαίτερα σε θαλάσσιο περιβάλλον. Σε σχέση με άλλα στοιχεία, το ασβέστιο εμφανίζεται πιο σπάνια σε θαλάσσιο περιβάλλον παρά σε χερσαίο νερό, καθώς αρκετοί μικροοργανισμοί δεσμεύουν το στοιχείο από το νερό ώστε να σχηματίσουν το σκελετό τους. Για το λόγο αυτό η αναλογία του μαγνησίου προς το ασβέστιο αυξάνεται συνέχεια κατά τη διάρκεια των γεωλογικών χρόνων, και καθώς το μαγνήσιο ελέγχει τη δημιουργία του αραγωνίτη, αυτό είναι το ορυκτό που τείνει να σχηματισθεί στα σύγχρονα θαλάσσια περιβάλλοντα.

Εκτός από το μαγνήσιο, ίχνη από άλλα μέταλλα όπως στρόντιο, μόλυβδος, βάριο και θειικό ασβέστιο, σε θερμοκρασία άνω των 50 °C, συντελούν στην κρυστάλλωση του αραγωνίτη. Με την πάροδο του χρόνου ο αραγωνίτης μετατρέπεται στον σταθερό ασβεστίτη και έτσι ο αραγωνίτης δεν βρίσκεται σήμερα παρά μόνο σε νεότερα ηλικιακά ανθρακικά πετρώματα.

1.2.3 Βατερίτης

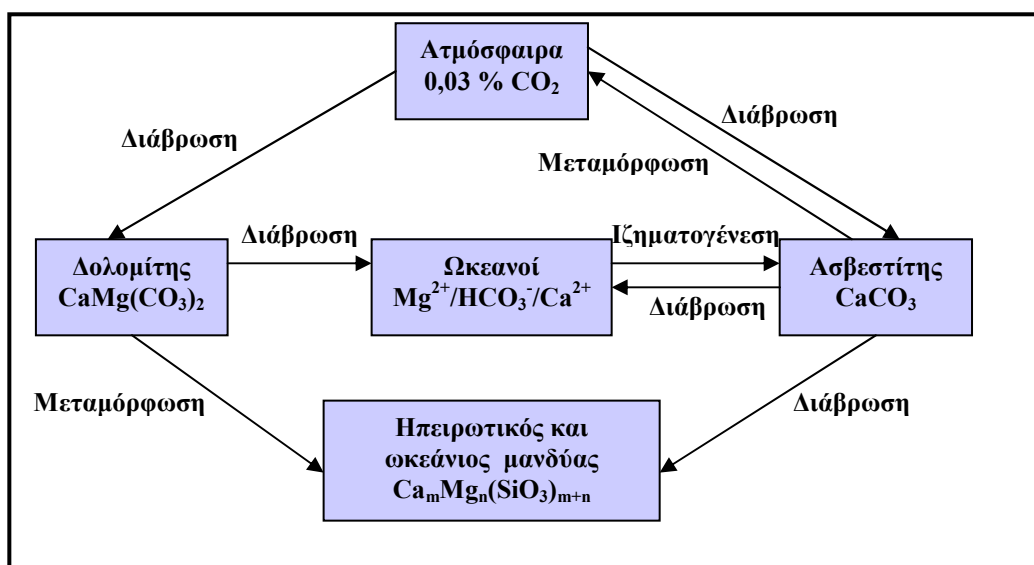
Ο βατερίτης είναι πολύμορφο του ανθρακικού ασβεστίου, που κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα. Είναι αρκετά ασταθής και βρίσκεται μόνο κατ' εξαίρεση στη φύση. Σε συνθήκες εργαστηρίου μπορεί να επιτευχθεί τεχνητή καθίζηση του ανθρακικού ασβεστίου με κατάλληλη επιλογή παραμέτρων έτσι ώστε να σχηματισθεί βατερίτης. Ο βατερίτης βρίσκεται και σε ασβεστιτικά απολιθώματα μαζί με αραγωνίτη και ασβεστίτη. Σχηματίζεται αρχικά αλλά στη συνέχεια μετατρέπεται στο πιο σταθερό ασβεστίτη. Οι φυσικές και οπτικές ιδιότητες του βατερίτη, είναι παρόμοιες με αυτές του ασβεστίτη. Οι κρύσταλλοι του βατερίτη είναι πάντα μικροί και απαντούν με ινώδη δομή. Μερικές φορές όμως είναι δυνατό να βρεθεί και με τη μορφή αρκετά μικρών φυλλαρίων. (Geyssant, 2001)

1.3 Ο κύκλος του ανθρακικού ασβεστίου στο γεωλογικό χρόνο

Οι τεκτονικές κινήσεις καθώς και οι κινήσεις των λιθοσφαιρικών πλακών έχουν άμεση επιρροή στην διαδικασία καθίζησης μέσω της θαλάσσιας υδροθερμικής

δραστηριότητας και της συνεχώς μεταβαλλόμενης επιφάνειας των ηπείρων. Ο ρυθμός δημιουργίας ωκεάνιου φλοιού έχει αλλάξει πολλές φορές στο γεωλογικό χρόνο. Νέος φλοιός σχηματίζεται στις μεσοωκεάνιες ράχες : η ανταλλαγή μαγνησίου /ασβεστίου μεταξύ του ωκεάνιου φλοιού και του θαλασσινού νερού αυξάνεται. Λόγω των τεκτονικών κινήσεων που οδήγησαν σε μεταμόρφωση και ηφαιστειότητα, αυξάνεται η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα και ευνοείται το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η ατμόσφαιρα θερμαίνεται, γεγονός που ευνοεί την αποσάθρωση των ανθρακικών πετρωμάτων στη χέρσο και έτσι απελευθερώνονται μεγάλες ποσότητες ασβεστίου, που μεταφέρονται στη θάλασσα από τους ποταμούς.

Ταυτόχρονα επαναλαμβανόμενη τεκτονική δραστηριότητα δημιουργεί ρηχές θαλάσσιες λεκάνες, παρέχοντας εξαιρετικά ευνοϊκές συνθήκες για την καθίζηση του ανθρακικού ασβεστίου. Οι συνθήκες για τη δημιουργία των ανθρακικών πετρωμάτων ήταν ευνοϊκές ιδιαίτερα στο Κάμβριο, από το ανώτερο Δεβόνιο στο κατώτερο Λιθανθρακοφόρο, στο Πέρμιο και στο Τριαδικό καθώς επίσης στο Ιουρασικό και στο Κρητιδικό. Εκείνες τις περιόδους το κλίμα της γης ήταν ιδιαίτερα θερμό ευνοώντας την ιζηματογένεση ανθρακικού ασβεστίου. Οι ασβεστόλιθοι που σχηματίστηκαν πάνω στον ωκεάνιο βασαλτικό μανδύα δεν έφθασαν ποτέ τις ηπειρωτικές ασβεστολιθικές μάζες. Παρασύρθηκαν με τον ωκεάνιο φλοιό προς το μανδύα της γης. (Geyssant, 2001)



Εικ. 1.4 : Κύκλος ανθρακικού ασβεστίου. (Πηγή : Geyssant, 2001)

1.4 Σχηματισμός ασβεστόλιθων

Το ανθρακικό ασβέστιο είναι το κύριο συστατικό της κρητίδος, του ασβεστόλιθου και του μαρμάρου. Αυτά τα πετρώματα έχουν ειδική συμπεριφορά όσον αφορά τη διάβρωση. Σε αντίθεση με τα ηφαιστειακά πετρώματα, υποβάλλονται σε ελάχιστες χημικές μεταβολές, αλλά είναι ευδιάλυτα στο νερό, το οποίο περιέχει διαλυμένο διοξείδιο του άνθρακα. Κατά τη διάρκεια του γεωλογικού χρόνου ακόμα και ο πιο συνεκτικός ασβεστόλιθος διαλύεται στο νερό. Εδώ και εκατομμύρια χρόνια το ανθρακικό ασβέστιο μεταφέρεται στη θάλασσα από τα ποτάμια.

Με το πέρασμα του χρόνου ο όγκος των ασβεστολίθων σταδιακά μειώνεται λόγω διάλυσης. Αυτή η συμπεριφορά ξεχωρίζει τους ασβεστόλιθους από τα ηφαιστειακά πετρώματα, όπως είναι οι βασάλτες και οι γρανίτες, οι οποίοι οξειδώνονται, διαβρώνονται και μετατρέπονται σε κλαστικά ιζήματα. (Geysant, 2001)

1.4.1 Ιζηματογένεση

Ιζηματογένεση είναι η διαδικασία σχηματισμού ιζηματογενών πετρωμάτων, όπως οι ασβεστόλιθοι. Το μάρμαρο έχει προέλθει από ασβεστόλιθο, ο οποίος υπέστη μεταμόρφωση λόγω πίεσης και θερμοκρασίας. Τα ιζηματογενή πετρώματα γενικά σχηματίζονται σε δύο στάδια : αρχικά χαλαρά υλικά καθιζάνουν σχηματίζοντας στρώματα και στη συνέχεια στο στάδιο της διαγένεσης συμπαγοποιούνται λόγω πίεσης, σχηματίζοντας τελικά το πέτρωμα.

Η ιζηματογένεση του ανθρακικού ασβεστίου γίνεται είτε χημικώς, είτε βιοχημικώς με οργανικές διεργασίες, τόσο σε χερσαία νερά, όσο και σε θαλάσσια ύδατα. Η κρυσταλλική δομή που θα σχηματισθεί από τη διεργασία αυτή, εξαρτάται από τον τύπο των οργανισμών καθώς επίσης και από τη θερμοκρασία του θαλασσινού νερού. Θερμό νερό, λόγω χάρη, οδηγεί στο σχηματισμό αραγωνίτη και ασβεστίτη, που περιέχουν περίπου από 4 % έως 15 % ανθρακικό μαγνήσιο.

1.4.2 Οργανογενής ιζηματογένεση

Στην περίπτωση οργανογενούς ή βιοκλαστικής ιζηματογένεσης, το υλικό που θα σχηματίσει το πέτρωμα έχει βιολογική προέλευση, και συγκεκριμένα μη οργανικά κατάλοιπα των ασπόνδυλων οργανισμών (κελύφη από μύδια ή άλλα μαλάκια, κοκκόλιθοι κ.α.), τα οποία έχουν καθιζήσει στον πυθμένα της θάλασσας και με το χρόνο έχουν συγκολληθεί.

Στο Μεσοζωικό αιώνα, τα κεφαλόποδα ήταν αρκετά διαδεδομένα και συγκεκριμένα οι αμμωνίτες και οι βελεμνίτες, είδη που δεν υπάρχουν σήμερα, έπαιξαν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό των ασβεστόλιθων. Και τα δύο αυτά είδη αποτελούνταν από κέλυφος ασταθούς αραγωνίτη, ο οποίος μετατράπηκε σε κρυσταλλικό ασβεστίτη κατά τη διάρκεια της ιζηματογένεσης. Λόγω της ευρείας γεωγραφικής τους διάδοσης και γρήγορης ανάπτυξης τους, οι αμμωνίτες αποτελούν άριστους στρωματογραφικούς δείκτες, από τον Παλαιοζωικό έως τον Μεσοζωικό αιώνα.

Τα κοράλλια είναι οργανισμοί που δημιουργούν αποικίες και από τον ασβεστολιθικό τους σκελετό, οι πολύποδες σχηματίζουν υφάλους σε θερμά θαλάσσια νερά κοντά στην επιφάνεια του νερού. Τα θερμά και καθαρά νερά αποτελούν συνθήκες ανάπτυξης για τα κοράλλια, τα οποία περιορίζουν τη γεωγραφική τους ανάπτυξη στις τροπικές ζώνες. Οι ασβεστόλιθοι αυτοί ονομάζονται κοραλλιογενείς και μπορεί να έχουν πάχος έως και μερικά εκατοντάδες μέτρα. Το γεγονός ότι έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε ασβεστίτη και χαμηλή περιεκτικότητα σε προσμείξεις, καθιστά τους κοραλλιογενείς ασβεστόλιθους πετρώματα μεγάλης οικονομικής σημασίας. Οι ύφαλοι αυτοί βρίσκονται συχνά πάνω από ταμιευτήρες πετρελαίου. Όταν σχηματίστηκαν οι κοραλλιογενείς ασβεστόλιθοι, περιείχαν μεγάλες ποσότητες οργανικού υλικού, το οποίο αποσυντέθηκε με το πέρασμα του χρόνου, σχηματίζοντας πετρέλαιο ή άλλες βιτουμενιούχες ενώσεις. Παχύρρευστο πετρέλαιο συγκεντρώθηκε κατά τη διάρκεια του γεωλογικού χρόνου σε μεγάλους ταμιευτήρες, μέσα σε πορώδεις ρηγματωμένους ασβεστόλιθους.

1.4.3 Βιοχημική ανθρακική ιζηματογένεση

Η φυσική και χημική καθίζηση του ανθρακικού ασβεστίου συχνά είναι στενά συνδεδεμένη με βιολογικές ή βιοχημικές διεργασίες, σαν και αυτές που λαμβάνουν χώρα κατά την ανάπτυξη των θαλάσσιων φυκών. Στις παλιρροιακές ζώνες, καθώς επίσης στα έλη και στις όχθες των λιμνών της εύκρατης ζώνης, σχηματίζονται οι στρωματόλιθοι. Πρόκειται για θαλάσσια φύκη που δημιουργούν στρώματα και κάθε στρώμα αποτελεί φάση ανάπτυξης της αποικίας των φυκών. Η απολίθωση προκαλείται από την καθίζηση του ανθρακικού ασβεστίου σχηματίζοντας έτσι στρωσιγενείς δομές ασβεστόλιθων. Επίσης λεπτόκοκκα ιζήματα παρεμβάλλονται στο ανώτερο τμήμα των φυκών.

Οι ωόλιθοι είναι μικρές σφαίρες ανθρακικού ασβεστίου που μοιάζουν με αυγά ψαριών. Έχουν διάμετρο από 0,5 έως 2 χιλιοστά και αποτελούνται από στρώσεις ασβεστίτη που έχουν καθιζήσει συγκεντρικά γύρω από έναν πυρήνα. Ο πυρήνας αυτός μπορεί να είναι ένας κόκκος άμμου ή θραύσμα κοχυλίου. Οι ωόλιθοι σχηματίζονται ιδιαίτερα σε ρηχά θαλάσσια περιβάλλοντα, σε τυρβώδη θερμά νερά πλούσια σε διαλυμένα ανθρακικά ιόντα. Η συγκέντρωση των μικρών αυτών σφαιρών οδήγησε στο σχηματισμό των ωολιθικών ασβεστόλιθων, οι οποίοι αναπτύχθηκαν κατά τη διάρκεια του Μέσου και Ανώτερου Ιουρασικού (πριν από 180 έως 150 εκατομμύρια χρόνια) σε πολλές περιοχές.

1.4.4 Ασβεστόλιθοι χημικής προελεύσεως

Αυτοί οι ασβεστόλιθοι σχηματίζονται όταν καθιζάνει το ήδη διαλυμένο ανθρακικό ασβέστιο, από το θαλάσσιο ή και χερσαίο νερό. Οι τραβερτίνες, λόγου χάρη, σχηματίζονται από την εκροή υπόγειων πηγών και τη δημιουργία σταλαγμιτών και σταλακτιτών στα καρστικά σπήλαια ασβεστολίθων. Υπάρχει όμως και δευτερογενής ασβεστίτης, ο οποίος πληρώνει τις ρωγματώσεις των πετρωμάτων και τελικά σχηματίζει γαιώδη (geodes), δηλαδή ενώσεις κρυστάλλων ασβεστίτη που σχηματίζονται στις κοιλότητες των πετρωμάτων. Τα γαιώδη απαντούν επίσης και σε ηφαιστειακά πετρώματα, όπως ο Ισλανδικός βασάλτης ή οι ψαμμίτες.

Οι όνυχες είναι ζωνώδεις ή ταινιωτοί ασβεστόλιθοι, οι οποίοι είναι χρωματισμένοι από κόκκινα, κίτρινα ή πράσινα οξειδία μετάλλων. Σχηματίζονται κυρίως σε ασβεστούχες πηγές, αλλά επίσης μπορεί να σχηματισθούν από καταρράκτες. Οι όνυχες χρησιμοποιούνται συχνά για διακοσμητικούς σκοπούς σε κτίρια και αναφέρονται και ως μάρμαρα-όνυχες. Στην πραγματικότητα δεν πρόκειται για μάρμαρα, αφού οι πραγματικοί όνυχες δεν είναι μεταμορφωμένα πετρώματα.

Κάτω από πολύ ειδικές συνθήκες, όπως σε εφήμερες λίμνες, το ανθρακικό ασβέστιο καθιζάνει και σχηματίζονται κρύσταλλοι ασβεστίτη ρομβοεδρικού σχήματος και μεγέθους περίπου 0,1 χιλιοστά. Αυτά τα ανθρακικά ιζήματα ποτέ δεν συμπαγοποιούνται και δημιουργούν ένα χαλαρό, λεπτόκοκκο και εύθρυπτο πέτρωμα, το οποίο είναι παρόμοιο με το συνθετικό ανθρακικό ασβέστιο.

1.4.5 Διαγένεση - από το ίζημα στο πέτρωμα

Όταν ένα ανθρακικό ίζημα δημιουργείται πρώτα πληρώνεται με νερό. Το πορώδες των ιζημάτων μπορεί να ανέρχεται σε 90 %. Προκειμένου να συμπιεστεί ένα χαλαρό ίζημα, πρέπει να λάβει χώρα η διαγένεση με πολυάριθμες φυσικές και χημικές διεργασίες.

- **Συμπίεση.** Η σκληρότητα των ιζημάτων αυξάνει όσο αυξάνει και το βάθος, στο οποίο έχουν ενταφιαστεί. Στα πρώτα εκατό μέτρα από τον πυθμένα απαντούν κορεσμένα με νερό ιζήματα, στη συνέχεια απαντά κρητίδα και στο τέλος δημιουργείται ασβεστόλιθος με πυκνότητα 2,4-2,6 g / cm³ και με πορώδες μόνο 10 -20 %.
- **Στερεοποίηση.** Ένα ιζηματογενές πέτρωμα έχει πολλούς πόρους, οι οποίοι πληρώνονται σταδιακά. Νερό το οποίο είναι κορεσμένο με ανθρακικό ασβέστιο συγκεντρώνεται στους πόρους. Στη συνέχεια λόγω βαρύτητας κινείται προς τα κατώτερα στρώματα των πετρωμάτων. Το ανθρακικό ασβέστιο παραμένει στους πόρους του αρχικού ιζηματογενούς πετρώματος και μετατρέπεται τελικά σε ασβεστίτη. Αν η συνδετική ύλη σε ένα

ασβεστολιθικό πέτρωμα είναι λεπτόκοκκη και κρυσταλλική, τότε ο ασβεστόλιθος αυτός καλείται μικριτικός ή μικροκρυσταλλικός. Αν η συνδετική ύλη αποτελείται από χονδρόκοκκους κρυστάλλους ασβεστίτη, τότε αναφέρεται ως σπαριτικός ασβεστόλιθος.

- **Δολομιτίωση.** Κατά τη διαγένεση των ασβεστολιθικών πετρωμάτων μπορεί να πραγματοποιηθεί δολομιτίωση, όπου τα ιόντα ασβεστίου στο κρυσταλλικό πλέγμα αντικαθίστανται από ιόντα μαγνησίου. Η ανταλλαγή ιόντων λαμβάνει χώρα είτε απευθείας κατά την ιζηματογένεση, όταν το θαλασσίνο νερό είναι πλουσιότερο σε μαγνήσιο παρά σε ασβέστιο είτε συνήθως αργότερα (δευτερογενής δολομιτίωση), όταν το πλούσιο σε μαγνήσιο νερό κυκλοφορεί μέσα στους είδη σχηματισμένους ασβεστόλιθους.

Η αποδολομιτώση (μετατροπή δολομίτη σε ασβεστόλιθο) γίνεται ακόμα πιο σπάνια. Σε αυτή την περίπτωση νερό φτωχό σε μαγνήσιο και πλούσιο σε θειικά άλατα ρέει μέσω ενός δολομιτικού πετρώματος. Επειδή ο δολομίτης έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από τον ασβεστίτη, το παρατηρείται μια αύξηση στο πορώδες. Τόσο η διάταξη των ορυκτολογικών συστατικών στο χώρο καθώς και το περιβάλλον μητρικό πέτρωμα επηρεάζουν σημαντικά το πορώδες. Γι' αυτό το λόγο μέτρηση του πορώδους μπορεί να δείξει τη σύσταση του πετρώματος. Αυτοί οι συσχετισμοί είναι πολύ χρήσιμοι στην έρευνα για το πετρέλαιο, για παράδειγμα, καθώς το πορώδες ενός ασβεστολιθικού πετρώματος είναι καθοριστικό για την πιθανή ύπαρξη ενός ταμιευτήρα πετρελαίου. (Geyssant, 2001)

1.5 Ταξινόμηση και χαρακτηριστικά ασβεστόλιθων

Οι ασβεστόλιθοι ταξινομούνται σύμφωνα με τη κρυσταλλική δομή, την υφή, τα μη ανθρακικά ορυκτολογικά συστατικά και την περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο.

Δομή. Στο μικροσκόπιο διακρίνονται τρία διαφορετικά συστατικά ενός ασβεστολιθικού πετρώματος.

- Κόκκοι, οι οποίοι μπορεί να είναι βιολογικής ή χημικής προελεύσεως.
- Μία ενιαία λεπτόκοκκη κρυσταλλική μάζα ασβεστίτη, με μέγεθος κόκκων κάτω από 4 μm , που χαρακτηρίζεται ως μικριτικός ασβεστόλιθος.
- Κρύσταλλοι ασβεστίτη με μέγεθος μεγαλύτερο των 10 μm (σπαριτικός ασβεστόλιθος), που μπορεί να κυμαίνεται από 20 έως 100 μm .

Υφή. Ακόμα και με το μάτι ή με έναν μεγεθυντικό φακό είναι δυνατό να γίνει ταξινόμηση των ασβεστόλιθων ανάλογα με την υφή. Έτσι, οι ασβεστόλιθοι μπορεί να είναι :

- **Συμπαγείς**, όταν οι κόκκοι είναι τόσο μικροί, που δεν μπορούν να διαχωριστούν με μεγεθυντικό φακό.
- **Μαλακοί και πορώδεις**, όταν ο ασβεστόλιθος δεν είναι αρκετά συμπαγοποιημένος.

Χημική Σύσταση. Η χημική σύνθεση των ανθρακικών πετρωμάτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ταξινόμηση τους, λαμβάνοντας υπόψη την αναλογία του ασβεστίτη προς δολομίτη. Έτσι διακρίνεται :

- Μαγνησιούχος ασβεστόλιθος, με 5-20 % ανθρακικό μαγνήσιο.
- Δολομιτικός ασβεστόλιθος, με 20-40 % ανθρακικό μαγνήσιο.
- Καθαρό δολομίτη, με 40-46 % ανθρακικό μαγνήσιο.

Η περιεκτικότητα σε άργιλο επίσης παίζει σημαντικό ρόλο στην ταξινόμηση των ασβεστόλιθων.

Προσμείξεις. Εκτός από το δολομίτη και την άργιλο, ένας ασβεστόλιθος μπορεί να περιέχει και άλλες προσμείξεις, οι οποίες λαμβάνονται υπόψη για την ταξινόμηση τους. Αυτή διακρίνεται :

- Σιδηρούχος ασβεστόλιθος, με οξείδιο σιδήρου (Fe_2O_3) > 4 %.
- Χαλαζιακός ασβεστόλιθος, όπου ο χαλαζίας είναι εμφανής στο πέτρωμα.

- Φωσφορικός ασβεστόλιθος, ο οποίος περιέχει φωσφορικό ασβέστιο με τη μορφή απατίτη.
- Σιδηροπυριτικός ασβεστόλιθος, με ίχνη σιδηροπυρίτη (FeS_2).

Το χρώμα των ασβεστόλιθων

Όταν πρόκειται το χρώμα των ασβεστόλιθων να καθοριστεί *in situ*, τότε πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι ένας υγρός και ένας ξηρός ασβεστόλιθος διαφέρουν στο χρώμα. Όταν ο ασβεστόλιθος στεγνώνει τότε δημιουργείται μία πατίνα, το χρώμα της οποίας είναι συνήθως πιο λευκό από το αρχικό. Ο ασβεστόλιθος που συνήθως έχει χρώμα γκρι μαύρο έχει συχνά μία γκρι πατίνα. Για το λόγο αυτό πρέπει πάντα το χρώμα να προσδιορίζεται σε ένα φρέσκο, υγρό θραύσμα του πετρώματος.

Ένας καθαρός ασβεστόλιθος είναι συνήθως λευκός. Όπως και με το ορυκτό ασβεστίτης, έτσι και το πέτρωμα μπορεί να έχει προσμείξεις σε μικρό ποσοστό, και το χρώμα του να επηρεάζεται από αυτές. Σε πολλές περιπτώσεις συγκέντρωση μερικών ppm ενός στοιχείου είναι επαρκής για να προκαλέσει ουσιαστική μεταβολή χρώματος. Για το λόγο αυτό ο καθορισμός του χρώματος μεμονωμένα, δεν προδίδει την παρουσία ασβεστόλιθου παρά μόνο πολύ σπάνια, παρόλο που το χρώμα συχνά παρέχει ενδείξεις για τις συνθήκες οι οποίες επικρατούσαν κατά τη γένεση του πετρώματος.

- **Κόκκινοι** τόνοι ανταποκρίνονται σε ένα οξειδωτικό περιβάλλον, στο οποίο ο σίδηρος είναι με τη μορφή Fe^{3+} και περιέχουν οξυ-υδροξείδια του σιδήρου όπως : **γκαιτίτης** [FeOOH], ο οποίος περιέχει ένα μόριο κρυσταλλικού νερού έχει χρώμα κόκκινο καφέ και **ο αιματίτης** (Fe_2O_3), ο οποίος είναι άνυδρος και έχει έντονο κόκκινο χρώμα.
- **Σκουρόχρωμοι πράσινοι** έως **γαλαζοπράσινοι** τόνοι συναντώνται σε ένα περιβάλλον αναγωγικό. Ο σίδηρος εδώ είναι δισθενής και είναι συστατικό των σύνθετων υδροξειδίων του γενικού τύπου $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ή των πυριτικών ορυκτών σιδήρου, όπως ο χαμοσίτης και ο γλαυκονίτης.

- **Σκούρα γκρι και μαύρα** χρώματα δείχνουν επίσης αναγωγικό περιβάλλον. Στις περισσότερες περιπτώσεις κόκκοι σιδηροπυρίτη προσδίδουν το μαύρο χρώμα. Περιστασιακά όμως, η απόχρωση αυτή προκαλείται από οργανικά υπολείμματα, τα οποία μεταμορφώθηκαν κατά τη διάρκεια γένεσης του πετρώματος. Στα μάρμαρα, για παράδειγμα, συναντάται συχνά μαύρος γραφίτης. (Geyssant, 2001)

1.6 Κοιτάσματα ασβεστόλιθου

Τα κοιτάσματα ασβεστόλιθων ήταν τα πρώτα στην ιστορία που υπέστησαν εκμετάλλευση από τον άνθρωπο. Λόγω της ευρείας εμφάνισης τους, ήταν εύκολο να βρεθούν και λόγω της χαμηλής τους σκληρότητας και της στρωματικής δομής τους ήταν εύκολο να υποστούν επεξεργασία. Οι ασβεστόλιθοι που εξορύσσονται σήμερα κατατάσσονται σύμφωνα με την σκληρότητα τους ή με το πόσο συμπαγείς είναι. Έτσι διακρίνονται οι εξής κατηγορίες :

- **Μαλακοί ασβεστόλιθοι.** Οι μαλακοί ασβεστόλιθοι φαίνονται λευκοί όσο είναι ξηροί. Όμως προκειμένου να προσδιορισθεί το πραγματικό ποσοστό της φωτεινότητάς τους, πρέπει να περιέχουν κάποιο ποσοστό υγρασίας. Ανάλογα με το ποσοστό του δείκτη κιτρινισμού (yellowness index), αποκτούν ένα λιγότερο ή περισσότερο κρεμ χρώμα.

Η **κρητίδα** ήταν το πρώτο πέτρωμα που χρησιμοποιήθηκε ως πληρωτικό υλικό. Είναι μία ποικιλία ασβεστόλιθου που συνίσταται κατά κύριο λόγο από θραύσματα κοκκολίθων (Εικ. 1.6) (θαλάσσια νανοαπολιθώματα με μέγεθος 1-2 μm). Οι κοκκόλιθοι μπορεί να ανακρυσταλλωθούν σε μικροκρυσταλλικό ασβεστίτη σε μικρό ή μεγάλο βαθμό. Το χαρακτηριστικό του υλικού είναι το μεγάλο του πορώδες. Σχηματίζει πολύ μεγάλα κοιτάσματα, τα οποία βρίσκονται κυρίως στη Βόρεια Ευρώπη κατά μήκος μιας ζώνης από την Ανατολική Αγγλία μέχρι τη Δυτική Ρωσία. Τα κοιτάσματα αυτά σχηματίστηκαν στο άνω Κρητιδικό, πριν από 96-65 εκ. χρόνια. Επίσης κοιτάσματα τέτοιου τύπου υπάρχουν στο Βέλγιο, τη Δανία, την Πολωνία και τη Ρωσία.



Εικ. 1.5 : Κοραλλειοειδές συσσωμάτωμα ασβεστίτη (μαγγανιούχου).

(Πηγή: www.geo.auth.gr)

Στους μαλακούς ασβεστόλιθους υπάγονται και οι **υφαλογενείς ασβεστόλιθοι** που σχηματίστηκαν κατά το Νεογενές. Οι δομές αυτές σχηματίζονται από τη συμμετοχή ενός μόνο οργανισμού, όπως είναι τα κοράλλια, τα βρυόζωα, τα φύκη, οι ρουδιστές (είδος ελασματοβραγχιών μαλακίων). Πολλές φορές συμβαίνει ένα ολόκληρο λατομείο να εξορύσσει υλικό που περιλαμβάνει ένα μόνο οργανισμό. Τέτοια υλικά χαρακτηρίζονται από έλλειψη στρώσης και συνήθως περιέχουν πολύ μικρό ποσοστό μη ασβεστολιθικών προσμείξεων. Στην Ευρώπη ασβεστόλιθοι αυτού του τύπου έχουν Μειοκαινική ηλικία και βρίσκονται στη βόρεια Ισπανία, νότια της Βαρκελώνης. Επίσης βρίσκονται και στην Ελλάδα στα Ιόνια Νησιά, στην Κεφαλονιά και τη Ζάκυνθο.



Εικ. 1.6 : Κοκκόλιθος σε ασβεστίτη. (Πηγή : Geyssant, 2001)

Συγκεκριμένα το κοίτασμα **ασβεστολίθων στις Μηνιές της Κεφαλονιάς**, που εκμεταλλεύεται και επεξεργάζεται από το 1970 από την εταιρία IONIAN KALK A.E., αποτελεί άριστη πρώτη ύλη για πληρωτικά υλικά, καθώς αυτό χαρακτηρίζεται για τη μεγάλη του χημική καθαρότητα σε $\text{CaCO}_3 > 99 \%$, την υψηλή λευκότητα και το χαμηλό δείκτη κιτρινισμού, καθώς και για τη μικρή του σκληρότητα 2,5 κατά Mohs σε σχέση με τους κοινούς ασβεστόλιθους. Η δομή αυτή του ανθρακικού ασβεστίου χαρακτηρίζεται και **μικροκρυσταλλική**, επειδή δεν έχει ακόμα ολοκληρωθεί η ανακρυστάλλωση του ασβεστίτη.



Εικ. 1.7 : Κοίτασμα μαλακών ασβεστολίθων στην Κεφαλονιά.

(Πηγή : IONIAN KALK A.E.)

- **Σκληροί ασβεστόλιθοι.** Οι σκληροί ασβεστόλιθοι που εξορύσσονται και προορίζονται για πληρωτικό υλικό έχουν Μεσοζωική ηλικία, από το Τριαδικό μέχρι το Κρητιδικό. **Λευκοί συμπαγείς ασβεστόλιθοι** εξορύσσονται κοντά στην Περούτζια, της Ιταλίας. Υφαλώδεις ασβεστόλιθοι είναι ευρύτατα διαδεδομένοι σε όλη την Ευρώπη, όμως λίγοι από αυτούς είναι λευκοί και καθαροί.

- **Κοιτάσματα μαρμάρου.** Τα μάρμαρα διαφέρουν ανάλογα με το βαθμό μεταμόρφωσης και την αρχική σύσταση του ασβεστόλιθου. Έτσι μπορεί να ταξινομηθούν ανάλογα με το βαθμό ανακρυστάλλωσής τους και ανάλογα με το βαθμό μεταμόρφωσής τους. Ανάλογα με τη πίεση και τη θερμοκρασία υπάρχουν τέσσερις τύποι μαρμάρων : πολύ χαμηλής, χαμηλής, μέτριας και έντονης μεταμόρφωσης.

Το χρώμα, η σύσταση και το μέγεθος των κόκκων - εκτός από τις συνθήκες μεταμόρφωσης—καθώς και η φύση του αρχικού πετρώματος καθορίζουν τα χαρακτηριστικά των μαρμάρων. Λόγω της ανακρυστάλλωσης, ένας πολύ καθαρός ασβεστόλιθος με ποσοστό σε ανθρακικό ασβέστιο πάνω από 98 % μετατρέπεται σε ένα λευκό μάρμαρο, αποτελούμενο κατά 99 % από κρυστάλλους ασβεστίτη, οι οποίοι μπορεί να έχουν μέγεθος μερικών εκατοστών. Τα μάρμαρα έχουν πορώδες μικρότερο από αυτό των ασβεστόλιθων.

Εκτός του χαλαζία και των άλλων πυριτικών ορυκτών , αρκετά σουλφίδια και οξειδία δημιουργούνται ως συστατικά του μαρμάρου. Τα πιο συχνά ορυκτά από μεταμόρφωση είναι ο χαλαζίας, ο μοσχοβίτης, ο φλογοπίτης, ο ακτινόλιθος, ο τρεμολίτης, ο σερπεντίνης, ο γραφίτης, ο μαρκασίτης και ο χαλκοπυρίτης. Αν είναι παρόντα οξείδια του σιδήρου, τότε προσδίδουν στο μάρμαρο ένα κρεμ ή ροζ χρώμα, όπως αυτό που έχει το γνωστό μάρμαρο της Πορτογαλίας.

- **Υδροθερμικός (φλεβικός) ασβεστίτης.** Ο φλεβικός ασβεστίτης αποτίθεται από υδροθερμικά διαλύματα και συνδέεται με κοιτάσματα μικτών θειούχων βαρύτη και φθορίτη. Φλεβικός ασβεστίτης είναι δυνατό να δημιουργηθεί από την απόθεση ανθρακικού ασβεστίου σε προϋπάρχοντα ασβεστόλιθο. Η απόθεση γίνεται μέσα σε ρωγμές που προκύπτουν από τεκτονική καταπόνηση του ασβεστόλιθου. Κοιτάσματα αποτελούμενα υδροθερμικού ασβεστίτη είναι πολύ σπάνια. Γενικά απαντώνται ως φλέβες μέσα στο μητρικό πέτρωμα ή μπορεί να πληρούν καρστικές κοιλότητες.

Ο σχηματισμός της φλέβας πάντα περιέχει κρυστάλλους ασβεστίτη μήκους αρκετών εκατοστών που είναι συγκολλημένοι μεταξύ τους. Αυτοί οι κρύσταλλοι δημιουργήθηκαν από συνεχή συσσώρευση ανθρακικού ασβεστίου ο ένας πάνω στον άλλο, παρουσία οξειδίου του σιδήρου.

Στην Ευρώπη υπάρχουν λίγα υδροθερμικά κοιτάσματα ασβεστίτη και κανένα από αυτά δεν εξορύσσεται εδώ και καιρό. Μικρά λατομεία που βγάζουν υδροθερμικό ασβεστίτη βρίσκονται σήμερα στην βόρεια Κίνα, όπου καθαρός λευκός ασβεστίτης εξορύσσεται και επεξεργάζεται. Το υλικό διαχωρίζεται με χειροδιαλογή και όταν έχει κίτρινο χρώμα ή είναι σκουρόχρωμο λόγω οξειδίων του σιδήρου απορρίπτεται.

- **Καρμπονατίτες.** Εκτός από τα ιζηματογενή πετρώματα, την κιμωλία και τον ασβεστόλιθο, καθώς και το μεταμορφωμένο ισοδύναμο πέτρωμα, το μάρμαρο, υπάρχουν και μαγματικά ανθρακικά πετρώματα, οι λεγόμενοι καρμπονατίτες.

Οι καρμπονατίτες ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες, οι οποίες διαφέρουν από τη σύσταση τους σε δολομίτη. Εάν το ποσοστό σε ασβεστίτη είναι από 50 % έως 100 %, τότε το πέτρωμα αποκαλείται **sovite** (σοβίτης), ενώ αν ο δολομίτης επικρατεί, τότε αποκαλείται **rauhaugite**.

Και τα δύο πετρώματα εξορύσσονται τοπικά, για παράδειγμα, στο Τορόρο στην Ουγκάντα, όπου χρησιμοποιούνται κυρίως για να προμηθεύσουν με ανθρακικό ασβέστιο την παραγωγή ασβέστη και τσιμέντου. Οι καρμπονατίτες γενικώς είναι εκμεταλλεύσιμοι λόγω της περιεκτικότητάς τους σε φωσφορικά άλατα, σπάνιες γαίες και ενώσεις του τιτανίου. Στη Φιλανδία, περίπου 20 km βόρεια από την πόλη Κιουορίο, ένα μεγάλο κοιτάσμα καρμπονατιτών υφίστανται εκμετάλλευση για να δώσει τελικά με επίπλευση απατίτη. Ασβεστίτης και φλογοπίτης αποτελούν τα παραπροϊόντα της επίπλευσης. (Geyssant, 2001)

1.7 Βιομηχανικά εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα ασβεστόλιθων

Τα πετρώματα ανθρακικού ασβεστίου είναι ευρέως διαδεδομένα ανά την υφήλιο. Όμως δεν είναι όλα εκμεταλλεύσιμα πληρωτικά υλικά, καθώς οι προδιαγραφές που απαιτούνται για τη χρήση τους ως πληρωτικό υλικό είναι υψηλές. Υπάρχουν επομένως κάποια συγκεκριμένα κριτήρια τα οποία αν πληρούν τα πετρώματα αυτά, όταν προορίζονται για πληρωτικά υλικά.

Κριτήρια επιλογής για κοιτάσματα ανθρακικού ασβεστίου για χρήση ως πληρωτικά υλικά.

Το πρώτο κριτήριο είναι η **καθαρότητα**. Το ποσοστό ενός πετρώματος σε ανθρακικό ασβέστιο πρέπει να είναι τουλάχιστον 98,5 %, δηλαδή η περιεκτικότητα των αδιάλυτων ουσιών σε υδροχλωρικό οξύ να μην ξεπερνά το 1,5 %. Μόνο ένα κοίτασμα μαρμάρου μπορεί να αποτελεί εξαίρεση : όταν η μεταμόρφωση έχει μετατρέψει τις αρχικές προσμείξεις σε ορυκτά, με αρκετά μεγάλο μέγεθος κόκκου, ώστε να απομακρύνονται εύκολα με τη διεργασία της επίπλευσης.

Η **φωτεινότητα** του πετρώματος αποτελεί επίσης ένα σημαντικό κριτήριο, παρόλο που η υψηλή περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο δεν ταυτίζεται απαραίτητα και με υψηλό ποσοστό φωτεινότητας. Ακόμα και η ύπαρξη μικρών ποσοστών σε καφέ ή μαύρα οργανικά υλικά ή προσμείξεις σουλφιδίων ή οξειδίων σιδήρου (μερικών ppm) μπορούν να επηρεάσουν τη φωτεινότητα του τελικού προϊόντος.

Τελευταία αλλά εξίσου σημαντική είναι και η περιεκτικότητα του ανθρακικού ασβεστίου σε **δολομίτη, αργιλικά και πυριτικά ορυκτά**, η οποία δεν πρέπει να ξεπερνά το 0,2 %, καθώς τα ορυκτά αυτά λόγω της μεγαλύτερης τους σκληρότητας, μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα παραγωγής αλλά και να επηρεάσουν αισθητά το λευκό χρώμα που απαιτείται. Επίσης ιδιαίτερο χαρακτηριστικό για ανώτερη ποιότητα CaCO_3 είναι η απουσία **βαρέων μετάλλων**, τα οποία είναι επιβλαβή και απαγορευτικά για τον άνθρωπο. (Geyssant,2001)

-ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2-

«Από το πέτρωμα στο τελικό προϊόν»

2.1 Εξόρυξη-εκμετάλλευση ανθρακικού ασβεστίου

Πριν γίνει εξόρυξη οποιουδήποτε κοιτάσματος, θα πρέπει πρώτα το κοίτασμα να εξερευνηθεί εκτενώς. Στο τέλος της έρευνας πρέπει να έχουν συγκεντρωθεί οι παρακάτω πληροφορίες :

- Το απόθεμα του κοιτάσματος
- Η ομοιογένεια του κοιτάσματος
- Το πάχος και η σύσταση των άγονων υλικών
- Η γεωγραφική έκταση και η κλίση του κοιτάσματος
- Εμπορική εκμετάλλευση του κοιτάσματος
- Πτυχώσεις στο κοίτασμα
- Ποια και πόσα ανεπιθύμητα ορυκτά υπάρχουν
- Επίπεδο των υπόγειων υδάτων
- Πιθανά κανάλια νερού
- Πιθανός χώρος απόρριψης στείρων και εκτιμώμενος όγκος των στείρων

Τα αποτελέσματα της έρευνας επιτρέπουν μια αρχική εκτίμηση για την επένδυση που θα χρειαστεί να γίνει για την εξόρυξη και τις μεταγενέστερες διεργασίες. Για το αν θα κριθεί το κοίτασμα οικονομικά εκμεταλλεύσιμο αυτό εξαρτάται από το κόστος της επένδυσης και από το κόστος σχεδίασης του προϊόντος. Εάν τελικά το κοίτασμα είναι οικονομικά εκμεταλλεύσιμο, τότε τα αποτελέσματα της έρευνας που προηγήθηκε χρησιμοποιούνται για να φτιαχτεί ένα σχέδιο εξόρυξης όπως το παρακάτω :

- Μεταφορά των υπερκείμενων στείρων υλικών
- Άνοιγμα του ορυχείου
- Ανάπτυξη επιπέδων και ράμπων
- Ακολουθία διαφορετικών τύπων πετρωμάτων κατά το στάδιο της εξόρυξης

- Εκτίμηση των συλλεκτικών κριτηρίων
- Απαιτήσεις για την επεξεργασία του ορυκτού
- Απομάκρυνση των στείρων υλικών
- Αποκατάσταση του εξορυγμένου περιοχής

2.1.1 Κρητίδα.

Η κρητίδα βρίσκεται σε βάθη μέχρι 80 μέτρα και λόγω της χαλαρής της δομής και αντοχής, μπορεί να εξορυχτεί χρησιμοποιώντας μόνο μηχανοκίνητους εκσκαφείς. Αυτό ελαττώνει το κόστος εξόρυξης, καθώς δεν απαιτούνται δαπάνες διάτρησης και γόμωσης των εκρηκτικών. Το κυριότερο στην εξόρυξη της κρητίδας είναι να αποφέρει πρώτη ύλη αφήνοντας το ορυχείο καθαρό από στείρα. Για να αναπτυχθεί ένα ορυχείο κρητίδας πρέπει πρώτα να απομακρυνθούν τα επιφανειακά στείρα, ώστε να δημιουργηθεί μια ελεύθερη επιφάνεια για περαιτέρω εξόρυξη. Αυτό πρέπει να γίνει προσεκτικά, γιατί διαφορετικά επιφανειακά νερά και άλλα ξένα στοιχεία μπορεί να εισχωρήσουν στο κοίτασμα προς εκμετάλλευση.

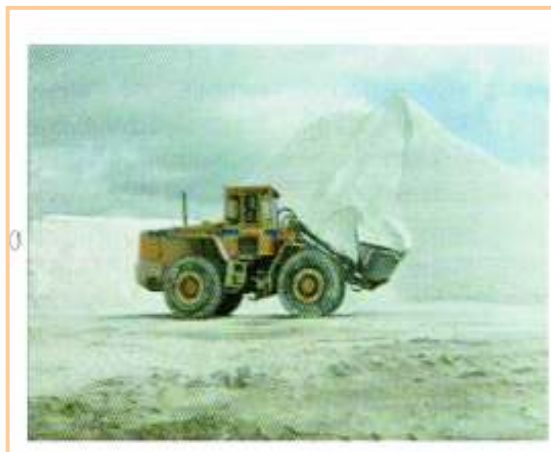


Εικ. 2.1 : Ανατίναξη σε λατομείο ασβεστόλιθου. (Πηγή: Huwald, 2001)

2.1.2 Ασβεστόλιθος-μάρμαρο

Τόσο οι ασβεστόλιθοι όσο και τα μάρμαρα εξορύσσονται συνήθως επιφανειακά διότι η υπόγεια εκμετάλλευση δεν συμφέρει οικονομικά. Μόνο αν οι γεωλογικές συνθήκες ή περιβαλλοντικοί περιορισμοί το απαιτούν, ή τα υπερκείμενα είναι δύσκολο να απομακρυνθούν, τότε θα πρέπει να ελεγχθεί οικονομικά για το αν συμφέρει ή όχι η υπόγεια εκμετάλλευση.

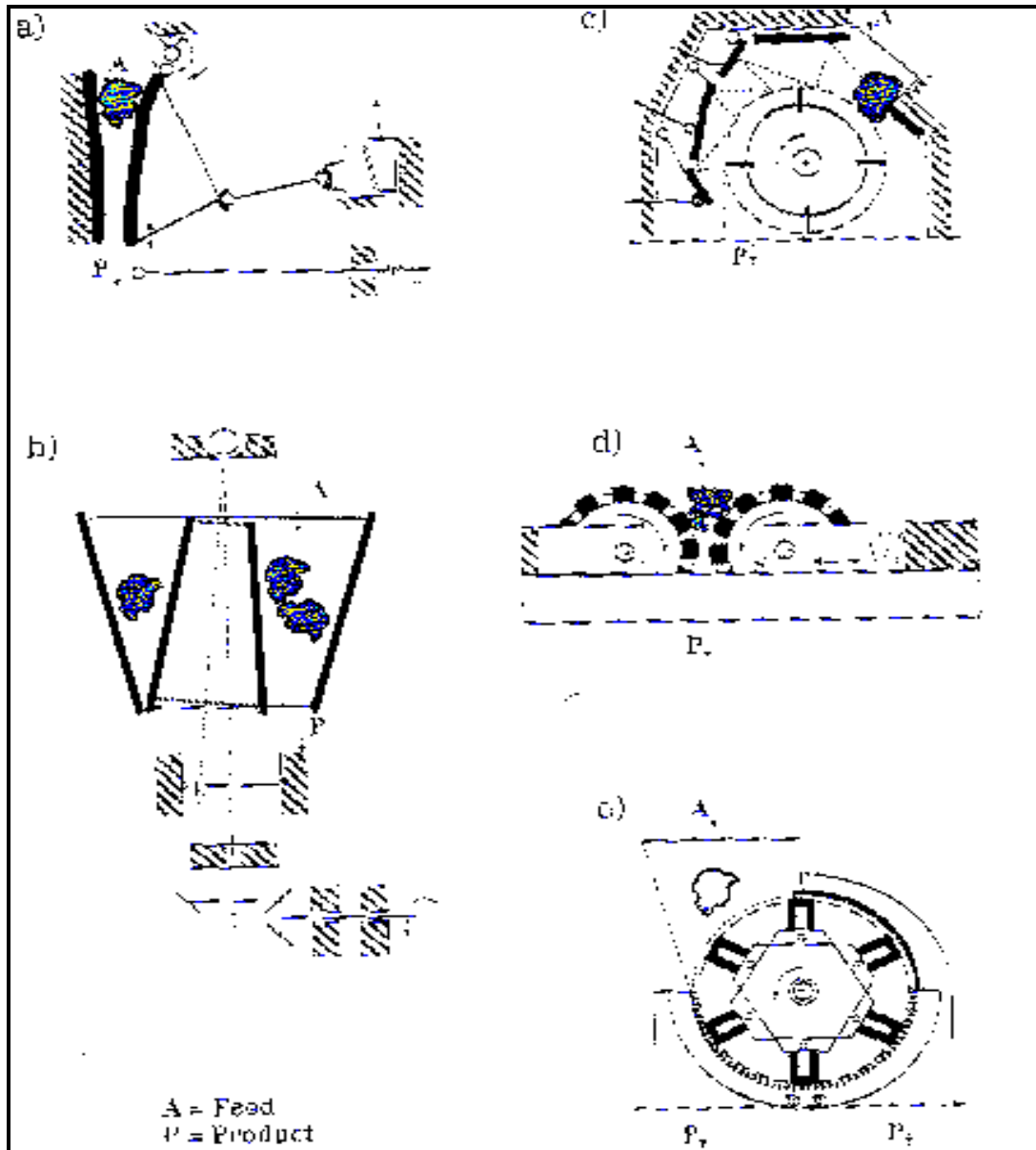
Στις επιφανειακές εκμεταλλεύσεις, τα υπερκείμενα που συνήθως είναι αργιλικό έδαφος με πάχος μερικών μέτρων αρχικά αφαιρούνται. Αργότερα μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την αποκατάσταση. Το κοίτασμα εξορύσσεται σε επίπεδα, τα οποία μπορεί να έχουν ύψος 10 μέτρα ή και παραπάνω. Το ύψος αυτό εξαρτάται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά κάθε κοιτάσματος. Η εξόρυξη γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε τα στείρα και το ανθρακικό ασβέστιο να εξορύσσονται χωριστά. Πρέπει να σχεδιαστεί προσεκτικά το πρόγραμμα διάτρησης και ανατίναξης ανάλογα με το μέγεθος του πετρώματος προς ανατίναξη. Μετά την ανατίναξη τα θραύσματα πρέπει να έχουν τέτοιο μέγεθος που να εξασφαλίζουν οικονομική φόρτωση και μεταφορά προς το εργοστάσιο επεξεργασίας.



Εικ. 2.2 : Φορτωτής σε λατομείο. (Πηγή : Huwald, 2001)

Μετά την εξόρυξη το πέτρωμα οδηγείται προς το εργοστάσιο επεξεργασίας όπου θα ακολουθήσει η περαιτέρω επεξεργασία του πετρώματος. (Huwald, 2001)

Προκειμένου να δημιουργηθεί ένα καθαρό μέτωπο εξόρυξης και σταθερά επίπεδα πρέπει τα διατρήματα να έχουν κλίση μέχρι 20° . Αυτό επιτρέπει ένα αρκετά καλό μέγεθος θραυσμένου πετρώματος. Η απόσταση, η διάταξη τους, η διάμετρος των διατρημάτων και η επιλογή των εκρηκτικών υλών καθορίζεται από τα χαρακτηριστικά του πετρώματος.



Εικ.2.3 : Διάφοροι τύποι σπαστήρων, πρωτογενούς και δευτερογενούς θραύσης.
a) Σιαγωνωτός σπαστήρας, b) Κωνικός σπαστήρας, c) Κρουστικός σπαστήρας,
d) Περιστροφικός σπαστήρας, e) Σπαστήρας με σφυριά. (Πηγή : Huwald, 2001)

2.2 Επεξεργασία ανθρακικού ασβεστίου

Η καθαρότητα του ανθρακικού ασβεστίου καθορίζει και την επεξεργασία του. Η ιδανική περίπτωση είναι όταν το πέτρωμα είναι καθαρό, όπως τα κοιτάσματα της Κεφαλονιάς που έχουν περιεκτικότητα σε CaCO_3 παραπάνω από 99,8 %. Τότε η επεξεργασία γίνεται εν ξηρώ. Η επεξεργασία τότε περιλαμβάνει :

- **Πρώτη θραύση** με σφυροτριβείς σπαστήρες ή σφυροθραυστήρες με σχάρα. Σκοπός της θραύσης αυτής είναι η ελάττωση του μεγέθους του εξορυσσόμενου υλικού που πολλές φορές περιέχει όγκους μεγέθους από 30 cm έως 40 cm. Το μέγεθος τεμαχίων που εξέρχονται από την πρώτη θραύση είναι από 1mm-10mm.
- **Ξήρανση**, η οποία πραγματοποιείται περιστρεφόμενο και παλινδρομικό κυλινδρικό ξηραντήριο μήκους από 6-10m με διάμετρο εσωτερικού τύμπανου 1,8m και εξωτερικού 2,1m και σε θερμοκρασία που δεν ξεπερνά τους 150 °C. Είναι σημαντικό να επιτυγχάνεται ξήρανση τουλάχιστον ως 99,6-99,7%.
- **Άλεση και λειοτρίβηση**. Χρησιμοποιούνται συνήθως για το μεν **μάρμαρο** σφαιρόμυλοι που στηρίζονται στην αρχή της λειοτρίβισης του υλικού δια πτώσεως και κυλίσεως των μέσων (σφαιριδίων) λειοτρίβισης που περιέχουν. Το μέσο λειοτρίβισης είναι μεταλλικοί κόλουροι κώνοι. Σήμερα χρησιμοποιούνται ενίοτε και λειαντικά κεραμικά σφαιρίδια, για εξαιρετικά διαβρωτικά ορυκτά, τα οποία πλεονεκτούν έναντι των μεταλλικών εφόσον δεν φθείρονται και διατηρούν το λευκό τους χρώμα. Το τροφοδοτούμενο υλικό για τον σφαιρόμυλο δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 6-8 mm ανάλογα με την τάση για λειοτρίβιση του CaCO_3 . Με αυτό τον τρόπο ο σφαιρόμυλος επιτυγχάνει το μέγιστο της λειοτριβικής του ικανότητας, αποδίδοντας εξαιρετική λεπτότητα στο παραγόμενο προϊόν.

Για τους **μικροκρυσταλλικούς ασβεστόλιθους** χρησιμοποιούνται πολύστροφοι μύλοι (pin mills) με πυροφόρους δίσκους αντίθετης στρέψεως. Η λειοτρίβιση εδώ λαμβάνει χώρα δια της κρούσης του υλικού με τους πύρους

(μεταλλικά σώματα), είτε με μεταξύ των κόκκων του υπό θραύση υλικού (αυτογενής άλεση).

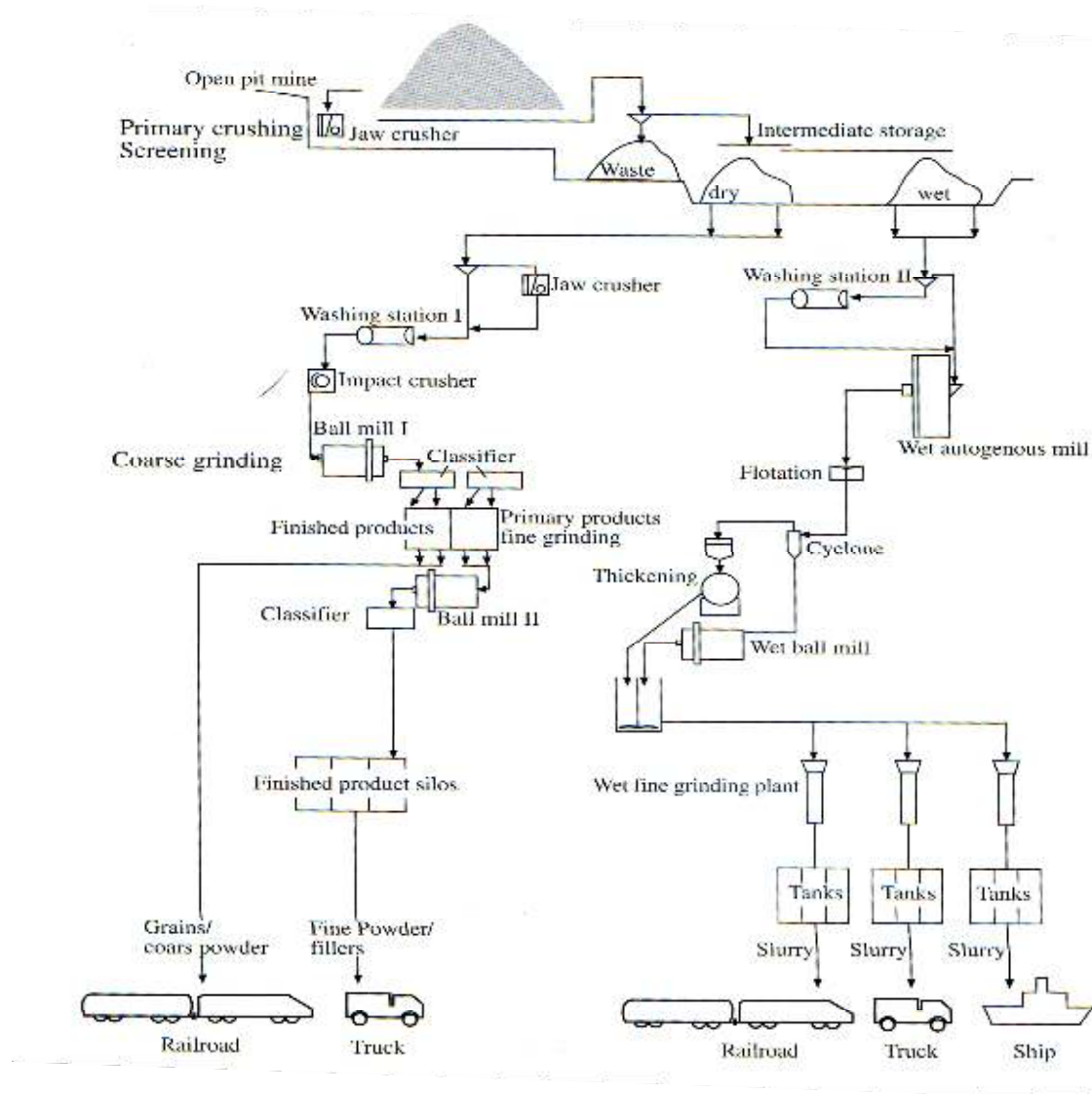


Εικ. 2.4 : Φιλτρόπανα που χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό του CaCO_3 .
(Πηγή : IONIAN KALK A.E.)

- **Διαχωρισμός.** Ο διαχωρισμός γίνεται φυγοκεντρικά μέσω ροής αέρα. Χονδροί κόκκοι παρασύρονται από τον αέρα στην περιφέρεια όπου συλλέγονται και πνευματικά απομακρύνονται και οδηγούνται σε δευτερεύουσα, τριτεύουσα και διαρκώς ανακυκλωμένη άλεση. Τα τελικά προϊόντα μπορεί να έχουν μεγέθη κόκκων , π.χ. από 0-4 μm , 0-8 μm , 0-15 μm , 0-25 μm κ.λπ. Οι λευκοί κόκκοι δηλαδή το ζητούμενο προϊόν κατακρατείται στο μέσον του διαχωριστή, όπου αναρροφάται από το προσαρτώμενο στο διαχωριστή φίλτρο. Έτσι προϊόν και αέρας φτάνουν στο φίλτρο όπου διηθείται ο αέρας από τα φιλτρόπανα (Εικ. 2.6) και ο αέρας εξέρχεται καθαρός στο περιβάλλον, ενώ το υλικό αποθηκεύεται στο σιλό ετοιμών προϊόντων.
- Εφόσον διαχωριστούν τα προϊόντα οδηγούνται σε σιλό και στη συνέχεια συσκευάζονται.

Πάντοτε η πρωτογενής λειοτρίβιση είναι η αποδοτικότερη άλεση του ανθρακικού ασβεστίου όταν πρόκειται για κοκκομετρίες κάτω από 1 mm. Η πράξη έχει αποδείξει ότι με τους πολύστροφους μύλους συμφέρει να πραγματοποιείται μόνο πρωτογενής άλεση. Τέτοιου είδους μύλοι δύναται να παράγουν προϊόν μέχρι 99,9% μικρότερο των 100μm. Αν απαιτούνται λεπτότερα προϊόντα, τότε πρέπει να του προσαρτηθεί αεροδιαχωριστής. Τότε ανάλογα με την ρύθμιση του αεροδιαχωριστή λαμβάνουμε προϊόντα 100% μικρότερα των 40μm, των 32μm, των 25μm ως και 13μm. Το απόρριμμα των διαχωριστών ως χονδρόκοκκο δύναται να διατεθεί στην αγορά για άκρως ειδικές χρήσεις ή να οδηγηθεί ως πρώτη ύλη στον σφαιρόμυλο. Η αρχή λειτουργίας του σφαιρόμυλου στηρίζεται τόσο στην πρωτογενή άλεση και τροφοδοσία νέου υλικού όσο και στη δευτερογενή και τριτογενή άλεση και ούτω καθεξής, με την διαρκή τροφοδοσία των απορριμμάτων των διαχωριστών. Κατά τη διάρκεια της παραγωγής ανθρακικού ασβεστίου με σφαιρόμυλο δημιουργούνται ηλεκτροστατικά φορτία, που σχηματίζουν μανδύα γύρω από τα σώματα τριβής, με αποτέλεσμα την μείωση αλεστικότητας και αποδοτικότητας του μύλου. Αυτό αντιμετωπίζεται με την προσθήκη ειδικού διαβρέκτη που καταστέλλει τη δημιουργία τέτοιων φορτίων.

Η επεξεργασία του ανθρακικού ασβεστίου γίνεται σε κλειστά κυκλώματα. Χρησιμοποιείται μόνο ηλεκτρικό ρεύμα για την επεξεργασία και φυσικό αέριο για την ξήρανση. Η επεξεργασία εν ξηρώ είναι πιο οικονομική εφόσον δεν επιφέρει μεγάλο κόστος ξήρανσης έναντι της υγρής επεξεργασίας. Η επεξεργασία εν ξηρώ πρέπει να προτιμάται εφόσον βέβαια το επιτρέπει και το ίδιο το κοίτασμα, δηλαδή να είναι χημικά καθαρό.



Εικ. 2.5 :Τυπικό διάγραμμα ροής παραγωγής ανθρακικού ασβεστίου.

(Πηγή : Huwald, 2001)

Σε περίπτωση που υπάρχουν ξένες προσμείξεις στο κοίτασμα τότε η επεξεργασία γίνεται σε υγρό περιβάλλον και τα στάδια δεν διαφέρουν πολύ με αυτά της ξηρής επεξεργασίας. Οι προσμείξεις αφαιρούνται κατά στάδια, μέσω έκπλυσης του υλικού μετά την πρωτογενή και δευτερογενή θραύση, με επίπλευση και με μαγνητικό ή ηλεκτροστατικό διαχωρισμό μετά το στάδιο της θραύσης ή της άλεσης. Πραγματοποιείται επίσης και οπτικός διαχωρισμός. Εφόσον ολοκληρωθεί η διεργασία διαχωρισμού τα στείρα απομακρύνονται και το γαλάκτωμα ανθρακικού ασβεστίου οδηγείται για πάχυνση και ξήρανση. Ανάλογα με τα πρόσμεικτα ορυκτά επιλέγεται και η κατάλληλη μέθοδος διαχωρισμού. Τα συνήθη ορυκτά μπορεί να

είναι πυριτικά ορυκτά, οξείδια σιδήρου και ψευδαργύρου, γραφίτης και άλλα, ανάλογα με το κοίτασμα και τα περιβάλλοντα πετρώματα.



Εικ. 2.6 : Άποψη εργοστασίου επεξεργασίας ανθρακικού ασβεστίου.

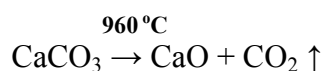
(Πηγή : IONIAN KALK A.E.)

2.3 Παραγωγή χημικά καταβυθισμένου ανθρακικού ασβεστίου (PCC)

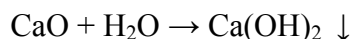
Το χημικά καταβυθισμένο ανθρακικό ασβέστιο (Precipitated Calcium Carbonate) αποτελεί ένα πληρωτικό υλικό ανθρακικού ασβεστίου νέας γενιάς. Χαρακτηρίζεται για το πολύ χαμηλό μέγεθος κόκκων π.χ. $D_{50} = 0,4 \mu\text{m}$ και $D_{98} = 2 \mu\text{m}$, για το υψηλό κόστος παραγωγής του και για τις εξειδικευμένες του εφαρμογές στη βιομηχανία χαρτιού και χαρτονιού.

Παραγωγή PCC

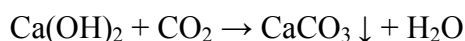
Αρχικά επιλέγεται πρώτη ύλη, που η περιεκτικότητα σε CaCO_3 μπορεί να φθάνει και το 85 %. Το υλικό περνάει από πρωτογενή θραύση, το μέγεθος τεμαχίων είναι περίπου 20 cm και οδηγείται σε κλίβανο, όπου σε θερμοκρασία 960 °C απομακρύνονται όλα τα οργανικά υπολείμματα και τα οξείδια του σιδήρου. Αυτό που προκύπτει είναι το οξείδιο του ασβεστίου (CaO). Η χημική αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η :



Στη συνέχεια το CaO , τοποθετείται σε δεξαμενές νερού όπου στον πυθμένα τους σχηματίζεται και κατακάθεται το Ca(OH)_2 , σύμφωνα με την αντίδραση :



Στο στάδιο αυτό όλα τα πυριτικά υπολείμματα παραμένουν ως ιζήματα και μπορούν α απομακρυνθούν με κοσκίνηση. Στο επόμενο στάδιο, εφόσον το Ca(OH)_2 έχει κοσκινιστεί, τοποθετείται σε δεξαμενή με παροχή CO_2 ατμοσφαιρικού αέρα, και σχηματίζεται το χημικά καταβυθισμένο ανθρακικό ασβέστιο (PCC) και νερό. Όλα τα παραπάνω περιγράφονται με τη χημική αντίδραση :



Σε αυτό το στάδιο το ανθρακικό ασβέστιο κατακάθεται στον πυθμένα ως ίζημα, ενώ όλες οι ανεπιθύμητες ουσίες που τυχόν υπάρχουν βρίσκονται ήδη διαλυμένες στο νερό. Το ανθρακικό ασβέστιο οδηγείται σε λεκάνες συμπύκνωσης και το τελικό προϊόν το οποίο κατευθύνεται κυρίως στη βιομηχανία χαρτιού δεν χρειάζεται ξήρανση αφού είναι πολφός ανθρακικού ασβεστίου (slurry).

Οι παράμετροι που επηρεάζουν το τελευταίο στάδιο παραγωγής είναι η πίεση παροχής του CO_2 , η θερμοκρασία, η άλεση της πρώτης ύλης καθώς και η προσθήκη χημικών ουσιών, π.χ. για επιτάχυνση των αντιδράσεων. Οι παράμετροι αυτοί καθορίζουν το μέγεθος των κόκκων, το βαθμό κρυστάλλωσης και το μέγεθος των κρυστάλλων.

Με αυτή τη μέθοδο παράγεται ανθρακικό ασβέστιο με καθαρότητα 100 %, όμως ως μέθοδος παραγωγής έχει υψηλό κόστος και γι' αυτό απαιτείται να υπάρχει μεγάλη ζήτηση.

2.3 Χρήσεις και εφαρμογές ανθρακικού ασβεστίου

Η χρήση του ανθρακικού ασβεστίου ως πληρωτικό υλικό σήμερα είναι ευρεία. Χρησιμοποιείται κυρίως στη χημική και σύνθετη βιομηχανία. Οι κύριες εφαρμογές του ανθρακικού ασβεστίου είναι στη βιομηχανία χαρτιού, στη βιομηχανία πλαστικών και στη βιομηχανία χρωμάτων. Επίσης χρησιμοποιείται στη γεωργία και υαλουργία.

2.3.1 Βιομηχανία χαρτιού

Τα τελευταία 20 χρόνια, η χρήση του ανθρακικού ασβεστίου στην βιομηχανία χαρτιού έχει φτάσει τα επίπεδα χρήσης του καολίνη. Σήμερα πάνω από 10 εκ. τόνοι ανθρακικού ασβεστίου χρησιμοποιούνται ετησίως για την παραγωγή χαρτιού. Το CaCO_3 χρησιμοποιείται τόσο στην γέμιση της χαρτομάζας, όσο και στη επάλειψη του χάρτου. (illustration ή matt επιφάνεια).

Η χρήση του ανθρακικού ασβεστίου οδήγησε τη βιομηχανία χαρτιού να μετατρέψει την τεχνολογία παραγωγής του από όξινη σε βασική. Η βασική μέθοδος παραγωγής χαρτιού είναι μια διεργασία κατά την οποία το pH κυμαίνεται από 6,5 έως 7,5 λόγω του ανθρακικού ασβεστίου. Με την όξινη μέθοδο το pH κυμαίνεται από 3 έως 6 με τη χρήση καολίνη. Το ανθρακικό ασβέστιο προσφέρει στο χαρτί καλύτερα οπτικά χαρακτηριστικά από οποιοδήποτε άλλο πληρωτικό υλικό, το πληρώνει καλύτερα και το κάνει πιο λείο. Παράλληλα η βασική παραγωγή χαρτιού με το ανθρακικό ασβέστιο είναι πιο οικονομική καθώς απαιτεί μικρότερα ποσά ενέργειας.

2.3.2 Βιομηχανία πλαστικών

Το ανθρακικό ασβέστιο, με ή χωρίς επικάλυψη με στεαρικό οξύ είτε όχι, είναι το κυριότερο πληρωτικό υλικό στη βιομηχανία πλαστικών. Χρησιμοποιούνται ετησίως πάνω από 3,5 εκ. τόνους στα θερμοπλαστικά και πλαστικά. Για τα ελαστομερή η κατανάλωση φτάνει περίπου τους 2,5 εκ. τόνους.

Το ανθρακικό ασβέστιο χρησιμοποιείται κυρίως για τους παρακάτω λόγους :

- Μείωση κόστους.
- Απόκτηση σκληρότητας του τελικού προϊόντος.
- Με την κατάλληλη κοκκομετρία πληρωτικού υλικού, επιτυγχάνεται ελαστικότητα.
- Έχει υψηλή χημική καθαρότητα, που επιτρέπει μεγάλη διάρκεια ζωής στα πλαστικά.
- Έχει υψηλή λευκότητα και χαμηλό δείκτη διάθλασης, έτσι ώστε το ανθρακικό ασβέστιο να επιτρέπει την μείωση ακριβών πιγμέντων όπως διοξείδιο του τιτανίου.
- Έχει χαμηλή τραχύτητα, που δεν φθείρει τα μηχανήματα παραγωγής.
- Έχει χαμηλή ξυστικότητα (abrasion).
- Επίσης το ανθρακικό ασβέστιο είναι μη τοξικό, άχρωμο και άγευστο, όπως πρέπει να είναι βάση νόμου, προκειμένου το πλαστικό που θα παραχθεί να χρησιμοποιηθεί στις συσκευασίες τροφίμων.

2.3.3 Βιομηχανία χρωμάτων

Το ανθρακικό ασβέστιο είναι το πιο σημαντικό πληρωτικό και διασταλτικό υλικό για τα χρώματα, αφού σε σύγκριση με όλα τα άλλα είναι το μόνο που ικανοποιεί όλες τις απαιτήσεις που θέτει η βιομηχανία χρωμάτων. Το ανθρακικό ασβέστιο είναι μη τοξικό και ανθεκτικό στις καιρικές συνθήκες. Έχει υψηλή λευκότητα και χαμηλή πυκνότητα, μικρή αντίδραση με τα πιγμέντα, τα συνδετικά υλικά και άλλα συστατικά των χρωμάτων, χαμηλή περιεκτικότητα σε ηλεκτρολύτες και απορρόφηση ελαίου.

Έχει αντιοξειδωτικό χαρακτήρα λόγω του αλκαλικού του pH ενώ η χαμηλή σκληρότητα του αποτρέπει την φθορά των εξοπλισμών. Όμως η πιο σημαντική από όλες τις ιδιότητες είναι το ότι το ανθρακικό ασβέστιο ως διασταλτικό υλικό μπορεί να είναι διαθέσιμο σε οποιοδήποτε επιθυμητό μέγεθος κόκκων. Καθορίζει άμεσα την διασπορά του, τη γυαλάδα (gloss) και την ικανότητα κάλυψης.

Το ανθρακικό ασβέστιο, πέρα από την ιδιότητα του ως πληρωτικό υλικό, μπορεί να προσφέρει στα χρώματα και ιδιότητες ως λευκό πιγμέντο (χρωστικό υλικό) και να μειώσει αισθητά την προσθήκη διοξειδίου του τιτανίου, μειώνοντας κατά πολύ το κόστος παραγωγής χρωμάτων.

2.3.4 Άλλες χρήσεις

Υπάρχουν πάρα πολλά πεδία εφαρμογών του ανθρακικού ασβεστίου.

- Η λευκότητα δεν είναι σημαντική όταν το ανθρακικό ασβέστιο χρησιμοποιείται για την παραγωγή ύαλου ή κεραμικών, όπως ενδιαφέρει η καθαρότητα.
- Χρησιμοποιείται στη χημική βιομηχανία ως πρώτη ύλη για αντιδραστήρια.
- Χρησιμοποιείται στη γεωργία, στη βιομηχανία λιπασμάτων και στη βιομηχανία καλλυντικών και φαρμάκων.
- Έχει χρησιμοποιηθεί στην περιβαλλοντική ως φίλτρο νερού καθώς και για την εξυγίανση μολυσμένων όξινων εδαφών.
- Τέλος χρησιμοποιείται και στη βιομηχανία τροφίμων και συγκεκριμένα στη βιομηχανία αλεύρου ως έκδοχο (συμπλήρωμα) ασβεστίου.

-ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3-

«Το ανθρακικό ασβέστιο στη βιομηχανία χρωμάτων»

3.1 Βασικές πληροφορίες για τα πληρωτικά υλικά

Με τον όρο «**πληρωτικά υλικά**» ορίζονται τα σχετικά αδρανή υλικά που προστίθενται κατά την παραγωγή ενός προϊόντος (π.χ. χρώματα, πλαστικά κ.ά.), εξυπηρετώντας κάποιον λειτουργικό ρόλο, ο οποίος μπορεί να αφορά στη μείωση του κόστους του τελικού προϊόντος ή και στη βελτίωση της ποιότητας του.

Ανάλογα με το ρόλο που εξυπηρετεί η χρήση τους, τα πληρωτικά υλικά διακρίνονται σε δύο κατηγορίες :

- **Πληρωτικά υλικά (fillers)** : χαρακτηρίζονται τα πληρωτικά υλικά που προστίθενται σε ένα προϊόν με σκοπό να αυξήσουν το συνολικό όγκο του προϊόντος και να μειώσουν το κόστος παραγωγής τους.
- **Διασταλτικά υλικά (extenders)** : περιλαμβάνονται τα πληρωτικά υλικά που συνεισφέρουν στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος, στο οποίο χρησιμοποιούνται βελτιώνοντας την ποιότητα του.

Η σύγχρονη τάση στην παραγωγή και εμπορία πληρωτικών υλικών είναι η προώθηση των **διασταλτικών πληρωτικών υλικών**. Για το λόγο αυτό τα εξορυσσόμενα πετρώματα υφίστανται την απαραίτητη επεξεργασία, ώστε το διακινούμενο στην αγορά υλικό να προσδίδει χρήσιμες ιδιότητες στο προϊόν, με συνεπακόλουθη αύξηση της τιμής πώλησης του, συχνά πολλαπλάσια της τιμής του ακατέργαστου υλικού.

Τα βιομηχανικά ορυκτά δεν αποτελούν τα μοναδικά υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν πληρωτικά. Έτσι προκύπτει ένας δεύτερος τρόπος κατάταξης των πληρωτικών, σύμφωνα με τον τρόπο προέλευσης τους, ο οποίος περιλαμβάνει τις ακόλουθες κατηγορίες :

A) Τα φυσικά πληρωτικά που μπορεί να είναι :

- **Βιομηχανικά ορυκτά.** Τα σπουδαιότερα ορυκτά, με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους και τις σημαντικότερες χρήσεις τους, δίνονται στον πίνακα 3.1.
- **Οργανικά,** όπως ο φελλός, διάφορα είδη ξύλου κ.ά.

B) Τα συνθετικά πληρωτικά

Τα συνθετικά πληρωτικά που παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη κατανάλωση είναι τα χημικά καταβυθισμένα ανθρακικά και πυριτικά άλατα, το τσιμέντο, το fiberglass, το carbon black, το blanc fix, κ.ά.

Τα πληρωτικά υλικά συναντώνται σε πολλές εφαρμογές, οι σημαντικότερες από τις οποίες είναι :

- Βιομηχανία χρωμάτων
- Βιομηχανία πλαστικών
- Φαρμακευτική βιομηχανία
- Βιομηχανία συγκολλητικών υλικών
- Κλάδος κατασκευής οδοστρωμάτων και δομικών υλικών
- Βιομηχανία ελαστικών
- Συλλιπάσματα
- Βιομηχανία κεραμικών

Στη βιομηχανική αγορά, η μεγαλύτερη και γνωστότερη ομάδα πληρωτικών υλικών είναι τα ανθρακικά ορυκτά. Είναι τα υλικά εκείνα, τα οποία περιέχουν ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) ως το βασικό συστατικό της χημικής τους σύστασης. Τα ανθρακικά ορυκτά είναι πολύ διαδεδομένα και αποτελούν το 15% περίπου του ιζηματογενούς στερεού φλοιού της γης.

Τα ανθρακικά πληρωτικά είναι τα ακόλουθα, ανάλογα με την προέλευση, τη δομή του κρυστάλλου και τη σύστασή τους :

- Δολομίτης
- Ασβεστόλιθος
- Μαρμαρόσκονη
- Χημικά καταβυθισμένο ανθρακικό ασβέστιο

- Χημικά επικαλυμμένο ανθρακικό ασβέστιο
- Διάφορα έτοιμα πληρωτικά προϊόντα, τα οποία είναι αποτέλεσμα περαιτέρω επεξεργασίας και ανάμιξης, ενώ περιέχουν κάποιο ή κάποια από τα προηγούμενα υλικά σε σημαντική αναλογία.

Ορυκτό	Χρήσεις	Χαρακτηριστικά
Αμιάντος	Πλακίδια δαπέδου, Πλαστικά, αμιαντοτσιμέντο, Ελαστικά και μονωτικά υλικά	Μοναδική ινώδης υφή Επιτυγχάνει ενισχυτικά αποτελέσματα Προβλήματα υγείας
Βαρύτης	Χρώματα, ελαστικά	Μεγάλο ειδικό βάρος
Γύψος	Χρώματα, χαρτί	Χαμηλό κόστος, μικρή χρήση
Γη διατόμων	Χρώματα, χαρτί, πλαστικά	Μοναδική δομή
Καολίνης	Χρώματα, χαρτί, συγκολλητικά υλικά, πλαστικά, ελαστικά	Χαμηλό κόστος, μεγάλη λευκότητα, μεγάλη απορροφητικότητα
Ανθρακικά ορυκτά	Σχεδόν για όλες τις χρήσεις	Χαμηλό κόστος, διαλυτό σε οξέα, πολύ μεγάλη κατανάλωση
Μαρμαρυγίας	Χρώματα, ελαστικά	Φυλλοειδής δομή, καλές ηλεκτρικές ιδιότητες
Μπεντονίτης	Εντομοκτόνα	Μικρή χρήση
Πυριτικά	Βιτουμενιούχες συνθέσεις, χρώματα, πλαστικά	Υψηλή σκληρότητα, χημική αδράνεια
Τάλκης	Χρώματα, ελαστικά, χαρτί, φαρμακευτικά	Φυλλοειδής δομή, μεγάλη κατανάλωση
Περλίτης	Χρώματα, πλαστικά	Μικρή χρήση

Πίνακας 3.1 : Πίνακας με τα κυριότερα πληρωτικά υλικά. (Πηγή : Καλιαμπάκος, 2004)

Τα ανθρακικά πληρωτικά εμφανίζουν πλεονεκτήματα έναντι των ανταγωνιστικών υλικών. Ξεχωρίζοντας τα σημαντικότερα από τα πλεονεκτήματα τους, θα μπορούσαν να αναφερθούν: (Καλιαμπάκος, 2004)

- Σχετικά χαμηλό κόστος
- Ύπαρξη πολλών και μεγάλων κοιτασμάτων
- Υψηλή λευκότητα
- Σχετικά χαμηλή σκληρότητα
- Ελεγχόμενη κοκκομετρία
- Ουδέτερη χημική συμπεριφορά

Το επίπεδο των εφαρμογών που βρίσκουν τα ανθρακικά πληρωτικά είναι ιδιαίτερα ευρύ. Οι σημαντικότεροι από του παραγωγικούς κλάδους, στους οποίους χρησιμοποιούνται τα υλικά αυτά, είναι : (Καλιαμπάκος, 2004)

- Παραγωγή χρωμάτων
- Παραγωγή πλαστικών
- Παραγωγή ελαστικών
- Παραγωγή βιτουμενιούχων συνδέσεων
- Χαρτοβιομηχανία
- Παραγωγή συγκολλητικών και στεγανοποιητικών υλικών.

3.2 Το ανθρακικό ασβέστιο ως πιγμέντο και πληρωτικό υλικό

Η χρήση των ορυκτών αποτελούν ένα σημαντικό κομμάτι της καθημερινής μας ζωής. Για χιλιάδες χρόνια ένα αρκετά ευρύ φάσμα πετρωμάτων και ορυκτών έχουν χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές και σήμερα το επίπεδο της παραγωγής και κατανάλωσης των «μη μεταλλικών ορυκτών» χρησιμοποιείται ως δείκτης ανάπτυξης μια χώρας. Η χρήση των βιομηχανικών ορυκτών αποτελεί ένδειξη ευημερίας και κανένα ορυκτό δεν υπερβαίνει σε σημασία και φάσμα εφαρμογών το ανθρακικό ασβέστιο.

Η οικονομική σημασία του ανθρακικού ασβεστίου γίνεται εμφανής από το εύρος της παγκόσμιας ετήσιας παραγωγής της κρητίδας, του ασβεστίτη και του μαρμάρου που παράγονται ετησίως. Μόνο το 1994 περίπου 4.6 δις. τόνοι ασβεστοτικών πετρωμάτων εξορύχθηκαν παγκοσμίως. Η σημασία των ασβεστοτικών πετρωμάτων μπορεί να φανεί στη σύγκριση τους με την ολική παραγωγή μη μεταλλικών ορυκτών.

Κατανομή αγοράς	Γερμανία		Παγκοσμίως	
	[εκ. τόν/χρόνο]	[%]	[εκ. τόν/χρόνο]	[%]
Κατασκευαστική βιομηχανία	23,2	35,4	(k.A.)	31,5
Βιομηχανία τσιμέντου	33,3	51,0	1420	
Γεωργία	1,4	2,1	(k.A.)	
Σίδηρος και ατσάλι	3,1	4,75	(k.A.)	
Περιβαλλοντική προστασία	1,3	2,0	(k.A.)	0,4
Πληρωτικά υλικά/πιγμέντα	2,0	3,0	20	
Άλλα	1,1	1,75	(k.A.)	
Συνολικά	65,4	100	4500	100

Πίνακας.3.2 : Κατανάλωση ασβεστίτη στη Γερμανία και παγκοσμίως.

(Πηγή : Oates, 1998 : Οργανισμός της Γερμανικής Βιομηχανίας ασβεστίτη).

Η μεγαλύτερη ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου κατευθύνεται στην κατασκευαστική βιομηχανία για χρήση ως δομικό υλικό, στο τσιμέντο και ως αδρανές υλικό. Σε αντίθεση με την κατασκευαστική βιομηχανία, τα πληρωτικά υλικά είναι προϊόντα υψηλής τεχνολογίας των οποίων η παραγωγή και επεξεργασία περιλαμβάνει εξεζητημένες διεργασίες και ανάπτυξη ακριβών εξοπλισμών. Το ανθρακικό ασβέστιο ως πληρωτικό υλικό έχει πολλές εφαρμογές.

Συγκριτικά με το κόστος άλλων πρώτων υλών, η τιμή ενός πληρωτικού υλικού είναι χαμηλή. Το ανθρακικό ασβέστιο ως πληρωτικό υλικό στο χαρτί για παράδειγμα, μπορεί να αντικαταστήσει μέρος της απαιτούμενης κυτταρίνης, η οποία κοστίζει περίπου δέκα φορές περισσότερο. Όσο περισσότερες ορυκτές ύλες έχει το χαρτί, τόσο πιο φθηνά παράγεται. Αυτό δεν σημαίνει βέβαια, ότι τα πολύ πληρωμένα χαρτιά είναι πάντα φθηνά. Αντιθέτως τα υψηλής ποιότητας χαρτιά περιέχουν μεγάλη ποσότητα ορυκτών πρώτων υλών. Επίσης στη βιομηχανία χρωμάτων ή πλαστικών, λεπτοτεμαχισμένα ορυκτά παίζουν σημαντικό ρόλο στη

προσθετική αξία των τελικών προϊόντων. Για τεχνικούς λόγους πολλά προϊόντα σήμερα δύσκολα παράγονται χωρίς πληρωτικά υλικά. (Huwald, 2001).

3.3 Ιδιότητες και αποτελέσματα ενός πληρωτικού υλικού.

«Πληρωτικό υλικό είναι μια ουσία που αποτελείται από σωματίδια που είναι ουσιαστικά αδιάλυτα στο μέσο διασποράς και που χρησιμοποιείται για να προσδώσει όγκο, για να πετύχει ή να βελτιώσει τις τεχνικές ιδιότητες και/ή να επηρεάσει τις οπτικές ιδιότητες.»

Ο παραπάνω ορισμός κατά DIN 55943 δεν υπογραμμίζει μόνο τον κύριο ρόλο ενός μοντέρνου πληρωτικού υλικού, για παράδειγμα «...για να βελτιώσει τις τεχνικές ιδιότητες...», αλλά επίσης εμμένοντας στον όρο «πληρωτικά» αντικατοπτρίζει την ιστορία των ουσιών αυτών. Γιατί ο πρωταρχικός και για κάποιο διάστημα μοναδικός σκοπός ενός πληρωτικού υλικού ήταν τα «πληρώνει» και συνεπώς να μειώνει το κόστος.

Όμως σταδιακά αναγνωρίστηκε ότι η προσθήκη ενός πληρωτικού υλικού μπορούσε να συνεισφέρει κάτι περισσότερο από το απλά να «πληρώνει». Όπως στο σκυρόδεμα το φθινό πληρωτικό υλικό (αμμοχάλικο) δεν βοηθά μόνο στο να εξοικονομήσει το ακριβό τσιμέντο, αλλά επίσης επηρεάζει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες του σκυροδέματος, τα πληρωτικά υλικά μπορεί να χρησιμοποιηθούν για να μεταβάλλουν ή να βελτιώσουν τα χαρακτηριστικά του προϊόντος.

Σήμερα τα κριτήρια επιλογής για ένα πληρωτικό υλικό ποικίλουν. Για παράδειγμα, τα πληρωτικά υλικά έχουν να επιδείξουν την υψηλή τους διαθεσιμότητα και την χαμηλή τιμή τους. Πρέπει να διασπείρονται καλά στο μέσο διασποράς, να χαρακτηρίζονται από υψηλή καθαρότητα και να μην είναι τοξικά. Ανάλογα με τον κλάδο της βιομηχανίας, τίθενται και περαιτέρω κριτήρια. Τα πληρωτικά υλικά στη βιομηχανία χαρτιών θα πρέπει να έχουν υψηλό δείκτη διάθλασης και όσο το δυνατό υψηλότερο δείκτη λευκότητας. Στη βιομηχανία χρωμάτων απαιτούνται από τα πληρωτικά υλικά αντοχή στις καιρικές συνθήκες και αποτροπή οξείδωσης.

	Δείκτης διάθλασης n_p	Πυκνότητα (g/cm ³)	Σκληρότητα (Mohs)	Σύστημα κρυστάλλωσης
Θειικό βάριο	1.64	4.5	3-3.5	Ρομβοεδρικό
Ανθρακικό ασβέστιο				
• Αραγωνίτης	1.63	2.95	3.5-4	Ρομβοεδρικό-διπυραμιδικό
• Ασβεστίτης	1.60	2.6-2.8	3	Ρομβοεδρικό
Δολομίτης	1.60-1.62	2.85-2.95	3.5-4	Ρομβοεδρικό
Καολίνης	1.57	2.60-2.63	2	Τρικλινές
Χαλαζίας	1.549	2.65	7	Τριγωνικό
Τάλκης	1.57	2.7-2.8	1	Μονοκλινές
Διοξείδιο τιτανίου				
• Ανατάσης	2.55	3.87	5.5-6	
• Βρουκίτης	-	4.17	5.5-6	Τετραγωνικό
• Ρουτίλιο	2.75	4.26	6-6.5	

Πίνακας 3.3 : Φυσικές ιδιότητες κύριων πληρωτικών υλικών και πιγμέντων.

(Πηγή : Huwald, 2001)

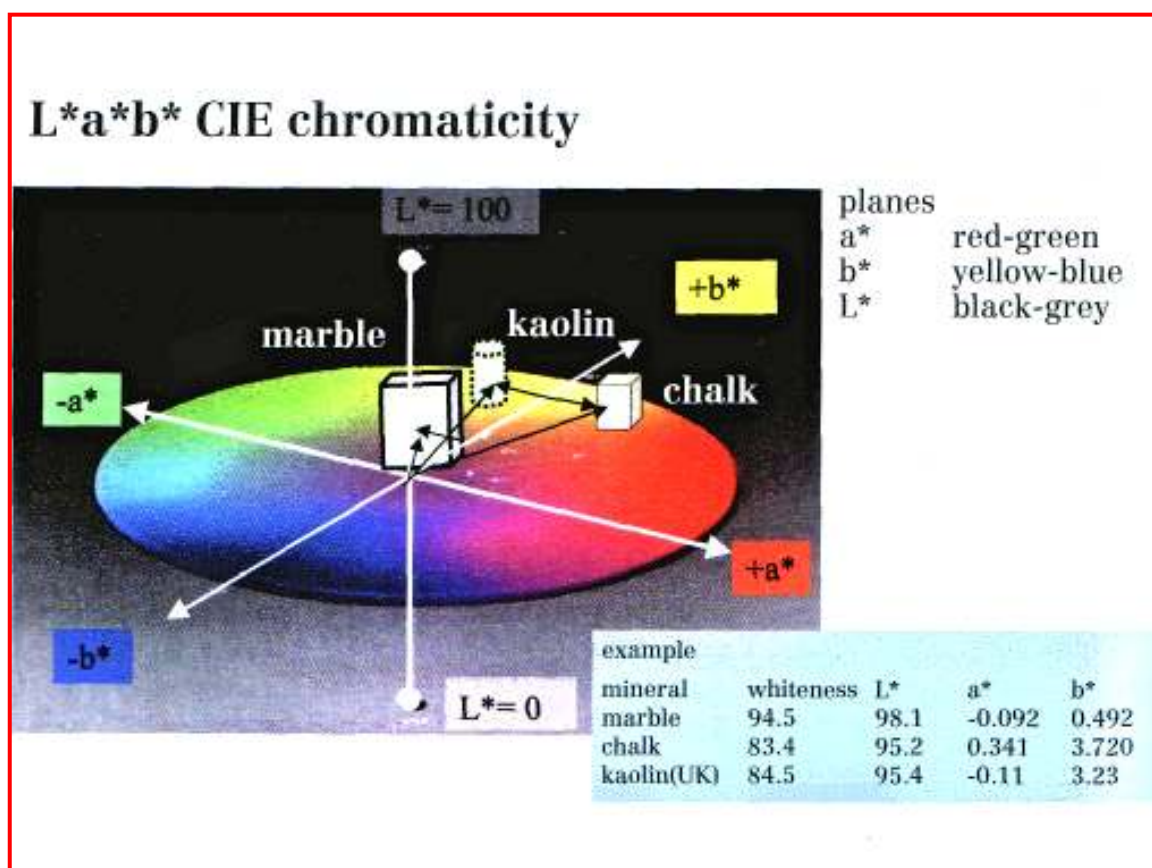
Όμως δεν είναι όλες οι ιδιότητες εξίσου σημαντικές. Μερικές ιδιότητες δε, όπως η επαρκής διαθεσιμότητα ή η χαμηλή τιμή, ισχύουν για τόσα πληρωτικά υλικά που δύσκολα αποτελούν κριτήριο για την επιλογή ενός συγκεκριμένου πληρωτικού υλικού. Άλλες όμως, όπως η προστασία της υγείας, αποτελούν σημαντικό κριτήριο επιλογής. Συνεπώς ο αμιάντος έχει αποκλειστεί από την αγορά των πληρωτικών υλικών εντελώς, ενώ ο λεπτοτεμαχισμένος χαλαζίας τείνει να αποκλειστεί διότι προκαλεί πυριτίαση.

Οι ιδιότητες που μπορούν να βελτιωθούν κατά την επεξεργασία των ορυκτών, είναι κυρίως το μέγεθος των κόκκων, η κατανομή μεγέθους κόκκων, καθώς επίσης και ο δείκτης λευκότητας του πληρωτικού υλικού μαζί με τις φυσικές ιδιότητες όπως είναι το pH, η πυκνότητα και το σχήμα των κρυστάλλων που προσδιορίζουν και την εφαρμογή του.

Ανεξάρτητα από την χρήση, ο βαθμός πλήρωσης πρέπει πάντα να είναι υψηλός, προκειμένου να εξοικονομηθούν όσο το δυνατό πιο ακριβά υλικά, όπως η κυτταρίνη ή το πλαστικό. Υψηλό ποσοστό πλήρωσης επηρεάζει θετικά τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος, όπως η αντοχή του υλικού και οι οπτικές ιδιότητες του. Όμως υψηλό ποσοστό πλήρωσης, μπορεί να

επιτευχθεί μόνο αν η ενδεικνυόμενη κατανομή μεγέθους κόκκων εφαρμόζεται σε κάθε ειδική περίπτωση. Αυτό επιβάλλει υψηλές απαιτήσεις στην τεχνολογία επεξεργασίας και στάδια λειοτρίβησης και διαχωρισμού της πρώτης ύλης.

Ακόμη και αν όλα τα κριτήρια επιλογής ληφθούν υπόψη, υπάρχουν ακόμα αρκετά ορυκτά τα οποία είναι κατάλληλα για πληρωτικά υλικά. Αυτά είναι ο καολίνης, ο τάλκης και το ανθρακικό ασβέστιο, καθώς επίσης ο δολομίτης και ο βαρύτης. (Huwald, 2001).



Εικ. 3.1 : Χρώμα των πληρωτικών υλικών στο σύστημα CIE Lab.

(Πηγή : Naydowski, 2001)

3.4 Βιομηχανία χρωμάτων-Επιφανειακές επικαλύψεις

Ο όρος «χρωστική ουσία» όπως αυτός ορίζεται κατά DIN EN 971-1 περιλαμβάνει τα χρώματα και άλλα είδη επιχρισμάτων όπως αστάρια, επιστρώματα, σταθεροποιητές και σοβάδες. Προκειμένου να περιγραφούν με μεγαλύτερη ακρίβεια, οι χρωστικές ουσίες συχνά υποδιαιρούνται σε κατηγορίες ανάλογα με τη βάση του συνδετικού υλικού που χρησιμοποιείται (ακρυλικά χρώματα), με το διαλύτη (πλαστικά χρώματα), με τη σύσταση

τους (χρώματα σε σκόνη) ή με βάση ένα από τα πολλά κριτήρια όπως η δημιουργία φιλμ, η γυαλάδα ή η χρήση.

Οι εφαρμογές στις οποίες τα επιφανειακά επιχρίσματα χρησιμοποιούνται είναι αυτές που καθορίζουν και τον τρόπο που ταξινομούνται. Υπάρχουν χρώματα που εφαρμόζονται σε μεταλλικές επιφάνειες, σε βιομηχανίες και σε εξοπλισμούς κατασκευής καθώς επίσης και στην ηλεκτρονική βιομηχανία. Οχήματα όλων των ειδών, ακόμα πλοία και αεροσκάφη, όλα πρέπει να βαφούν. Τα χρώματα είναι πολύ σημαντικά στα κτίρια, στις κατασκευές, σε κάθε προϊόν από κάθε υλικό, είτε αυτό είναι ξύλο, χαρτί, πλαστικό ή μέταλλο. Ακόμα και δερμάτινα προϊόντα χρειάζονται πολλές φορές τελική επίστρωση με βερνίκια ή βαφές. Όλα αυτά και πολλά επιπλέον προϊόντα δεν θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν χωρίς προηγούμενα να βαφούν. Οι επιφανειακές επιχρώσεις έχουν δύο κύριες λειτουργίες :

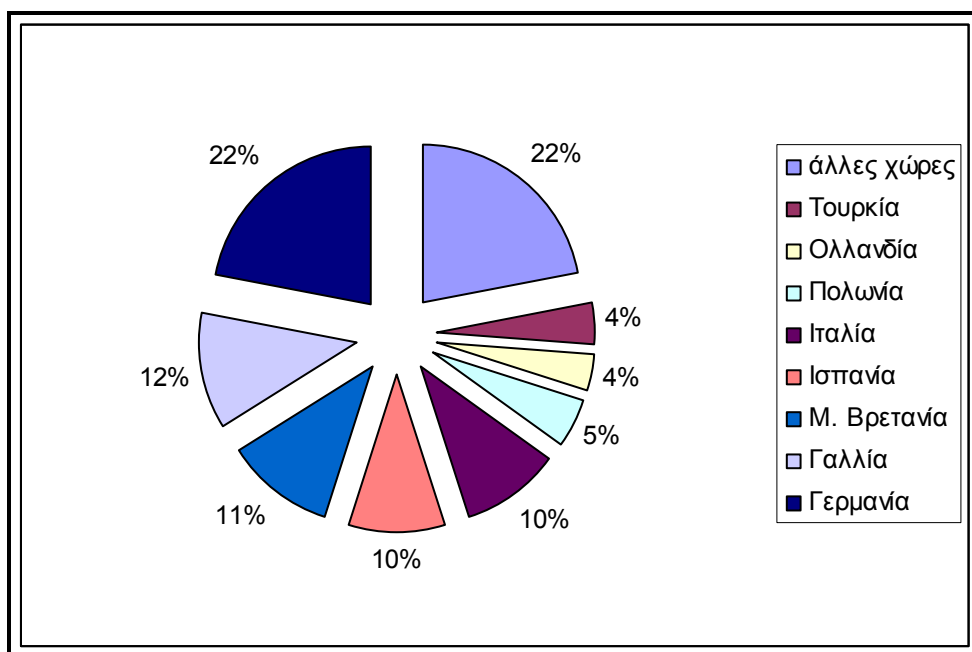
- Να προστατέψουν το επικαλυμμένο υπόστρωμα (είτε από ξύλο, μέταλλο ή άλλο υλικό) από καταστροφικές εξωγενείς επιδράσεις
- Και να προσδώσουν χρώμα και γυαλάδα στα αντικείμενα.

Πρωταρχικής σημασίας είναι η προστασία από τις καιρικές συνθήκες, όπως ο ήλιος η βροχή, το κρύο και η ζέση ενώ η δράση των ρυπαντικών ουσιών της ατμόσφαιρας καθιστούν τα χρώματα επίσης σημαντικά. Επίσης η επιφανειακή προστασία πρέπει να αντέχει σε επίτονες μηχανικές καταπονήσεις όπως είναι ρωγματώσεις και χαραγές από συσκευές καθαρισμού. Τέλος ένα χρώμα πρέπει να είναι ανθεκτικό ακόμα και στη δράση μικροοργανισμών και γενικά βιοχημικές επιδράσεις.

Η κύρια λειτουργία του χρώματος και της γυαλάδας είναι καθαρά για να βελτιώσουν την εμφάνιση και συνεπώς για να ενισχύσουν αισθητικά το γύρω χώρο. Τα χρώματα εκτός από την απαλλαγή που προσφέρουν από το στρες της καθημερινής εργασίας και την βελτίωση της ποιότητας ζωής, ταυτόχρονα εκτελούν και μια λειτουργία ασφάλειας και καθοδήγησης. Υπάρχουν συγκεκριμένα χρώματα που έχουν καθιερωθεί για να καθορίζουν το περιεχόμενο των κοντέινερς ή των αγωγών μεταφοράς. Το κόκκινο χρησιμοποιείται για ένδειξη κινδύνου.

Όλα τα παραπάνω δείχνουν την οικονομική σημασία της βιομηχανίας χρωμάτων. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα όπου διακρίνεται η ετήσια

κατανομή της παραγωγής του 1998 της βιομηχανίας χρωμάτων στην Ευρώπη που ανέρχεται σε 7,8 εκ. τόνους. (Strauch, 2001).



Εικ. 3.2 : Παραγωγή βιομηχανίας χρωμάτων στην Ευρώπη το 1998.

(Πηγή : Stauch, 2001)

3.5 Συστατικά των χρωμάτων

Ένας άλλος ορισμός για τα χρώματα είναι ο εξής : « σαν χρώμα ορίζονται τα υγρά με ρευστότητα έως πάστας ή μίγματα υλικών, τα οποία όταν εφαρμοστούν σε μια επιφάνεια στεγνώνουν και σκληραίνουν με την επίδραση φυσικών, χημικών ή φυσικοχημικών παραγόντων, δίνοντας ένα συνεκτικό, έγχρωμο ή όχι και καλά προσφυμένο στην επιφάνεια υμένα.» (Αφοί ΓΙΑΝΝΙΔΗ Α.Ε., 2001)

Μεγάλες απαιτήσεις υπάρχουν σήμερα όσο αφορά στις ιδιότητες των χρωμάτων. Συγκεκριμένα σημαντικά κριτήρια που επηρεάζουν την ποιότητα ενός χρώματος αποτελούν η γυαλάδα, η απόχρωση, η πρόσφυση, η ικανότητα κάλυψης και η αντίσταση στην τριβή σε υγρό μέσο. Υπάρχουν καθιερωμένες μέθοδοι μέτρησης για τις ιδιότητες αυτές αλλά και για άλλες.

Τα κύρια συστατικά που χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορα χρώματα μπορούν να διακριθούν σε πέντε κατηγορίες συστατικών. Αυτές είναι :

- Συνδετικό μέσο
- Πιγμέντο
- Διασταλτικό υλικό
- Διαλύτης
- Προσθετικά βοηθητικά μέσα

Διαλύτης	Αρωματικοί/αλοιφατικοί υδρογονάνθρακες Εστέρες/κετόνες, αλκοόλες/νερό
Συνδετικό μέσο	Ρητίνη Πλαστικοποιητές
Προσθετικά βοηθητικά μέσα	Ξηραντές, σταθεροποιητές pH, αντιδιαβρωτικοί παράγοντες, συντηρητικά, παράγοντες διασποράς
Διασταλτικό υλικό	Ανθρακικό ασβέστιο, θειικό βάριο, δολομίτης, τάλκης, καολίνη, πυριτικά ορυκτά
Πιγμέντα	Διοξείδιο τιτανίου, κόκκινα οξείδια σιδήρου, Οργανικά και ανόργανα έγχρωμα πιγμέντα

Πίνακας 3.4: Τα κύρια συστατικά των χρωμάτων. (Πηγή : Strauch, 2001)

Από τα παραπάνω συστατικά ιδιαίτερης σημασίας είναι **το συνδετικό μέσο, τα πιγμέντα και τα διασταλτικά υλικά.**

- Το **συνδετικό μέσο** καθορίζει τα χαρακτηριστικά της υγρής φάσης του χρώματος, τη διεργασία δημιουργίας του φιλμ καθώς και τις ιδιότητες του. Είναι υπεύθυνο για την ανθεκτικότητα του χρώματος, τη μηχανική του αντοχή, τη σκληρότητα και την ελαστικότητα του και για την πρόσφυση του υποστρώματος.
- Τα **πιγμέντα** έχουν ένα συγκεκριμένο σκοπό : ως χρωστικές ουσίες να προσδώσουν χρώμα και συνεπώς να καθορίσουν τις οπτικές ιδιότητες των χρωμάτων, όπως είναι το χρώμα, η γυαλάδα και η αδιαφάνεια. Η τέλεια ικανότητα κάλυψης σημαίνει ότι τα μοντέρνα πιγμέντα όπως το λευκό διοξείδιο του τιτανίου χρησιμοποιούνται σε μικρές ποσότητες μόνο για λόγους υψηλούς κόστους.
- Τέλος τα **διασταλτικά υλικά** παίζουν έναν πολύ σημαντικό ρόλο και στην υγρή φάση του χρώματος και στο ίδιο το φιλμ του. Δηλαδή στα χαρακτηριστικά ροής, στη

διάρκεια ζωής του χρώματος, στην αντοχή σε διάβρωση και στις καιρικές συνθήκες. Τα διασταλτικά υλικά είναι τα κύρια συστατικά των μοντέρνων πλέον χρωμάτων σε όγκο. Για παράδειγμα, το 1998 χρησιμοποιήθηκαν στην Ευρώπη 2,8 εκ. τόνοι διασταλτικών υλικών σε 7,8 εκ. τόνους χρώματος. Αυτό δείχνει τη σημασία που έχουν τα υλικά αυτά στη βιομηχανία χρωμάτων. Σήμερα είναι αδύνατο να φανταστεί κανείς τα μοντέρνα χρώματα χωρίς τα διασταλτικά υλικά, καθώς πολλά χρώματα δεν θα μπορούσαν να υφίστανται δίχως αυτά. (Strauch, 2001).

3.6 Παραγωγή χρωμάτων

Η παραγωγική διαδικασία των χρωμάτων (ανεξάρτητα αν αυτά είναι βάσεως νερού ή διαλύτη) περιλαμβάνει δύο φάσεις :

- Την φάση λειοτρίβησης
- Και τη φάση προσθήκης των υπόλοιπων υγρών πρώτων υλών (let down)

3.6.1 Η φάση της λειοτρίβησης

Σε αυτή τη φάση μέσω φυσικής διεργασίας υγρής λειοτρίβησης επιτυγχάνεται μείωση του μέσου όρου της κοκκομετρίας των στερεών πρώτων υλών που περιέχει το χρώμα. Η επιθυμητή κοκκομετρία εξαρτάται από τη χρήση του χρώματος, για παράδειγμα σε ένα χρώμα αυτοκινήτου πρέπει να είναι $< 5 \mu\text{m}$, σε ένα αλκυδικό χρώμα (λαδομπογιά) $< 18 \mu\text{m}$, σε ένα πλαστικό χρώμα $< 80 \mu\text{m}$.

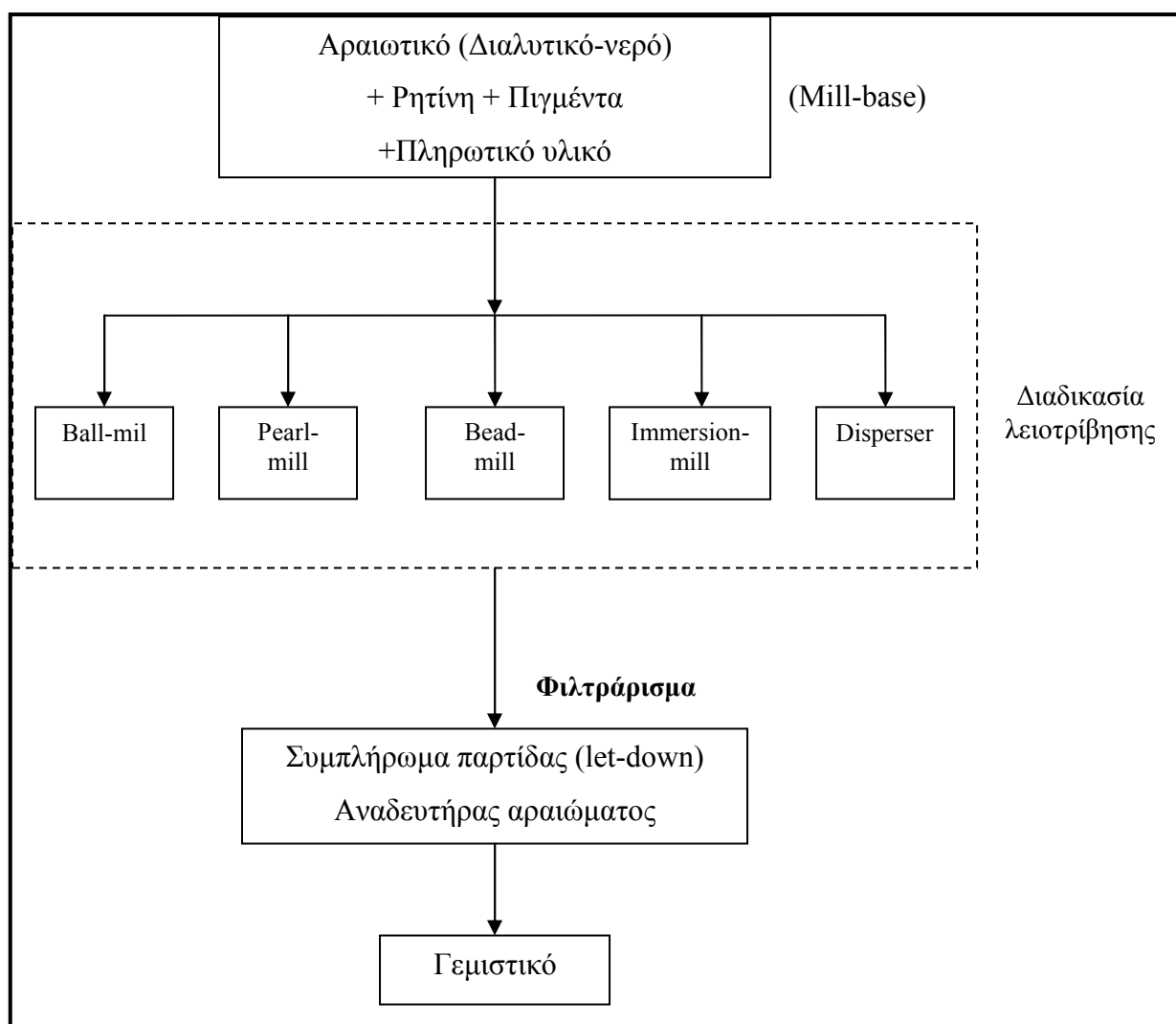
Τα κλασσικά μηχανήματα που χρησιμοποιούνται σε όλες τις σύγχρονες βιομηχανίες χρωμάτων είναι :

1. Σφαιρόμυλοι (Ball-mills)
2. Διασπορείς (High speed dissolvers)
3. Οριζόντια τριβεία (Bead mills)
4. Κάθετα τριβεία (Pearl mills)
5. Αναδευτήρας με καλάθο άλεσης (millennium)

Στη φάση αυτή τοποθετούνται στο μηχάνημα όλα τα στερεά συστατικά του χρώματος (πιγμένα-πληρωτικά υλικά), μέρος του αραιωτικού μέσου και εάν είναι απαραίτητο και μέρος της ρητίνης.

3.6.2 Η φάση Let-down

Στην φάση αυτή προστίθενται όλες οι υπόλοιπες υγρές πρώτες ύλες όπως προβλέπονται στην εντολή παραγωγής του προϊόντος. Ακολουθεί ομογενοποίηση του τελικού προϊόντος σε διασπορές χαμηλής περιστροφικής ταχύτητας. (Αφοί ΓΙΑΝΝΙΔΗ Α.Ε., 2001)

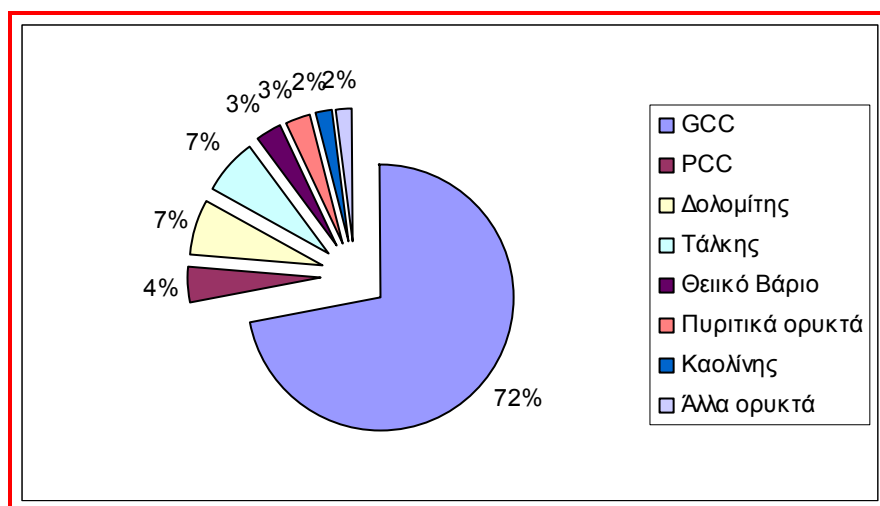


Εικ. 3.3: Σχηματική παράσταση διαδοχικών φάσεων παραγωγής χρωμάτων.

(Πηγή : ΑΦΟΙ ΓΙΑΝΝΙΔΗ Α.Ε., 2001)

3.7 Διασταλτικά υλικά στα χρώματα-λειτουργίες και ιδιότητες

Σύμφωνα με τον ορισμό τους κατά DIN EN 971-1 και DIN EN ISO 3262-1, τα διασταλτικά υλικά είναι ουσίες σε μορφή σκόνης, αδιάλυτα στο μέσο εφαρμογής και χρησιμοποιούνται ως συστατικό στοιχείο των χρωμάτων ώστε να τροποποιήσουν ή να επηρεάσουν συγκεκριμένες φυσικές τους ιδιότητες. Στη βιομηχανία χρωμάτων χρησιμοποιείται μια μεγάλη γκάμα διασταλτικών υλικών : ανθρακικό ασβέστιο, δολομίτης, θειικό βάριο, καολίνη, χαλαζίας, τάλκης και μαρμαρυγίας. Από όλες τις φυσικές ιδιότητες αυτή που αποτελεί το πιο σημαντικό κριτήριο επιλογής ενός διασταλτικού υλικού είναι το μέγεθος κόκκου. Η κατανομή μεγέθους κόκκων έχει δύο κύρια μεγέθη τη μέση διάμετρο κόκκων (d_{50}) και το top cut (d_{98}).



Εικ. 3.4 : Χρήση διασταλτικών υλικών στην Ευρώπη το 1998. (Πηγή : Strauch, 2001)

Ο κατάλογος των ιδιοτήτων που απαιτούνται για τα χρώματα είναι πολύ μεγάλος και πολλές από αυτές μπορούν να επηρεαστούν από τα διασταλτικά υλικά. Η πλειοψηφία των λειτουργιών που τελούν τα διασταλτικά υλικά σχετίζονται με τις μηχανικές και φυσικές ιδιότητες των χρωμάτων.

Ως στερεά σωματίδια που διασπείρονται στο συνδετικό μέσο, τα διασταλτικά υλικά υφίστανται με τρεις διαφορετικούς τρόπους :

- Μέσα στο φιλμ του χρώματος προσφέρουν ένα πλαίσιο το οποίο ενισχύει τις μηχανικές ιδιότητες. Αυξάνουν την πυκνότητα και την σκληρότητα του φιλμ και μειώνουν την διαπερατότητα σε αέρια και νερό από τριχοειδή φαινόμενα.
- Βελτιώνουν την πρόσφυση στη διεπιφάνεια του υποστρώματος.
- Στην επιφάνεια βελτιώνουν την αντίσταση σε τριβές και ρυθμίζουν το επιθυμητό βαθμό γυαλάδας. Τα διασταλτικά υλικά επίσης ενισχύουν τη χημική σταθερότητα των χρωμάτων. Προστατεύουν από την οξείδωση και τα οξέα. Τέλος έχουν οπτικές ιδιότητες τέτοιες που επηρεάζουν θετικά την ποιότητα του χρώματος. Μάλιστα ορισμένα ορυκτά αυξάνουν την λευκότητα, για παράδειγμα, ενώ άλλα απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία.

Κριτήρια επιλογής. Δεδομένου ότι υπάρχουν διασταλτικά υλικά που δεν ικανοποιούν όλες τις απαιτήσεις, η βιομηχανία χρωμάτων αναγκάζεται να κάνει επιλογές. Ένα ευρύ φάσμα από χαρακτηριστικές παραμέτρους αποτελούν τα κριτήρια επιλογής για το κατάλληλο διασταλτικό υλικό και μπορούν ακόμα να χρησιμοποιηθούν για να επηρεάσουν τις τελικές ιδιότητες του χρώματος :

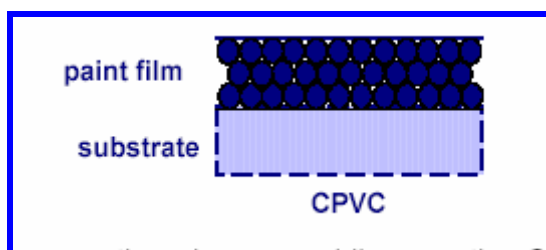
- Μέγεθος κόκκων
- Σχήμα κόκκων
- Σκληρότητα κατά Mohs
- Απορρόφηση ελαίου και πυκνότητα
- Λευκότητα
- Διαλυτότητα σε νερό και pH
- Χημική καθαρότητα και τοξικότητα

Δεν είναι όμως όλες οι παραπάνω ιδιότητες αμετάβλητες,. Παρόλο που η πυκνότητα και η σκληρότητα, το pH και η τοξικότητα είναι εγγενείς ιδιότητες ενός ορυκτού και δεν μπορούν να μεταβληθούν, πολλές άλλες παράμετροι μπορούν σίγουρα να μεταβάλλονται μέσα σε συγκεκριμένα όρια.

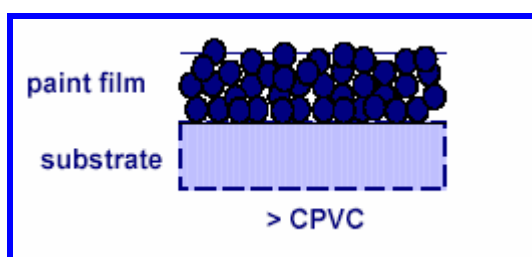
Συγκέντρωση κατ' όγκο πιγμέντων-CPVC. Πολλές ιδιότητες των χρωμάτων μπορούν να ρυθμιστούν από το συνδετικό μέσο, από τα διασταλτικά υλικά και από τα πιγμέντα καθώς επίσης και από την συγκέντρωση κατά όγκο των πιγμέντων. (PVC, **Pigment Volume Concentration**). Η PVC περιγράφει την κατ' όγκο αναλογία όγκων των διασταλτικών υλικών και των πιγμέντων (V_{E+P}) προς τον ολικό όγκο όλων των μη πτητικών συστατικών (V_T) του χρώματος. Δηλαδή :

$$PVC = V_{E+P} / V_T * 100$$

Όσο μεγαλύτερος είναι ο όγκος των διασταλτικών υλικών και των πιγμέντων, τόσο μεγαλύτερο θα είναι και το PVC. Καθώς το PVC αυξάνεται, φθάνει μια οριακή τιμή η οποία είναι γνωστή ως CPVC (**Critical Pigment Volume Concentration**) ή κρίσιμο PVC. Αυτό συμβαίνει όταν ο όγκος του συνδετικού μέσου δεν είναι πλέον επαρκής για να γεμίσει τα κενά ανάμεσα στους κόκκους του διασταλτικού υλικού και του πιγμέντου.



Εικ. 3.5 : Αναπαράσταση του CPVC στο φιλμ του χρώματος. (Πηγή : www.paint.org)



Εικ. 3.6 : Μετά το CPVC στο φιλμ του χρώματος. (Πηγή : www.paint.org)

Το CPVC είναι ειδικής σημασίας για τα χρώματα, αφού οι ιδιότητες των χρωμάτων μπορούν να μεταβάλλονται δραματικά όταν το CPVC υπερβαίνει. Είναι γνωστό για παράδειγμα, ότι η ικανότητα κάλυψης των πλαστικών χρωμάτων αυξάνεται σταθερά με την αύξηση του PVC, ενώ μειώνεται ξαφνικά στην περιοχή του CPVC. Για το λόγο αυτό το CPVC καθορίζεται

επίσης από την ικανότητα κάλυψης, όμως άλλες μέθοδοι, όπως οι εσωτερικές τάσεις ή οι μετρήσεις πορώδους, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν.

Ανθρακικό ασβέστιο ως διασταλτικό υλικό. Τα διασταλτικά υλικά που έχουν ως βάση το ανθρακικό ασβέστιο ορίζονται κατά EN ISO 3262 ως εξής : (Strauch, 2001).

- Λευκό, φυσικό ανθρακικό ασβέστιο που προέρχεται από κρητίδα, ένα ιζηματογενές πέτρωμα με μαλακή υφή. Χαρακτηρίζεται από μικροκρυσταλλικό ανθρακικό ασβέστιο με μέγεθος κρυστάλλων μέχρι και 1 μm . Σχηματίζεται κυρίως από όστρακα και σκελετούς μικρών θαλάσσιων οργανισμών.
- Φυσικό λευκό ανθρακικό ασβέστιο : προέρχεται από ασβεστόλιθους και μάρμαρα. Οι τριγωνικοί ρομβικοί κρύσταλλοι είναι αρκετά μεγαλύτεροι από αυτούς της κρητίδας.

3.8 Η χρήση ανθρακικού ασβεστίου στα πλαστικά χρώματα

Τα πλαστικά χρώματα είναι τα χρώματα με βάση νερό, τα οποία περιέχουν κυρίως διασταλτικά υλικά και πιγμέντα. τα πλαστικά χρώματα :

- Είναι φιλικά προς το περιβάλλον γιατί ακριβώς έχουν ως βάση το νερό και περιέχουν λίγους έως καθόλου οργανικούς διαλύτες.
- Είναι εύκολα στη χρήση.
- Και στεγνώνουν γρήγορα επειδή περιέχουν πιγμέντα σε υψηλό ποσοστό.
- Είναι σχετικά οικονομικά.

Γενικά γίνεται μια διάκριση μεταξύ των εσωτερικών και εξωτερικών πλαστικών χρωμάτων. Τα εσωτερικά πλαστικά χρώματα αναπτύχθηκαν στα μέσα της δεκαετίας του 1960 και το πιο κοινό τότε διασταλτικό υλικό ήταν η μαρμαρόσκονη τόσο για τα εσωτερικής όσο και για τα εξωτερικής χρήσης πλαστικά χρώματα. Τα ματ εσωτερικά χρώματα, στα οποία το ανθρακικό ασβέστιο πρέπει να έχει ένα μέσο μέγεθος κόκκου περίπου 2-5 μm , χαρακτηρίζονται από καλή διασπορά. Μέχρι 5 % τάλκης συνήθως προστίθεται για να βελτιωθεί η χρηστικότητα τους. Προσθήκη χημικώς ιζηματοποιημένου ανθρακικού ασβεστίου χρησιμοποιείται

περιστασιακά για περαιτέρω ενίσχυση της λευκότητας των εσωτερικών πλαστικών χρωμάτων.

Τα πλαστικά χρώματα εξωτερικής χρήσης χρησιμοποιούνται κυρίως σε επιφάνειες από μπετόν, τούβλα, εξωτερικούς ορυκτούς σοβάδες, ασβέστη και ξύλο. Η όψη των εξωτερικών πλαστικών χρωμάτων αλλάζει με το πέρασμα του χρόνου. Οι εξωτερικές επιδράσεις προκαλούν στο φιλμ αλλοίωση, ρωγμές και διάσπαση, που οφείλονται κυρίως στη σύνθεση του χρώματος αλλά και στο διασταλτικό υλικό που έχει χρησιμοποιηθεί. Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την αντίσταση των διασταλτικών υλικών στις καιρικές συνθήκες είναι η χημική σταθερότητα και η κατανομή μεγέθους κόκκων. Ανθρακικό ασβέστιο με μέση διατομή μεταξύ 2 και 7 μm χρησιμοποιείται κυρίως για λευκά ματ πλαστικά χρώματα, ενώ για πιο σκούρες αποχρώσεις προτιμούνται υλικά με μέση διατομή από 10 έως 20 μm .

Η επικρατούσα τάση στα χρώματα σήμερα

Όπως και πολλές άλλες βιομηχανίες, η βιομηχανία χρωμάτων σήμερα έχει διαμορφωθεί σύμφωνα με τους τρεις παρακάτω όρους : οικονομία, ενέργεια και οικολογία. Από τους τρεις αυτούς παράγοντες, ο πιο σημαντικός είναι η οικολογική διάσταση για το μέλλον : φιλικά προς το περιβάλλον χρώματα έχουν αρχίσει να γίνονται τα πρότυπα μέτρα. Αυτό αφορά πρωταρχικά τους διαλύτες και τις συνδετικές ουσίες, αφού αντιπροσωπεύουν το μεγαλύτερο κίνδυνο για την υγεία αλλά και το περιβάλλον. Για αυτό το λόγο θα συνεχίσει να υπάρχει μεγάλη ανάπτυξη στα πλαστικά χρώματα (με βάση το νερό) και στα χρώματα σε σκόνη.

Όμως η ανάπτυξη βελτιωμένων διασταλτικών υλικών για αυτά τα συστήματα χρωμάτων αποτελούν επίσης πρόκληση και για τη βιομηχανία των διασταλτικών υλικών. Διασταλτικά υλικά που παράγονται με τεχνολογίες μη φιλικές προς το περιβάλλον ή που είναι τοξικά στο μέλλον θα αντικατασταθούν από ορυκτά που είναι ακίνδυνα από όλες τις απόψεις. Το κύριο υποψήφιο ορυκτό είναι το ανθρακικό ασβέστιο.

Μια άλλη πρόβλεψη για το μέλλον είναι να βελτιωθούν οι οπτικές ιδιότητες του ανθρακικού ασβεστίου. Σε αυτή την κατεύθυνση θα χρησιμοποιηθούν μοντέρνες μέθοδοι επεξεργασίας ώστε να αναπτυχθούν νέες διαβαθμίσεις διασταλτικών υλικών, που θα έχουν έντονη

επίδραση στις οπτικές ιδιότητες των συστημάτων χρωμάτων και έτσι θα οδηγήσουν σε δραστική μείωση του ποσοστού των ακριβών λευκών πιγμέντων να μειώνεται σημαντικά. Το ανθρακικό ασβέστιο τότε δεν θα είναι μόνο ένα διασταλτικό υλικό με σημαντικές λειτουργικές ιδιότητες, αλλά θα είναι και πιγμέντο.

-ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4-

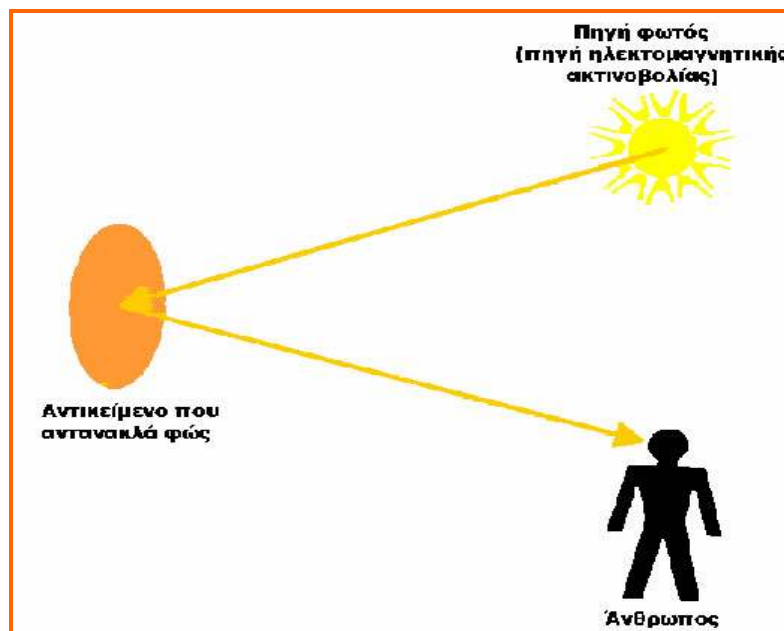
«Τεχνικές Μετρήσεων»

4.1 Οπτικές ιδιότητες

Οι οπτικές ιδιότητες είναι αυτές που καθορίζουν την εμφάνιση τόσο των χρωμάτων όσο και των ίδιων των πληρωτικών υλικών που αυτά περιέχουν. Τόσο τα χρώματα, όσο και τα πληρωτικά υλικά πρέπει να εμφανίζουν συγκεκριμένες τιμές στις οπτικές ιδιότητες τους.

4.1.1 Το χρώμα-γενικά

Το **χρώμα** αποτελεί ένα στοιχείο της καθημερινότητάς μας, ζούμε και μεγαλώνουμε με τα χρώματα. Τι είναι όμως το χρώμα; Το εκλαμβανόμενο χρώμα κάποιου αντικειμένου από το ανθρώπινο μάτι καθορίζεται ουσιαστικά από την φύση του φωτός που αντανακλάται από αυτό.



Εικ. 4.1 : Πηγή φωτός, αντανακλών αντικείμενο, άνθρωπος.

(Πηγή : www.datacolor.com)

Το ακτινοβολούμενο αντικείμενο στο παραπάνω σχήμα αντανακλά το φως. Αυτή την αντανάκλαση αντιλαμβάνεται και μεταφράζει ο εγκέφαλος του ανθρώπου. Το ορατό φως είναι συγκροτημένο από ένα σχετικά περιορισμένο εύρος συχνοτήτων μέσα στο σύνολο του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Ένα σώμα που αντανακλά με τον ίδιο τρόπο (αποδίδει ίσες ποσότητες ανακλώμενου φωτός) όλα τα μήκη κύματος του ορατού φάσματος εμφανίζεται λευκό. Ωστόσο ένα σώμα εμφανίζεται να έχει μια συγκεκριμένη χρωματική απόχρωση αν ευνοεί την ανάκλαση ενός περιορισμένου εύρους του οπτικού φάσματος. Τα αντικείμενα π.χ που εμφανίζονται με πράσινο χρώμα αντανακλούν φως με μήκος κύματος που κυμαίνεται κυρίως στο φασματικό εύρος 500-570 nm, ενώ απορροφούν το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας του υπόλοιπου φάσματος.

Στο παραπάνω σχήμα λοιπόν, το αντικείμενο, ακτινοβολείται από μια ηλεκτρομαγνητική πηγή. Το αντικείμενο αντανακλά την ακτινοβολία προς τον άνθρωπο. Ο τρόπος με τον οποίο γίνεται η αντανάκλαση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι εν μέρει υπεύθυνος για τον τρόπο αντίληψης του χρώματος από τον άνθρωπο.

Η αντανάκλαση καθορίζεται από τις ιδιότητες του υλικού από το οποίο αποτελείται το αντικείμενο. Δύο παράγοντες είναι κύρια υπεύθυνοι:

- Το εύρος ζώνης συχνοτήτων ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που αντανακλά το αντικείμενο. Το αντικείμενο ακτινοβολείται με ορατό φως από ολόκληρο το εύρος συχνοτήτων. Ποιες συχνότητες αντανακλούνται εξαρτάται από την φυσική και χημική δομή του αντικειμένου και από τις συχνότητες που απορροφά.
- Την ένταση της αντανάκλασης των συχνοτήτων που αντανακλούνται. Αυτό που κοινώς αναφέρεται ως **χρώμα** ενός αντικειμένου είναι, στην πραγματικότητα, η αντίληψη της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από τον άνθρωπο.

Εξαιτίας της δομής του ανθρώπινου ματιού όλα τα χρώματα θεωρούνται συνδυασμοί των τριών **βασικών χρωμάτων (primary colours)**:

- **Κόκκινο**
- **Πράσινο**
- **Μπλε**

Τα βασικά χρώματα μπορούν να αναμιχθούν ώστε να παραχθούν τα **δευτερεύοντα χρώματα (secondary colours)**:

- **Μωβ** (κόκκινο και μπλε)
- **Κυανό** (πράσινο και μπλε)
- **Κίτρινο** (κόκκινο και πράσινο)

Ο συνδυασμός των τριών βασικών χρωμάτων ή ενός δευτερεύοντος με το αντίθετο βασικό παράγουν το λευκό χρώμα αν αναμιχθούν με συγκεκριμένες εντάσεις φωτός.

Οι τρεις βασικές ποσότητες που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν την ποιότητα της πηγής χρωματικού φωτός είναι η **ακτινοβολία** (radiance), η **φωτεινότητα** (luminance) και η **λαμπρότητα** (brightness). Η ακτινοβολία είναι το τελικό ποσό ενέργειας που εκπέμπεται από την πηγή του φωτός και μετράται σε W. Η φωτεινότητα δίνει μια μέτρηση του ποσού της ενέργειας που λαμβάνει ο παρατηρητής και μετριέται σε lumens.

Τα χαρακτηριστικά με τα οποία γίνεται ο διαχωρισμός μεταξύ των χρωμάτων είναι η **λαμπρότητα** (brightness), η **απόχρωση** (hue) και η **χρωματική καθαρότητα** ή ποσότητα χρώματος (saturation). Η λαμπρότητα ενσωματώνει την αχρωματική έννοια της έντασης του φωτός. Η απόχρωση είναι ένα χαρακτηριστικό άμεσα εξαρτώμενο από το υπερέχον μήκος κύματος μέσα σε ένα μίγμα από κύματα φωτός. Η απόχρωση δηλαδή αντιπροσωπεύει το υπερισχύον χρώμα που εκλαμβάνεται από έναν παρατηρητή. Όταν δηλαδή λέμε πως ένα αντικείμενο είναι κόκκινο αυτό που εκφράζουμε είναι η απόχρωσή του. Η χρωματική καθαρότητα αναφέρεται στο ποσοστό του λευκού φωτός όταν αυτό αναμειγνύεται με μια απόχρωση. Χρώματα όπως το κόκκινο, το πράσινο, το μπλε έχουν πλήρη χρωματική καθαρότητα. Ο

βαθμός της χρωματικής καθαρότητας είναι αντιστρόφως ανάλογος με την ποσότητα του λευκού φωτός. Η απόχρωση (hue) και η χρωματική καθαρότητα (saturation) μαζί ονομάζονται **χρωματικότητα** (chromaticity). (www.datacolor.com)

4.1.2 Χρωματικό σύστημα CIE

Η Commission Internationale de l' Eclairage ή International Commission on Illumination (CIE) είναι ένας μη κερδοσκοπικός οργανισμός που ιδρύθηκε πριν από 80 χρόνια περίπου με σκοπό την διεθνή συνεργασία και την ανταλλαγή πληροφοριών μεταξύ των κρατών μελών σχετικά με όλα τα θέματα της επιστήμης και της τέχνης του φωτισμού.

Έχει αναγνωριστεί από τον Διεθνή Οργανισμό Προτύπων -ISO- σαν μια αρχή σχετικά με το αντικείμενο του φωτισμού και σαν ένας διεθνής φορέας προτύπων γύρω από αυτό. Στόχος της CIE είναι να δημιουργήσει ένα πρότυπο σύστημα χρωμάτων προκειμένου να προαχθεί η συνεργασία μεταξύ των κατασκευαστών χρωμάτων, μελανιών, βαφών και άλλων υλικών χρωματισμού. Δεδομένου πως δεν υπάρχει ένα μόνο χρωματικό μοντέλο που να μπορεί να περιγράψει όλα τα διαθέσιμα χρώματα, η CIE έχει υιοθετήσει 3 υποθετικά χρώματα σαν το πρότυπο βάση του οποίου προκύπτουν όλα τα υπόλοιπα.

Η προσπάθεια αυτή ξεκίνησε το 1931, οπότε και δημιουργήθηκε μια παραλλαγή του τριγώνου του Maxwell επιλέγοντας ένα ορισμένο κόκκινο, πράσινο και μπλε από τα οποία και δημιουργούνται τα υπόλοιπα χρώματα. Έτσι δημιουργήθηκε ο χάρτης χρωμάτων της CIE. Η CIE για λόγους τυποποίησης καθόρισε τις ακόλουθες τιμές για τα τρία βασικά χρώματα:

- μπλε=435.8 nm
- πράσινο=546.1 nm
- κόκκινο=700 nm

Σε γενικές γραμμές το σύστημα ταξινόμησης της CIE ταξινομεί το χρώμα με βάση

τον τρόπο με τον οποίο βλέπει ο άνθρωπος. Η διαδικασία στηρίχθηκε στην επιστήμη της χρωματομετρίας, δηλαδή της ποσοτικής μέτρησης του χρώματος.

Το 1976 η CIE πρότεινε το χρωματικό μοντέλο CIELAB ή CIE $L^*a^*b^*$. Στο CIELAB το L^* είναι συστατικό φωτεινότητας, ενώ τα a^* και b^* είναι τα συστατικά χρώματος. Ο μετασχηματισμός από το RGB (τριχρωματικό σύστημα Red-Green-Blue) στο CIELAB γίνεται σε δύο βήματα: (1) με το γραμμικό μετασχηματισμό από το RGB στο CIEXYZ και (2) με ένα μη γραμμικό μετασχηματισμό από το CIEXYZ στο CIELAB. Οι τιμές του RGB παίρνονται στο διάστημα $[0, 100]$. Συνεπώς

$$\begin{bmatrix} R_{709} \\ G_{709} \\ B_{709} \end{bmatrix} = \frac{100}{255} \cdot \begin{bmatrix} R \\ G \\ B \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.412453 & 0.35758 & 0.180423 \\ 0.212671 & 0.71516 & 0.072169 \\ 0.019334 & 0.11919 & 0.950227 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} R_{709} \\ G_{709} \\ B_{709} \end{bmatrix}$$

και τέλος

$$\begin{aligned} L^* &= 116 \cdot f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - 16 \\ a^* &= 500 \cdot \left[f\left(\frac{X}{X_n}\right) - f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) \right] \\ b^* &= 200 \cdot \left[f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - f\left(\frac{Z}{Z_n}\right) \right] \end{aligned}$$

με $X_n=96.422$, $Y_n=100$, $Z_n=82.521$ και

$$f(r) = \begin{cases} r^{1/3} & r > 0.008856 \\ 7.7867 \cdot r + 16/116 & \text{αλλιώς} \end{cases}$$

Το CIE 1976 $L^*a^*b^*$ είναι το επικρατέστερο σύστημα μέτρησης χρώματος. Χρησιμοποιείται για να μετράει το χρώμα σε διάφορα υλικά, όπως το μελάνι, τα πλαστικά, τα χρώματα, το χαρτί κ.α. .

Αντίθετες συντεταγμένες χρώματος

Η μέθοδος που μετράει και περιγράφει τα χρώματα δέχεται πληροφορίες από τους κωνικούς δέκτες του ματιού λαμβάνονται ως σκούρα-ανοιχτά, πράσινα-κόκκινα και κίτρινα-μπλε σήματα. Η γενική ιδέα είναι ότι τα χρώματα δεν μπορούν να είναι συγχρόνως κόκκινα και πράσινα, ή κίτρινα και μπλε. Όμως τα χρώματα μπορούν θεωρηθούν ως συνδυασμοί του κόκκινου και κίτρινου, του κόκκινου και μπλε, του πράσινου και κίτρινου και του πράσινου και μπλε.

Το σύστημα CIE $L^*a^*b^*$ είναι τριαξονικό και οι συντεταγμένες του είναι :

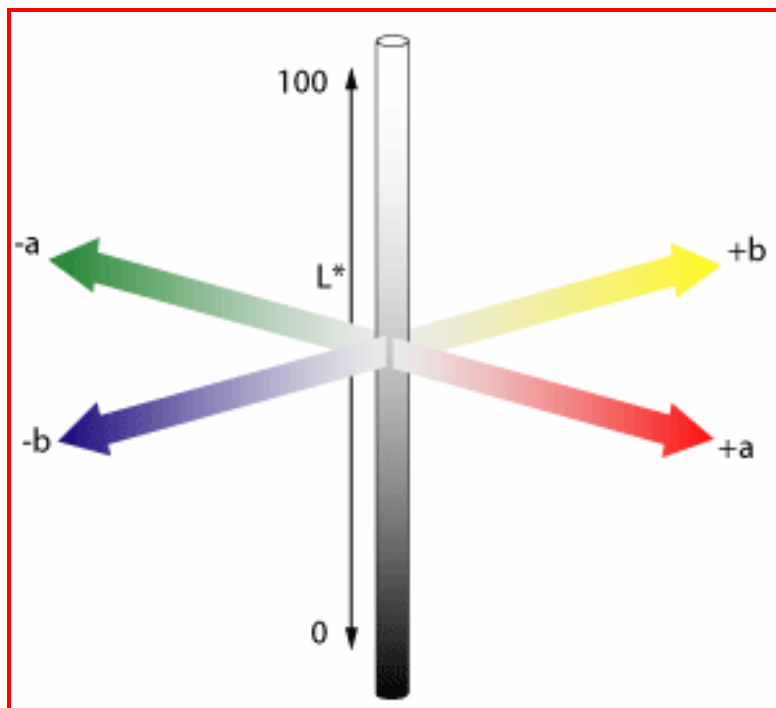
- L^* - Η συντεταγμένη της λευκότητας.
- a^* - Η συντεταγμένη του κόκκινου/πράσινου, που με $+a^*$ δείχνει το κόκκινο και με $-a^*$ το πράσινο.
- b^* - Η συντεταγμένη του κίτρινου/μπλε, που με $+b^*$ δείχνει το κίτρινο και με $-b^*$ το μπλε.

Οι συντεταγμένες αυτές (ενός αντικειμένου) οι L^* , a^* , b^* υπολογίζονται ως εξής :

1. Το αντικείμενο μετριέται σε ένα φασματοφωτόμετρο.
2. Επιλέγεται μια φωτεινή πηγή.
3. Επιλέγεται ένας παρατηρητής υπό οπτική γωνία 2° ή 10° .
4. Οι τιμές (X, Y, Z) υπολογίζονται από τα δεδομένα φωτός-αντικειμένου-παρατηρητή.
5. Οι συντεταγμένες L^* , a^* , and b^* υπολογίζονται από τα X, Y, Z από τις εξισώσεις CIE 1976. (www.datacolor.com)

Το L^* αναπαριστά τη διαφορά μεταξύ φωτεινού και σκούρου, για τα οποία ισχύει $L^*=100$ και $L^*=0$ αντίστοιχα. Το μέγεθος a^* αναπαριστά τη διαφορά μεταξύ του πράσινου ($-a^*$) και κόκκινου ($+a^*$), και η τιμή b^* αναπαριστά τη διαφορά μεταξύ κίτρινου ($+b^*$) και μπλε ($-b^*$). Χρησιμοποιώντας αυτό το σύστημα κάθε χρώμα

αντιστοιχείται σε κάποιο σημείο του διαγράμματος που φαίνεται στο σχήμα 4.2. Οι διαφορές των L^* , a^* , b^* ή E^* αναπαρίστανται αντίστοιχα ως ΔL^* , Δa^* , Δb^* or ΔE^* , όπου $\Delta E^* = \Delta(\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})$. Οι διαφορές αυτές αντιπροσωπεύουν το μέγεθος του χρώματος, αλλά δεν δείχνουν την κατεύθυνση του. (www.specialchem4coatings.com)



Εικ. 4.2 : Τρισσορθόγωνιο σύστημα μέτρησης χρωμάτων CIELAB.

(Πηγή : www.specialchem4coatings.com)

4.1.3 Φασματοφωτόμετρα

Τα φασματοφωτόμετρα είναι τα όργανα που μετρούν τις οπτικές ιδιότητες, τόσο των χρωμάτων όσο και των πληρωτικών υλικών. Η αρχή λειτουργίας του στηρίζεται στο ότι διαχωρίζει το εισερχόμενο φως σε διάφορα μήκη κύματος και μετράει τις παραμέτρους του φωτός σε κάθε ένα από αυτά.

Ένα φασματοφωτόμετρο αποτελείται από τα εξής :

- Πηγή φωτός, από δείγμα ή / και από δέσμη αναφοράς.
- Ένα πλέγμα ανάλυσης, που διαχωρίζει το φως ανάλογα με το μήκος κύματος και εστιάζει το διασκορπισμένο σε ένα σύνολο φωτοανιχνευτών.

- Φωτοανιχνευτές, οι οποίοι ανιχνεύουν το φως και παράγουν ηλεκτρικά σήματα.
- Ενισχυτές και αναλογικά συστήματα που ψηφιοποιούν τα δεδομένα, μετατρέποντας τα σήματα σε αναλογικά δεδομένα για ηλεκτρονικό υπολογιστή.
- Από ένα ηλεκτρονικό υπολογιστή, που εμφανίζει τις μετρήσεις και τα γραφήματα.



Εικ. 4.3 : Φασματοφωτόμετρο.(Πηγή: www.datacolor.com)

4.1.4 Οπτικές ιδιότητες φιλμ χρώματος

Οι τελικές οπτικές ιδιότητες του χρώματος, δηλαδή οι ιδιότητες του φιλμ του χρώματος, είναι αυτές που ενδιαφέρουν τον καταναλωτή. Οι μετριοούνται πάνω σε ειδικές καρτέλες, οι οποίες έχουν γυαλιστερή επιφάνεια. Το μισό της επιφάνειας τους είναι μαύρο και το άλλο μισό λευκό. Οι κάρτες αυτές έχουν καθιερωθεί για να υπάρχουν αντικειμενικά μέτρα σύγκρισης για τα διάφορα χρώματα.

Στις κάρτες αυτές εφαρμόζεται το χρώμα και δημιουργείται το φιλμ. Το πάχος του φιλμ είναι συνήθως 150 μm και 300 μm . Μετά την εφαρμογή του χρώματος, οι κάρτες τοποθετούνται σε δωμάτιο με σταθερή θερμοκρασία ώστε να στεγνώσουν. Μετά από 24 ώρες πραγματοποιούνται οι μετρήσεις.

Οι κυριότερες οπτικές ιδιότητες του φιλμ του χρώματος είναι :

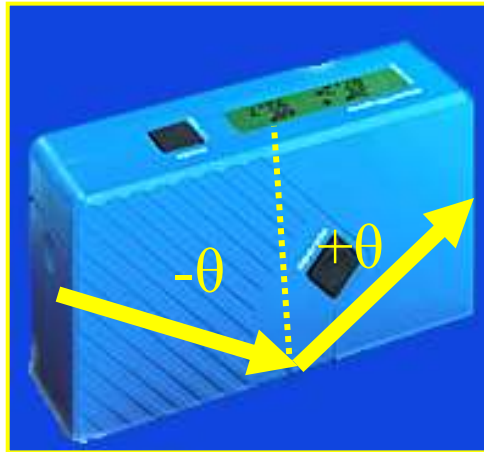
- Οι δείκτες **R_X , R_Y και R_Z** (κατά DIN 53 140). Οι δείκτες αυτοί αντιστοιχούν στα μεγέθη X , Y και Z που προαναφέρθηκαν στην παράγραφο 4.1.2. τα μεγέθη αυτά μετριοούνται πάνω σε κάρτες, με γυαλιστερή επιφάνεια. Η μισή κάρτα έχει χρώμα μαύρο και το υπόλοιπο είναι άσπρο. Οι δείκτες **R_X , R_Y και R_Z** μετρούνται στην λευκή περιοχή της κάρτας, ενώ ο δείκτης **R_Y** και στη μαύρη περιοχή. Τότε αναφέρεται η ένδειξη λευκό ή μαύρο αντίστοιχα.
- Ο δείκτης **κιτρινισμού b^*** (yellowness index) (κατά DIN 53 140).
- Το κλάσμα **Contrast-ratio ή η αναλογία χρωματικών αντιθέσεων**, (κατά ISO 2814), το οποίο δείχνει την αδιαφάνεια (opacity) ενός χρώματος και υπολογίζεται από τον τύπο,

$$\text{Contrast Ratio} = X_Y (\text{μαύρο}) / X_Y (\text{λευκό}) * 100$$

- Ο δείκτης **γυαλάδα ή gloss (κατά DIN 67 530)**. Η γυαλάδα ορίζεται ως τη σχέση,

$$G = V_{\text{δείγματος}} / V_{\text{πρότυπο}},$$

όπου τα μεγέθη $V_{\text{δείγματος}}$ και $V_{\text{πρότυπο}}$ είναι συνάρτηση της γωνίας θ , που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Εικ. 4.4 : Μέτρηση με glossmeter. (Πηγή : www.cis.rit.edu)



Εικ. 4.5 : Όργανο που μετράει την γυαλάδα του φιλμ χρώματος.
(Πηγή : www.bykgardner.com)

4.1.5 Οπτικές ιδιότητες πληρωτικών υλικών

Οι οπτικές ιδιότητες των πληρωτικών υλικών που μετρήθηκαν στο χρωματικό σύστημα CIELAB είναι :

- Ο δείκτης λευκότητας L^*
- Ο δείκτης κοκκινισμού a^*
- Ο δείκτης κιτρινισμού b^*

4.2 Μηχανικές ιδιότητες φιλμ χρώματος

Οι κυριότερες μηχανικές ιδιότητες του φιλμ του χρώματος είναι η **αντίσταση σε απότριψη εν υγρώ** (wet scrub resistance) και η **πυκνότητα φιλμ** (film density) χρώματος.

4.2.1 Υγρή αντίσταση σε απότριψη (κατά DIN 53 778)

Είναι η αντοχή του φιλμ σε απότριψη εν υγρώ. Είναι πολύ σημαντική παράμετρος για το χρόνο ζωής του φιλμ και την αντοχή του σε συνθήκες φθοράς. Μετράει πόσο αντέχει ένα χρώμα στο πλύσιμο. Επηρεάζεται από τα πληρωτικά υλικά, τα πιγμέντα και το συνδετικό υλικό.



Εικ. 4.6 : Συσκευή που γίνεται η μέτρηση της αντίστασης σε απότριψη εν υγρώ.

(Πηγή : www.pra.org.uk)

Το χρώμα που θα μετρηθεί εφαρμόζεται στην καρτέλα ώστε να έχει τέτοιο πάχος που να αντέχει 200 κύκλους διάβρωσης. Εφόσον στεγνώσει ύστερα από κάποιο χρονικό διάστημα (τοποθετείται σε χώρο με σταθερή θερμοκρασία 23 °C συνήθως για 7 και 28 ημέρες), η καρτέλα ζυγίζεται, τοποθετείται στην ειδική συσκευή και ρυθμίζεται για 200 κύκλους. Αφού θα στεγνώσει η καρτέλα ξαναζυγίζεται και υπολογίζεται η απώλεια μάζας του χρώματος. Όσο πιο λίγο χρώμα αφαιρείται τόσο μεγαλύτερη είναι και η αντοχή του φιλμ σε συνθήκες φθοράς. Από την πυκνότητα του φιλμ υπολογίζεται και το πάχος του φιλμ που αφαιρέθηκε κατά την καταπόνηση αυτή.

4.2.2 Πυκνότητα φιλμ (κατά ISO 11998)

Η πυκνότητα φιλμ των χρωμάτων υπολογίζεται από τη σχέση $d = m / V$, όπου d η πυκνότητα του φιλμ, m η μάζα του χρώματος και V ο όγκος του φιλμ. Το χρώμα εφαρμόζεται πάνω σε μια ειδική κάρτα συγκεκριμένου μεγέθους ώστε να είναι γνωστό το εμβαδόν της. Η κάρτα αυτή ζυγίζεται πριν και μετά την εφαρμογή του χρώματος και έτσι από τη διαφορά βάρους υπολογίζεται η μάζα του χρώματος που εφαρμόστηκε. Το πάχος του φιλμ είναι προκαθορισμένο, συνήθως είναι 150 μm και 300 μm . Από το πάχος και το εμβαδόν της κάρτας υπολογίζεται πολύ εύκολα ο όγκος του χρώματος V και με την μάζα m υπολογίζεται τελικά η πυκνότητα d του φιλμ.

Η πυκνότητα του φιλμ είναι σημαντική γιατί συνδέεται άμεσα με την καλυπτικότητα που έχει ένα χρώμα. Ως καλυπτικότητα μπορεί να οριστεί και η αδιαφάνεια ενός φιλμ χρώματος, δηλαδή κατά πόσο περνάει το φως μέσα από αυτό. Η πυκνότητα (άρα και η καλυπτικότητα) ενός χρώματος εξαρτάται από το μέγεθος κόκκων των πληρωτικών υλικών. Δηλαδή ένα λεπτόκοκκο υλικό θα δώσει μικρότερη πυκνότητα στο φιλμ από ότι ένα χονδρόκοκκο. Αυτό εξηγείται γιατί ο όγκος (παρανομαστής) ενός λεπτόκοκκου υλικού είναι πολύ μεγαλύτερος από τον όγκο ενός χονδρόκοκκου υλικού.

4.3 Κοκκομετρία πληρωτικών υλικών

Το μέγεθος κόκκων είναι η ιδιότητα των πληρωτικών υλικών που τα διαχωρίζει ως προϊόντα. Το μέγεθος αλλά και η κατανομή των κόκκων παίζει σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες των τελικών προϊόντων στα οποία προστίθενται. Η κοκκομετρία των πληρωτικών υλικών είναι μια ιδιότητα που πρέπει να ελέγχεται καθημερινά αρκετές φορές κατά την παραγωγή, καθώς πρέπει να παραμένει σταθερή και να ανταποκρίνεται στις προδιαγραφές του κάθε προϊόντος.

Η μέτρηση του μεγέθους των κόκκων γίνεται με δύο τρόπους, με κόσκινα και με περίθλαση δέσμης laser. Η κοσκίνηση διαρκεί περισσότερο χρόνο και γίνεται δια χειρός αλλά είναι σχετικά ακριβής. Το κυριότερο μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι υπάρχουν κόσκινα μέχρι ένα συγκεκριμένο άνοιγμα οπών (μερικών μm), και αυτό

αποτελεί πρόβλημα γιατί υπάρχουν πληρωτικά υλικά μικρότερα του 1 μm . Η μέθοδος περίθλασης δέσμης laser για τον καθορισμό του μεγέθους κόκκου, είναι πιο γρήγορη, μετρά πιο μεγάλο φάσμα μεγέθους (και κάτω από 1 μm) και είναι αυτόματη. Συνήθως γίνονται μετρήσεις των προϊόντων και με τις δύο μεθόδους, όταν το επιτρέπει το μέγεθος κόκκων τους. Όλα τα όργανα που χρησιμοποιούνται στον έλεγχο ποιότητας προϊόντων πιστοποιούνται από αρμόδιους φορείς.

4.3.1 Κοσκίνηση

Η παραδοσιακή μέθοδος μέτρησης των κόκκων με κόσκινα γίνεται ως εξής : το υλικό που είναι μικρότερο από τις οπές του κόσκινου περνά μέσα από αυτές ενώ αυτό που είναι μεγαλύτερο παραμένει. Η κατανομή μεγέθους των κόκκων τότε εκφράζεται ως το % κ.β. ποσοστό που έμεινε και που πέρασε σε κάθε κόσκινο από μια σειρά κόσκινων (Εικ. 4.5). Στη σειρά πρώτο τοποθετείται το κόσκινο με τη μεγαλύτερη διάμετρο οπών, ενώ τελευταίο είναι το κόσκινο με τη μικρότερη διάμετρο οπών.



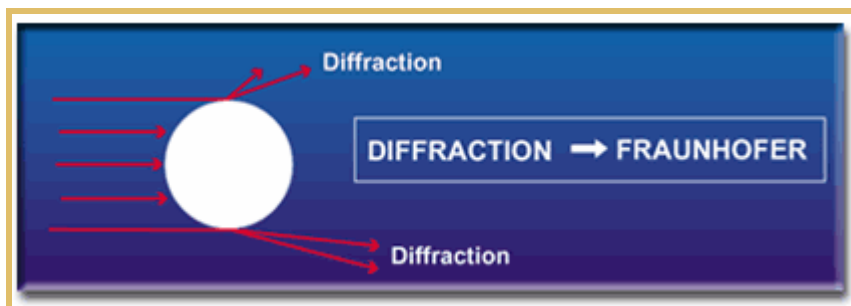
Εικ. 4.7: Σειρά κόσκινων. (Πηγή: Institute of material processing)

4.3.2 Όργανο μέτρησης κοκκομετρίας με laser

Η αρχή λειτουργίας των οργάνων αυτών στηρίζεται στην μέτρηση του μεγέθους των σωματιδίων (σκόνη, χρώματα και αιωρήματα) χρησιμοποιώντας την περίθλαση και διάχυση μιας δέσμης laser.

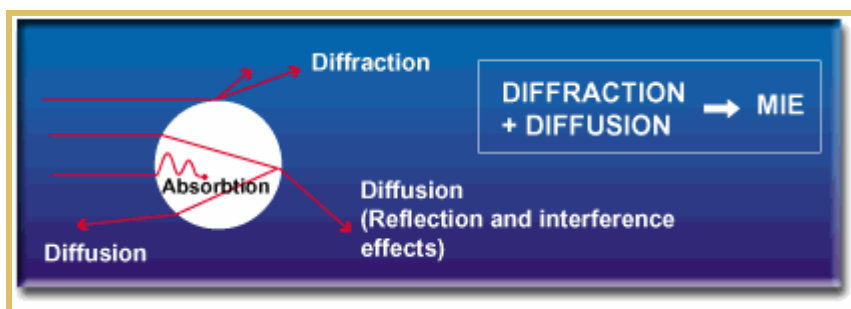
Χρησιμοποιούνται δύο θεωρίες για τον προσδιορισμό του μεγέθους κόκκων :

- Η θεωρία του **Fraunhofer**, η οποία στηρίζεται στην περίθλαση των ακτινών laser (diffraction).



Εικ. 4.8: Περίθλαση ακτινών laser-θεωρία Fraunhofer. (Πηγή: www.cilas.com)

- Η θεωρία του **Mie**, η οποία στηρίζεται στην περίθλαση και διάχυση των ακτινών laser (diffraction and diffusion).

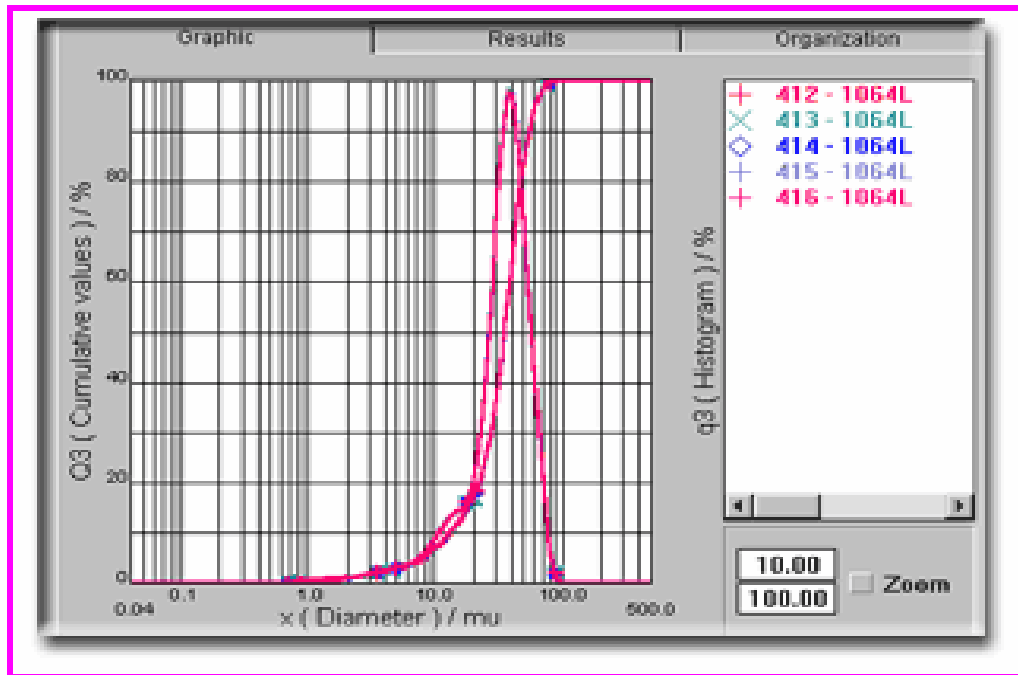


Εικ. 4.9: Περίθλαση και διάχυση ακτινών laser-θεωρία Mie.

(Πηγή: www.cilas.com)

Το φάσμα μέτρησης των οργάνων είναι από 0,04 μm έως 500 μm . Το όργανο μέτρησης συνδέεται με μονάδα ηλεκτρονικού υπολογιστή και τα αποτελέσματα της μέτρησης καθώς και η καμπύλη κατανομής αποτυπώνονται στην οθόνη. Μία μέτρηση

διαρκεί λίγα μόλις λεπτά και έτσι είναι δυνατόν να πραγματοποιούνται δεκάδες μετρήσεις σε μία ημέρα, πράγμα που απαιτεί η παραγωγή. Τα κύρια κοκκομετρικά μεγέθη που χαρακτηρίζουν τα πληρωτικά υλικά στο εμπόριο είναι το d_{50} και το d_{98} ή d_{97} , που αντιστοιχεί στη διάμετρο (σε μm), που έχουν το 50 %, το 98 % ή το 97% των σωματιδίων του πληρωτικού υλικού. Επίσης σημαντική είναι και η καμπύλη κατανομής μεγέθους κόκκων.



Εικ. 4.10: Τυπική καμπύλη κατανομής μεγέθους κόκκων. (Πηγή: www.cilas.com)

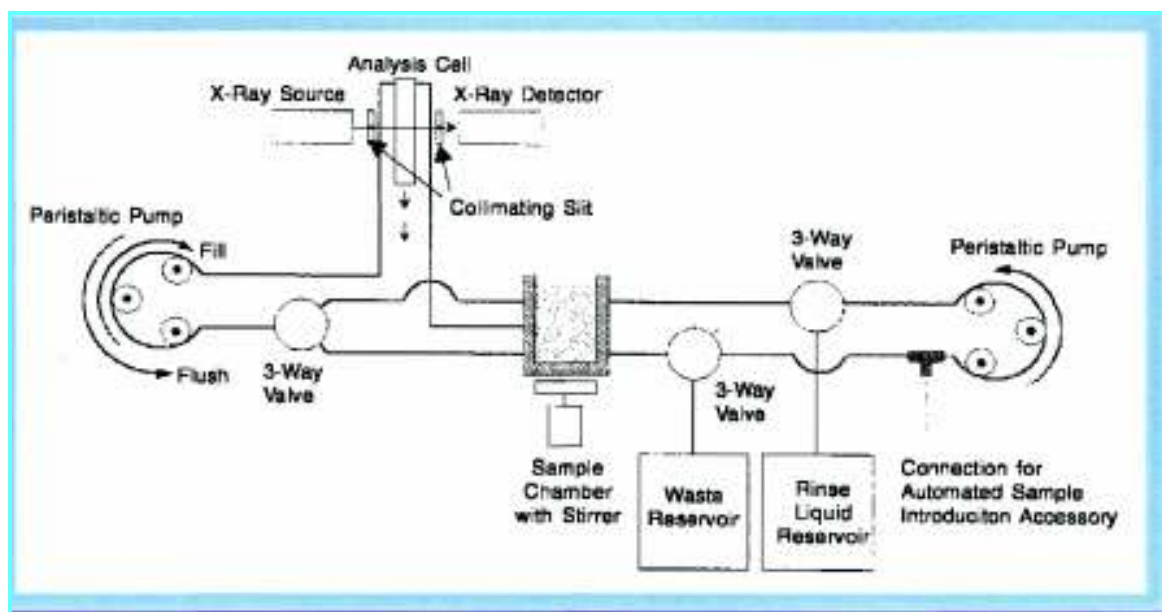


Εικ. 4.11: Όργανο μέτρησης μεγέθους κόκκων με laser. (Πηγή: www.cilas.com)

4.3.3 Όργανο μέτρησης κοκκομετρίας με καθίζηση κόκκων

Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στη καθίζηση των τεμαχιδίων, των οποίων τελικά προσδιορίζεται το μέγεθος κόκκων. Η αρχή λειτουργία βασίζεται στην απορρόφηση ακτινών X από τα τεμάχια που καθιζάνουν. Η ανάλυση αυτή είναι σύμφωνη με τη θεωρία καθίζησης του Stokes.

Το φάσμα μέτρησης των οργάνων αυτών είναι από 0,1-50 μm . Στην Εικ. 4.12 φαίνεται σχηματικά ο τρόπος λειτουργίας του οργάνου.



Εικ. 4.12 : Διάγραμμα ροής του οργάνου μέτρησης κοκκομετρίας με καταβύθιση.

(Πηγή OMYA S.A.)

-ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5-

«Πειραματικό μέρος»

Στόχος. Σκοπός της διπλωματικής αυτής εργασίας είναι να δείξει την εφαρμογή του ανθρακικού ασβεστίου ως πληρωτικό υλικό στη βιομηχανία χρωμάτων, και συγκεκριμένα στα πλαστικά χρώματα. Στη μελέτη που έγινε χρησιμοποιήθηκε ανθρακικό ασβέστιο από τα ασβεστολιθικά κοιτάσματα στην Κεφαλονιά, στην περιοχή Μηνιές, της εταιρίας IONIAN KALK A.E.

Το συγκεκριμένο κοίτασμα υπάγεται στους μαλακούς ασβεστόλιθους (υφαλογενείς) και έχει Μειοκαινική ηλικία. Έχει σχηματισθεί από θραύσματα κοραλλιών και φυκών και για το λόγο αυτό περιέχει πολύ μικρό ποσοστό μη ασβεστολιθικών προσμείξεων. Στο συγκεκριμένο κοίτασμα έχουν βρεθεί απολιθώματα από κοράλλια και διάφορα μαλάκια.



Εικ. 5.1 : Απολίθωμα (κοχύλι) από το κοίτασμα ασβεστολίθων της Κεφαλονιάς.
(πηγή IONIAN KALK A.E.)

Το κοίτασμα αποτελεί άριστη πρώτη ύλη για πληρωτικά υλικά, καθώς χαρακτηρίζεται από μεγάλη χημική καθαρότητα σε $\text{CaCO}_3 > 99 \%$, υψηλή

λευκότητα, από μικρή σκληρότητα, 2,5 κατά Mohs σε σχέση με τους κοινούς ασβεστόλιθους, γεγονός που διευκολύνει τόσο την εξόρυξη όσο και την επεξεργασία.



Εικ. 5.2 : Εκμετάλλευση μαλακών ασβεστόλιθων στην Κεφαλονιά.

(πηγή : *IONIAN KALK A.E.*)

Η χημική σύσταση του CaCO_3 είναι :

- $\text{CaCO}_3 \geq 99 \%$
- $\text{MgO} \leq 0,15 \%$
- $\text{SiO}_2 \leq 0,05 \%$
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0,01 \%$

Τα αδιάλυτα σε HCl είναι $\leq 0,1 \%$.

5.1 Το ανθρακικό ασβέστιο και το διοξείδιο του τιτανίου

Το διοξείδιο του τιτανίου θεωρείται εδώ και πολλά χρόνια ως η κυριότερη λευκή χρωστική. Η ικανότητα του να ανακλά και να διασκεδάζει την ορατή και την υπεριώδη ακτινοβολία προέρχεται από τον υψηλό δείκτη διαθλάσεως του. Πρόκειται για μια απαραίτητη αλλά ακριβή πρώτη ύλη για τα χρώματα λευκής βάσης. Προκειμένου να μειωθεί το κόστος παραγωγής των χρωμάτων αλλά και για να διατηρηθεί η ποιότητα του τελικού προϊόντος, έχουν γίνει διάφορες έρευνες για μερική αντικατάσταση του διοξειδίου του τιτανίου από άλλες λευκές χρωστικές, χαμηλότερου κόστους.

Ένα υλικό που μπορεί να αντικαταστήσει μερικώς το διοξείδιο του τιτανίου είναι το ανθρακικό ασβέστιο, που ο ρόλος του είναι περισσότερο καλυπτικός παρά χρωστικός. Η έρευνα που έγινε και παρουσιάζεται παρακάτω έρχεται να δείξει ότι αυτό είναι εφικτό και ότι το ανθρακικό ασβέστιο σήμερα μπορεί να χαρακτηριστεί ως μοντέρνο πολυχρηστικό βιομηχανικό ορυκτό.

Το ανθρακικό ασβέστιο εκτός από την κύρια εφαρμογή του ως πληρωτικό υλικό στη βιομηχανία χρωμάτων μπορεί να διαδραματίσει ρόλο συστατικού που προσφέρει υψηλή λευκότητα σε χρώματα λευκής βάσης. Βασική προϋπόθεση για την εφαρμογή αυτή αποτελεί η υψηλή περιεκτικότητα του υλικού σε CaCO_3 σε ποσοστό τουλάχιστον 99,5 %. Είναι σπάνιο να υπάρξει κοίτασμα με τόσο υψηλή περιεκτικότητα σε CaCO_3 , δύσκολο δε να παραχθεί ένα τόσο καθαρό χημικώς σε CaCO_3 προϊόν, λόγω του υψηλού κόστους παραγωγής του και διαχωρισμού του από τα σύνδρομα ορυκτά και της χαμηλής τιμής πώλησης του.

Όταν λοιπόν εκπληρώνεται αυτή η προϋπόθεση, το ανθρακικό ασβέστιο μπορεί να αντικαταστήσει μέρος του διοξειδίου του τιτανίου TiO_2 , το οποίο χρησιμοποιείται ως λευκή χρωστική στα χρώματα, δίχως να αλλάξει η ποιότητα του χρώματος. Και αυτό είναι μεγάλο πλεονέκτημα για τις βιομηχανίες χρωμάτων, διότι το διοξείδιο του τιτανίου είναι μία πρώτη ύλη με υψηλή τιμή πώλησης. Αυτό συνεπάγεται μεγάλη μείωση του κόστους παραγωγής χρωμάτων, χωρίς μεταβολή της ποιότητας του τελικού προϊόντος. Το ερώτημα που τίθεται είναι κατά πόσο μπορεί να αντικαταστήσει το ανθρακικό ασβέστιο το διοξείδιο του τιτανίου. Επίσης ποια είναι

ακριβώς η ιδανική αναλογία βάρους ανθρακικού ασβεστίου προς διοξείδιο του τιτανίου δίδως να αλλάξει η ποιότητα του χρώματος.

Προκειμένου να απαντηθούν αυτά τα σημαντικά ερωτήματα, πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων και μετρήσεων. Παρακάτω παρατίθεται η μεθοδολογία της έρευνας που πραγματοποιήθηκε για το σκοπό αυτό.

5.1.1 Περιγραφή πειράματος

Η έρευνα πραγματοποιήθηκε σε ένα πλαστικό χρώμα λευκής βάσης, το οποίο θεωρείται καλής ποιότητας με 18 % κ.β. σε TiO_2 . Σε σταδιακά βήματα μειώθηκε το ποσοστό του TiO_2 κατά 12,5 % κάθε φορά και αντικαταστάθηκε αντίστοιχα από CaCO_3 . Η σύσταση παρέμεινε σταθερή όσον αφορά στα υπόλοιπα συστατικά.

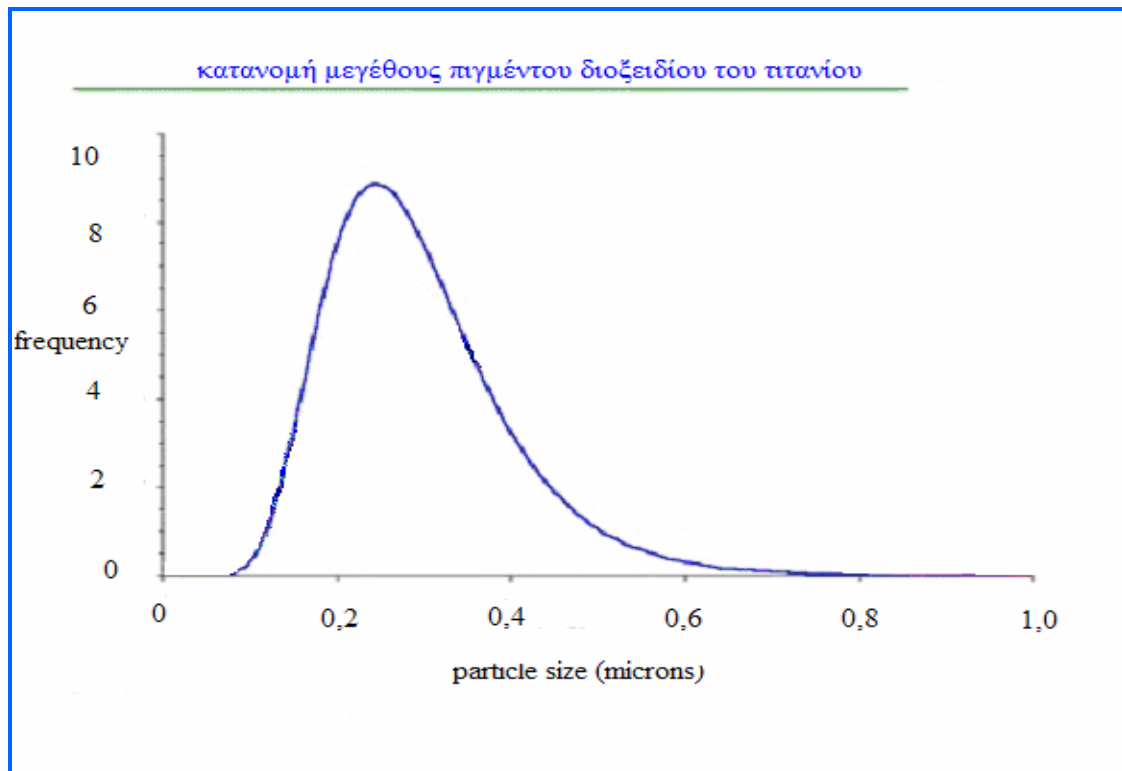
Αρχικά η σύσταση του πλαστικού χρώματος έχει ως εξής :

- 33% κ.β. νερό απιονισμένο,
- 18% κ.β. TiO_2 (η ποσότητα αυτή θα μεταβάλλεται),
- 36% κ.β. πληρωτικά υλικά (τάλκης και ανθρακικό ασβέστιο),
- 13% κ.β. συνδετικά υλικά (οργανικής σύστασης).

Πίνακας 5.1 Συνταγές των χρωμάτων με το ποσοστό σε TiO_2 και σε CaCO_3 .

Συνταγή / Ποσοστό	TiO_2	CaCO_3
X1	18.00	0.00
X2	15.75	2.25
X3	13.50	4.50
X4	11.25	6.75
X5	9.00	9.00
X6	6.75	11.25
X7	4.50	13.50
X8	2.25	15.75
X9	0.00	18.00

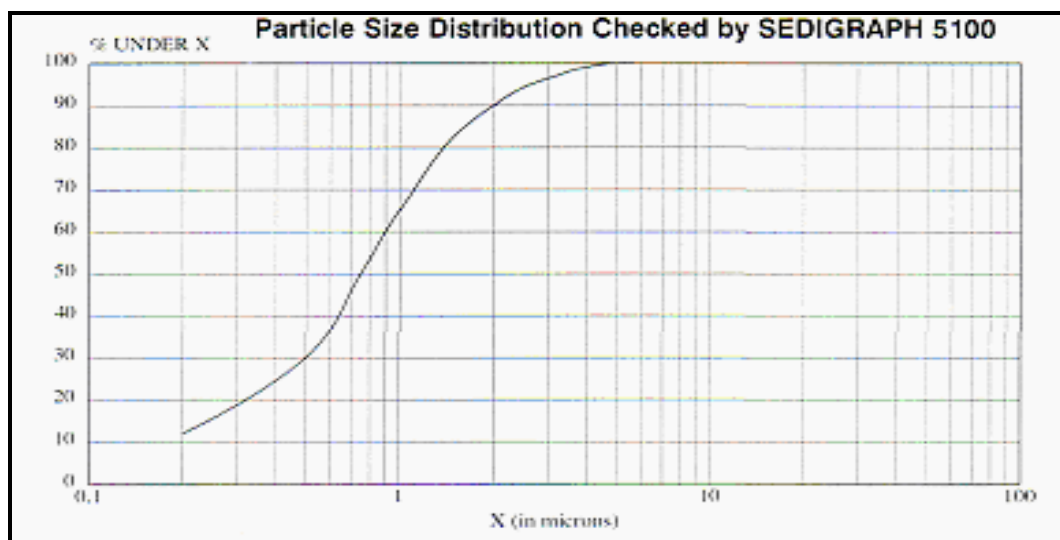
- **TiO₂.** Το **διοξείδιο του τιτανίου** που χρησιμοποιήθηκε στην έρευνα ήταν ρουτίλιο επιφανειακά επικαλυμμένο με Al₂O₃, ZrO₂ και οργανικές ενώσεις. Το συγκεκριμένο υλικό είναι ένα λευκό πιγμέντο που προσφέρει στα χρώματα μεγάλη καλυπτικότητα, γυαλάδα και λευκό χρώμα. Το μέγεθος κόκκων του δεν ξεπερνά τα 0,5 μm, όπως φαίνεται και στην καμπύλη κατανομής του (Διάγρ. 5.1).



Διάγρ. 5.1 : Καμπύλη κατανομής μεγέθους του πιγμέντου του TiO₂. (πηγή : OMYA S.A.)

Οι οπτικές ιδιότητες του υλικού αυτού είναι

- **L* = 96 %**
- **b* = 1,7 %**
- **CaCO₃.** Το πληρωτικό υλικό **ανθρακικού ασβεστίου** που χρησιμοποιήθηκε στην έρευνα, έχει κοκκομετρικά μεγέθη **d₅₀ = 0,75 μm** και **d₉₈ = 3,5 μm** (μετρημένο με το Sedigraph 5100, Διάγρ. 5.2).



Διάγρ. 5.2 : Καμπύλη κατανομής μεγέθους του πληρωτικού υλικού CaCO_3 .
(Πηγή : IONIAN KALK S.A.)

Τα κύρια οπτικά του χαρακτηριστικά είναι :

- $L^* = 98,5 \%$
- $b^* = 1,0 \%$

5.1.2 Μετρήσεις οπτικών ιδιοτήτων

Οι οπτικές ιδιότητες που μετρήθηκαν είναι οι εξής :

- Οι δείκτες R_X (λευκό), R_Y (λευκό) και R_Z (λευκό)
- R_Y (μαύρο)
- Δείκτης κιτρινισμού
- Contrast Ratio
- 85° Gloss

Ακολουθεί ο **πίνακας 5.2** με τις μετρήσεις των **οπτικών ιδιοτήτων** για φιλμ χρώματος με πάχος **150 μm** . Για κάθε χρώμα μετρήθηκαν 5 κάρτες και ως τελική τιμή υπολογίστηκε ο μέσος όρος τους.

Πίνακας 5.2 Μτρήσεις των οπτικών ιδιοτήτων για φιλμ χρώματος (150 μm). Οι τιμές X1-X9 αντιστοιχούν στις συνταγές του πίνακα 5.1.

Τιμές/ δείγματα	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9
R _X (λευκό) 1	91,5	91,5	91,6	91,6	91,4	91,2	90,8	90,4	89,5
R _X (λευκό) 2	91,5	91,6	91,7	91,5	91,4	91,3	91,0	90,4	89,6
R _X (λευκό) 3	91,6	91,6	91,6	91,5	91,4	91,2	91,0	90,4	89,5
R _X (λευκό) 4	91,6	91,5	91,6	91,5	91,3	91,2	90,9	90,5	89,5
R _X (λευκό) 5	91,6	91,6	91,7	91,6	91,3	91,2	90,8	90,5	89,4
Μέσος όρος R_X (λευκό)	91,6	91,6	91,6	91,5	91,4	91,2	90,9	90,4	89,5
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9
R _Y (λευκό) 1	91,2	91,3	91,4	91,4	91,1	90,9	90,5	90,0	89,0
R _Y (λευκό) 2	91,3	91,4	91,4	91,2	91,1	91,0	90,6	90,0	89,0
R _Y (λευκό) 3	91,4	91,4	91,4	91,2	91,1	90,9	90,6	90,0	89,0
R _Y (λευκό) 4	91,4	91,3	91,4	91,2	91,0	90,9	90,6	90,0	89,0
R _Y (λευκό) 5	91,5	91,4	91,4	91,3	91,0	90,9	90,4	90,1	88,9
Μέσος όρος R_Y (λευκό)	91,4	91,4	91,4	91,3	91,1	90,9	90,5	90,0	89,0
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9
R _Z (λευκό) 1	89,1	89,1	89,2	89,1	88,8	88,5	88,0	87,3	85,8
R _Z (λευκό) 2	89,1	89,1	89,2	88,9	88,8	88,7	88,1	87,3	85,9
R _Z (λευκό) 3	89,2	89,2	89,1	88,9	88,8	88,5	88,1	87,3	85,8
R _Z (λευκό) 4	89,2	89,2	89,1	88,9	88,7	88,5	88,1	87,4	85,9
R _Z (λευκό) 5	89,2	89,2	89,2	89,0	88,7	88,5	88,0	87,4	85,8
Μέσος όρος R_Z (λευκό)	89,2	89,2	89,2	89,0	88,8	88,5	88,1	87,3	85,8
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9
R _Y (μαύρο) 1	86,5	86,4	86,5	86,5	86,0	84,9	83,9	81,7	77,3
R _Y (μαύρο) 2	86,5	86,4	86,8	86,6	85,9	85,5	84,0	82,0	76,2
R _Y (μαύρο) 3	86,4	86,4	86,4	86,3	86,0	85,0	84,1	81,4	75,7
R _Y (μαύρο) 4	86,6	86,6	86,6	86,1	85,9	85,3	83,8	82,0	76,0
R _Y (μαύρο) 5	86,9	86,6	86,4	86,4	85,5	85,1	83,4	82,0	75,4
Μέσος όρος R_Y(μαύρο)	86,6	86,5	86,4	86,4	85,9	85,2	83,8	81,8	76,1
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9

Δείκτης κιτρινισμού b*	2,6	2,7	2,7	2,8	2,9	2,9	3,1	3,4	4,2
Contrast Ratio	94,8	94,6	94,6	94,7	94,3	93,7	92,6	90,4	85,6
85° Gloss	1,6	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,3	2,4

Ομοίως ακολουθεί ο **πίνακας 5.3** με τις μετρήσεις των **οπτικών ιδιοτήτων** για φιλμ χρώματος με πάχος **300 μm**. Σημειώνεται ότι και σε αυτή την περίπτωση για κάθε χρώμα μετρήθηκαν 5 κάρτες και ως τελική τιμή υπολογίσθηκε ο μέσος όρος τους.

Πίνακας 5.3 : Μετρήσεις των οπτικών ιδιοτήτων για φιλμ χρώματος (300 μm).

Τιμές/ δείγματα	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9
R _X (λευκό) 1	92,5	92,5	92,6	92,4	92,3	92,2	91,8	91,2	90,1
R _X (λευκό) 2	92,5	92,5	92,5	92,4	92,3	92,1	91,8	91,2	90,1
R _X (λευκό) 3	92,5	92,5	92,6	92,4	92,3	92,1	91,8	91,2	90,1
R _X (λευκό) 4	92,5	92,5	92,6	92,4	92,3	92,2	91,9	91,3	90,1
R _X (λευκό) 5	92,5	92,5	92,5	92,4	92,4	92,1	91,8	91,3	90,1
Μέσος όρος R_X (white)	92,5	92,5	92,6	92,4	92,3	92,1	91,8	91,2	90,1
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9
R _Y (λευκό) 1	92,3	92,3	92,3	92,1	92,0	91,8	91,4	90,8	89,6
R _Y (λευκό) 2	92,3	92,3	92,3	92,1	92,0	91,8	91,5	90,8	89,5
R _Y (λευκό) 3	92,3	92,3	92,4	92,1	92,0	91,8	91,5	90,8	89,6
R _Y (λευκό) 4	92,3	92,3	92,4	92,1	92,1	91,9	91,5	90,8	89,6
R _Y (λευκό) 5	92,3	92,3	92,3	92,1	92,0	91,8	91,4	90,8	89,5
Μέσος όρος R_Y (λευκό)	92,3	92,3	92,3	92,1	92,0	91,8	91,5	90,8	89,5
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9
R _Z (λευκό) 1	89,8	89,8	89,9	89,6	89,5	89,3	88,9	88,1	86,5
R _Z (λευκό) 2	89,8	89,8	89,8	89,6	89,5	89,2	88,9	88,1	86,5
R _Z (λευκό) 3	89,8	89,8	89,9	89,6	89,5	89,3	88,9	88,1	86,5
R _Z (λευκό) 4	89,8	89,8	89,9	89,6	89,6	89,3	88,9	88,1	86,5
R _Z (λευκό) 5	89,8	89,8	89,8	89,6	89,6	89,3	88,9	88,1	86,4
Μέσος όρος R_Z (λευκό)	89,8	89,8	89,9	89,6	89,5	89,3	88,9	88,1	86,5
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9
R _Y (μαύρο) 1	90,9	90,8	91,0	90,4	90,4	90,1	89,2	87,8	84,1
R _Y (μαύρο) 2	90,9	90,9	90,9	90,7	90,5	90,1	89,3	87,9	84,2

R _Y (μαύρο) 3	90,8	90,9	90,9	90,6	90,5	90,1	89,4	87,9	84,4
R _Y (μαύρο) 4	90,9	90,9	90,9	90,7	90,5	90,1	89,4	88,0	84,6
R _Y (μαύρο) 5	90,9	90,8	90,8	90,8	90,5	90,0	89,3	88,1	84,5
Μέσος όρος R_Y(μαύρο)	90,9	90,9	90,9	90,6	90,5	90,1	89,3	87,9	84,4
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9
Δείκτης κιτρινισμού b*	2,9	2,9	2,9	3,0	3,0	3,1	3,2	3,4	4,1
Contrast Ratio	98,5	98,4	98,4	98,4	98,3	98,1	97,6	96,8	94,2
85° Gloss	1,8	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3	2,5	2,7

5.1.3 Μετρήσεις μηχανικών ιδιοτήτων

Οι μηχανικές ιδιότητες που μετρήθηκαν είναι οι εξής :

- Πυκνότητα του film χρώματος κατά ISO 11998.
- Υγρή αντίσταση σε απότριψη κατά ISO 11998 μετά από 7 ημέρες.

Οι παραπάνω μηχανικές ιδιότητες μετρήθηκαν μόνο για τα δύο ακραία δείγματα καθώς και για το μεσαίο, δηλαδή για τα **X1**, **X5** και **X9**. Σε έξι δείγματα έγιναν τρεις μετρήσεις ανά δείγμα και ελήφθη ο μέσος όρος.

Πίνακας 5.4 : Μετρήσεις για την πυκνότητα του φιλμ.

Τιμές/ δείγματα	X1	X5	X9
Μάζα καρτέλας (g)	1,313	1,290	1,302
Μάζα κάρτας με φιλμ (g) No1	2,081	2,076	2,084
Μάζα κάρτας με φιλμ (g) No2	2,087	2,066	2,080
Μάζα κάρτας με φιλμ (g) No3	2,086	2,060	2,068
Μάζα κάρτας με φιλμ (g) No4	2,108	2,063	2,081
Μάζα κάρτας με φιλμ (g) No5	2,090	1,940	2,080
Μάζα κάρτας με φιλμ (g) No6	2,094	2,059	2,137
Μέσος όρος μάζας καρτέλας και φιλμ (g)	2,091	2,041	2,088
Πάχος κάρτας (mm)	X1	X5	X9
Πάχος κάρτας (mm) No1 (1)	0,273	0,270	0,277

-ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ-

Πάχος κάρτας (mm) No1 (2)	0,273	0,268	0,27
Πάχος κάρτας (mm) No1 (3)	0,269	0,270	0,271
Πάχος κάρτας (mm) No2 (1)	0,276	0,267	0,272
Πάχος κάρτας (mm) No2 (2)	0,274	0,265	0,272
Πάχος κάρτας (mm) No2 (3)	0,274	0,270	0,271
Πάχος κάρτας (mm) No3 (1)	0,272	0,269	0,271
Πάχος κάρτας (mm) No3 (2)	0,276	0,269	0,266
Πάχος κάρτας (mm) No3 (3)	0,277	0,269	0,285
Πάχος κάρτας (mm) No4 (1)	0,280	0,270	0,272
Πάχος κάρτας (mm) No4 (2)	0,281	0,271	0,273
Πάχος κάρτας (mm) No4 (3)	0,276	0,272	0,272
Πάχος κάρτας (mm) No5 (1)	0,270	0,267	0,272
Πάχος κάρτας (mm) No5 (2)	0,273	0,270	0,274
Πάχος κάρτας (mm) No5 (3)	0,274	0,270	0,268
Πάχος κάρτας (mm) No6 (1)	0,275	0,270	0,274
Πάχος κάρτας (mm) No6 (2)	0,275	0,272	0,271
Πάχος κάρτας (mm) No6 (3)	0,276	0,269	0,268
Μέσος όρος πάχους κάρτας (mm)	0,275	0,269	0,272
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm)	X1	X5	X9
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No1 (1)	0,377	0,382	0,393
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No1 (2)	0,375	0,390	0,394
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No1 (3)	0,379	0,389	0,399
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No2 (1)	0,382	0,385	0,394
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No2 (2)	0,382	0,383	0,393
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No2 (3)	0,381	0,385	0,394
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No3 (1)	0,381	0,383	0,395
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No3 (2)	0,383	0,384	0,388
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No3 (3)	0,383	0,384	0,394
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No4 (1)	0,387	0,386	0,395
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No4 (2)	0,387	0,386	0,396
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No4 (3)	0,385	0,383	0,397
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No5 (1)	0,380	0,383	0,397
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No5 (2)	0,380	0,377	0,398

Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) Νο5 (3)	0,384	0,382	0,396
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) Νο6 (1)	0,384	0,379	0,399
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) Νο6 (2)	0,385	0,380	0,407
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) Νο6 (3)	0,386	0,381	0,407
Μέσος όρος πάχους κάρτας και φιλμ (mm)	0,382	0,384	0,396
Εμβαδόν κάρτας (mm²)	3590	3590	3590
Πυκνότητα φιλμ	X1	X5	X9
(g/ml)	2,014	1,820	1,763

Στον **πίνακα 5.5** παρατίθενται οι μετρήσεις που έγιναν για την υγρή αντίσταση σε απότριψη **μετά 7 ημέρες**. Έγιναν τρεις μετρήσεις ανά δείγμα και ελήφθη ο μέσος όρος.

Πίνακας 5.5 : Μετρήσεις που έγιναν για το wet scrub resistance μετά 7 ημέρες.

Τιμές/δείγματα	X1	X5	X9
Μάζα κάρτας με χρώμα πριν τη μέτρηση (g) Νο1	24,032	23,957	23,759
Μάζα κάρτας με χρώμα πριν τη μέτρηση (g) Νο2	24,161	23,812	23,874
Μάζα κάρτας με χρώμα πριν τη μέτρηση (g) Νο3	24,199	24,287	23,817
Μέσος όρος μάζας με χρώμα πριν τη μέτρηση (g)	24,130	24,019	23,817
Μάζα κάρτας με χρώμα μετά τη μέτρηση (g) Νο1	23,079	22,855	22,697
Μάζα κάρτας με χρώμα μετά τη μέτρηση (g) Νο2	23,295	22,673	22,710
Μάζα κάρτας με χρώμα μετά τη μέτρηση (g) Νο3	23,340	23,228	22,704
Μέσος όρος μάζας με χρώμα μετά τη μέτρηση (g)	23,238	22,919	22,704
Πυκνότητα φιλμ (g/ml)	2,014	1,820	1,763
Πάχος φιλμ που αφαιρέθηκε (μm)	30	41	42

5.1.4 Ιδιότητες χρώματος ως ρευστό

Τέλος παρατίθενται στον **πίνακα 5.6** και οι **ιδιότητες του χρώματος ως ρευστό**:

- P.V.C. (συγκέντρωση πιγμέντων κατά όγκο).

- πυκνότητα στερεών (g/cm³).
- πυκνότητα υγρών (g/cm³).
- όγκος στερεών ανά λίτρο (ml/l).

Πίνακας 5.6 : Ιδιότητες χρώματος ως ρευστό.

Τιμές/δείγματα	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9
P.V.C.	76,8	77,1	77,4	77,7	77,9	78,2	78,4	78,7	78,9
πυκνότητα στερεών (g/cm ³)	2,59	2,56	2,53	2,50	2,47	2,44	2,41	2,38	2,36
πυκνότητα υγρών (g/cm ³)	1,59	1,59	1,58	1,57	1,57	1,56	1,55	1,54	1,54
όγκος στερεών ανά λίτρο (ml/l)	368	371	373	376	379	382	384	387	390

5.2 Η κατανομή μεγέθους κόκκων του CaCO₃ στα πλαστικά χρώματα

Είναι γνωστό πως μια από τις παραμέτρους που επηρεάζουν τις **οπτικές ιδιότητες** των χρωμάτων, δηλαδή τόσο την υφή όσο και την όψη τους, είναι η **κατανομή μεγέθους** των πληρωτικών υλικών που περιέχουν. Κατά κανόνα πιο λεπτόκοκκα υλικά δίνουν πιο λαμπερό αλλά και πιο φωτεινό αποτέλεσμα σε σχέση με πιο χονδρόκοκκα. Για να επαληθευτεί αυτό πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε πλαστικό χρώμα με ανθρακικό ασβέστιο ως πληρωτικό υλικό.

Χρησιμοποιήθηκαν οχτώ δείγματα ανθρακικού ασβεστίου με διαφορετικά κοκκομετρικά χαρακτηριστικά (Πίνακας 5.7). Παρακάτω παρατίθεται ο πίνακας με τα μεγέθη κόκκων των πληρωτικών που χρησιμοποιήθηκαν. (Η μέτρηση έχει γίνει με το όργανο SYMPATEC).

Πίνακας 5.7 : Κοκκομετρία πληρωτικών υλικών ανθρακικού ασβεστίου.

	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8
D ₅₀ μm	0,75	1,9	2,4	2,9	3,7	4,5	6,5	7,0
D ₉₇ μm	3,5	7,0	10,0	13,5	20,0	30,0	48,0	50,0

Στη μελέτη αυτή μετρήθηκαν οι **οπτικές ιδιότητες** καθώς και οι **μηχανικές ιδιότητες** του φιλμ του χρώματος με βάση δύο συνταγές πλαστικών χρωμάτων :

- **Συνταγή Νο1** : Πλήρης συνταγή ενός πλαστικού χρώματος, η οποία αποτελείται από :

- 33 % απιονισμένο νερό
- 9 % TiO_2
- **24 % CaCO_3 (του οποίου η κοκκομετρία θα μεταβάλλεται, Πίνακας 5.7)**
- 21 % πληρωτικά υλικά (τάλκης και ανθρακικό ασβέστιο)
- 13% κ.β. συνδετικά υλικά οργανικής σύστασης.

** Η συνταγή αυτή επιλέχθηκε για ναδειχθεί πως επηρεάζει η αλλαγή της κοκκομετρίας των πληρωτικών υλικών το χρώμα.*

- **Συνταγή Νο2** : Συνταγή πλαστικού χρώματος χωρίς πυγμένα που περιέχει:

- **46,5 % CaCO_3 (του οποίου η κοκκομετρία θα μεταβάλλεται, Πίνακας 5.7)**
- 34 % απιονισμένο νερό
- 19,5 % συνδετικό υλικό

** Η συνταγή αυτή επιλέχθηκε ώστε να μη περιέχει ούτε άλλα πληρωτικά υλικά ούτε και πυγμένα (TiO_2), ώστε να καταδειχθεί πως επηρεάζει η κοκκομετρία του ανθρακικού ασβεστίου τις οπτικές ιδιότητες του χρώματος.*

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις οπτικών ιδιοτήτων και μηχανικών ιδιοτήτων.

5.2.1 Μετρήσεις οπτικών ιδιοτήτων συνταγής Νο1

Οι οπτικές ιδιότητες λοιπόν που μετρήθηκαν για φιλμ με πάχος 150 μm και 300 μm είναι :

- Οι δείκτες R_X (λευκό), R_Y (λευκό) και R_Z (λευκό)
- R_Y (μαύρο)

- Δείκτης κιτρινισμού
- Contrast Ratio
- 85° Gloss

Ακολουθεί ο **πίνακας 5.8** με τις μετρήσεις των **οπτικών ιδιοτήτων** για φιλμ χρώματος της συνταγής No1 με πάχος **150 μm**. Σημειώνεται ότι για κάθε χρώμα μετρήθηκαν 3 κάρτες και ως τελική τιμή υπολογίσθηκε ο μέσος όρος τους.

Πίνακας 5.8 : Οπτικές ιδιότητες για φιλμ 150 μm συνταγής No1.

Τιμές/ δείγματα	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8
R _X (λευκό) 1	93,4	92,8	92,2	92,0	91,7	91,4	90,9	90,7
R _X (λευκό) 2	93,3	92,7	92,2	92,1	91,6	91,2	90,9	90,8
R _X (λευκό) 3	93,4	92,8	92,3	92,0	91,6	91,3	90,9	90,8
Μέσος όρος R_X (λευκό)	93,4	92,8	92,2	92,0	91,6	91,3	90,9	90,8
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8
R _Y (λευκό) 1	93,1	92,5	91,9	91,7	91,4	91,0	90,5	90,3
R _Y (λευκό) 2	93,1	92,4	91,9	91,8	91,3	90,9	90,5	90,4
R _Y (λευκό) 3	93,1	92,5	92,0	91,7	91,3	91,0	90,6	90,5
Μέσος όρος R_Y (λευκό)	93,1	92,5	91,9	91,7	91,3	91,0	90,5	90,4
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8
R _Z (λευκό) 1	91,0	90,3	89,6	89,4	89,0	88,5	87,9	87,6
R _Z (λευκό) 2	90,9	90,2	89,6	89,4	88,9	88,4	87,9	87,7
R _Z (λευκό) 3	91,0	90,3	89,7	89,4	89,0	88,5	88,1	87,8
Μέσος όρος R_Z (λευκό)	91,0	90,3	89,6	89,4	89,0	88,5	88,0	87,7
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8
R _Y (μαύρο) 1	91,2	89,7	88,5	87,5	86,2	85,3	83,8	82,9
R _Y (μαύρο) 2	90,9	89,7	88,2	87,6	86,1	85,4	83,6	82,8
R _Y (μαύρο) 3	91,2	89,6	88,6	87,7	86,4	85,4	83,5	83,1
Μέσος όρος R_Y(μαύρο)	91,1	89,7	88,4	87,6	86,2	85,4	83,6	82,9
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8
Δείκτης κιτρινισμού b*	2,6	2,7	2,8	2,9	2,9	3,1	3,2	3,4
Contrast Ratio	97,9	97,0	96,2	95,5	94,4	93,8	92,4	91,7
85° Gloss	10,4	5,3	2,8	2,0	1,3	1,0	0,6	0,5

Ακολουθεί ο **πίνακας 5.9** με τις μετρήσεις των **οπτικών ιδιοτήτων** για φιλμ χρώματος της συνταγής Νο1 με πάχος **300 μm**. Σημειώνεται ότι για κάθε χρώμα μετρήθηκαν 3 κάρτες και ως τελική τιμή υπολογίσθηκε ο μέσος όρος τους.

Πίνακας 5.9: Οπτικές ιδιότητες για φιλμ 300 μm συνταγής Νο1.

Τιμές/ δείγματα	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8
R _X (λευκό) 1	94,3	93,6	93,1	92,9	92,6	92,1	91,8	91,6
R _X (λευκό) 2	94,3	93,6	93,1	92,8	92,6	92,2	91,8	91,6
R _X (λευκό) 3	94,3	93,7	93,2	93,0	92,6	92,2	91,7	91,5
Μέσος όρος R_X (λευκό)	94,3	93,6	93,1	92,9	92,6	92,2	91,8	91,6
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8
R _Y (λευκό) 1	93,9	93,3	92,8	92,6	92,3	91,8	91,4	91,2
R _Y (λευκό) 2	93,9	93,3	92,8	92,5	92,3	91,9	91,5	91,2
R _Y (λευκό) 3	93,9	93,3	92,8	92,6	92,3	91,9	91,4	91,2
Μέσος όρος R_Y (λευκό)	93,9	93,3	92,8	92,6	92,3	91,9	91,4	91,2
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8
R _Z (λευκό) 1	91,5	90,8	90,2	90,0	89,7	89,2	88,7	88,4
R _Z (λευκό) 2	91,5	90,8	90,2	90,0	89,7	89,2	88,8	88,4
R _Z (λευκό) 3	91,5	90,8	90,2	90,1	89,7	89,2	88,7	88,4
Μέσος όρος R_Z (λευκό)	91,5	90,8	90,2	90,0	89,7	89,2	88,7	88,4
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8
R _Y (μαύρο) 1	93,5	92,6	91,8	91,2	90,5	90,0	88,8	88,7
R _Y (μαύρο) 2	93,5	92,6	91,8	91,2	90,7	90,0	88,8	88,3
R _Y (μαύρο) 3	93,5	92,7	91,9	91,4	90,7	90,0	89,1	88,6
Μέσος όρος R_Y(μαύρο)	93,5	92,6	91,8	91,3	90,6	90,0	88,9	88,5
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8
Δείκτης κιτρινισμού b*	3,0	3,0	3,1	3,2	3,3	3,3	3,4	3,5
Contrast Ratio	99,6	99,3	99,0	98,6	98,2	98,0	97,2	97,1
85° Gloss	11,7	6,0	3,2	2,4	1,5	1,1	0,7	0,5

5.2.2 Μετρήσεις μηχανικών ιδιοτήτων συνταγής Νο1

Οι μηχανικές ιδιότητες, με βάση τη συνταγή χρώματος Νο1 και για φιλμ πάχους 300 μm, που μετρήθηκαν είναι οι εξής :

- Πυκνότητα του φιλμ χρώματος κατά ISO 11998.
- Υγρή αντίσταση σε απότριψη κατά ISO 11998 μετά από 7 ημέρες.

Πίνακας 5.10: Μετρήσεις για πυκνότητα φιλμ συνταγής Νο1.

	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8
Μάζα καρτέλας (g)	1,290	1,310	1,311	1,301	1,284	1,305	1,287	1,302
Μάζα κάρτας με φιλμ (g) Νο1	2,094	2,109	2,097	2,074	2,093	2,067	2,098	2,100
Μάζα κάρτας με φιλμ (g) Νο2	2,088	2,092	2,097	2,072	2,100	2,078	2,109	2,085
Μάζα κάρτας με φιλμ (g) Νο3	2,081	2,082	2,126	2,069	2,070	2,066	2,084	2,072
Μάζα κάρτας με φιλμ (g) Νο4	2,086	2,083	2,101	2,077	2,094	2,057	2,095	2,073
Μάζα κάρτας με φιλμ (g) Νο5	2,092	2,082	2,091	2,085	2,099	2,053	2,068	2,063
Μάζα κάρτας με φιλμ (g) Νο6	2,197	2,139	2,171	2,334	2,201	2,287	2,239	2,213
Μ.Ο. μάζας καρτέλας και φιλμ (g)	2,106	2,098	2,114	2,118	2,109	2,101	2,116	2,101
Πάχος κάρτας (mm)	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8
Πάχος κάρτας (mm) Νο1 (1)	0,272	0,267	0,270	0,269	0,265	0,274	0,272	0,268

Πάχος κάρτας (mm) Νο1 (2)	0,270	0,269	0,271	0,268	0,269	0,270	0,269	0,269
Πάχος κάρτας (mm) Νο1 (3)	0,267	0,269	0,272	0,270	0,271	0,274	0,272	0,271
Πάχος κάρτας (mm) Νο2 (1)	0,268	0,270	0,268	0,273	0,267	0,275	0,269	0,271
Πάχος κάρτας (mm) Νο2 (2)	0,267	0,269	0,271	0,269	0,265	0,271	0,265	0,268
Πάχος κάρτας (mm) Νο2 (3)	0,265	0,271	0,273	0,270	0,265	0,273	0,267	0,271
Πάχος κάρτας (mm) Νο3 (1)	0,264	0,272	0,272	0,267	0,271	0,276	0,266	0,271
Πάχος κάρτας (mm) Νο3 (2)	0,267	0,277	0,273	0,269	0,267	0,271	0,270	0,273
Πάχος κάρτας (mm) Νο3 (3)	0,266	0,277	0,271	0,266	0,268	0,271	0,267	0,274
Πάχος κάρτας (mm) Νο4 (1)	0,266	0,275	0,275	0,271	0,268	0,271	0,268	0,272
Πάχος κάρτας (mm) Νο4 (2)	0,269	0,274	0,273	0,271	0,271	0,275	0,268	0,267
Πάχος κάρτας (mm) Νο4 (3)	0,270	0,274	0,268	0,276	0,268	0,274	0,272	0,271
Πάχος κάρτας (mm) Νο5 (1)	0,269	0,273	0,275	0,273	0,269	0,276	0,266	0,269
Πάχος κάρτας (mm) Νο5 (2)	0,266	0,271	0,272	0,274	0,268	0,274	0,267	0,267
Πάχος κάρτας (mm) Νο5 (3)	0,266	0,271	0,272	0,270	0,269	0,271	0,263	0,272
Πάχος κάρτας (mm) Νο6 (1)	0,270	0,277	0,269	0,271	0,267	0,274	0,264	0,276
Πάχος κάρτας (mm) Νο6 (2)	0,270	0,275	0,271	0,270	0,266	0,269	0,265	0,277
Πάχος κάρτας	0,270	0,271	0,276	0,270	0,265	0,270	0,267	0,275

(mm) Νο6 (3)								
Μέσος όρος πάχους κάρτας (mm)	0,268	0,272	0,272	0,270	0,268	0,273	0,268	0,271
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm)	X1	X5	X3	X5	X6	X7	X8	X9
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No1 (1)	0,393	0,394	0,379	0,382	0,383	0,39	0,389	0,399
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No1 (2)	0,403	0,400	0,398	0,392	0,379	0,384	0,39	0,401
Πάχος κάρτας και φιλμ(mm) No1 (3)	0,403	0,400	0,398	0,390	0,393	0,391	0,398	0,405
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No2 (1)	0,396	0,396	0,392	0,399	0,389	0,396	0,394	0,402
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No2 (2)	0,394	0,398	0,392	0,389	0,393	0,396	0,39	0,404
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No2 (3)	0,393	0,387	0,393	0,390	0,385	0,392	0,393	0,397
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No3 (1)	0,392	0,400	0,391	0,386	0,386	0,393	0,39	0,402
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No3 (2)	0,392	0,400	0,390	0,384	0,38	0,389	0,391	0,404
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No3 (3)	0,392	0,397	0,393	0,386	0,386	0,391	0,388	0,407

Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No4 (1)	0,394	0,395	0,396	0,391	0,384	0,39	0,39	0,405
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No4 (2)	0,395	0,397	0,391	0,401	0,387	0,396	0,391	0,393
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No4 (3)	0,399	0,396	0,392	0,392	0,387	0,393	0,39	0,404
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No5 (1)	0,395	0,395	0,395	0,391	0,385	0,392	0,389	0,403
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No5 (2)	0,389	0,397	0,389	0,394	0,384	0,394	0,389	0,4
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No5 (3)	0,394	0,394	0,389	0,394	0,388	0,392	0,384	0,403
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No6 (1)	0,400	0,400	0,392	0,391	0,384	0,394	0,39	0,411
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No6 (2)	0,402	0,400	0,395	0,404	0,413	0,43	0,409	0,414
Πάχος κάρτας και φιλμ (mm) No6 (3)	0,426	0,419	0,398	0,408	0,413	0,415	0,427	0,403
Μέσος όρος πάχους κάρτας και φιλμ (mm)	0,397	0,398	0,392	0,392	0,389	0,395	0,393	0,403
Εμβαδόν κάρτας (mm²)	3590	3590	3590	3590	3590	3590	3590	3590
Πυκνότητα	X1	X2	X3	X5	X6	X7	X8	X9

φίλμ								
(g/ml)	1,739	1,78	1,819	1,846	1,879	1,885	1,892	1,903

Στον πίνακα 5.11 παρατίθενται οι μετρήσεις για το wet scrub resistance μετά από 7 ημέρες.

Πίνακας 5.11: Μετρήσεις για wet scrub resistance μετά 7 ημέρες συνταγής No1.

Τιμές/δείγματα	X1	X2	X3	X5	X6	X7	X8	X9
Μάζα κάρτας με χρώμα πριν τη μέτρηση (g) No1	24,401	24,759	23,982	24,950	24,489	24,279	23,812	24,445
Μάζα κάρτας με χρώμα πριν τη μέτρηση (g) No2	24,401	23,925	23,910	24,492	24,053	23,929	24,180	24,264
Μάζα κάρτας με χρώμα πριν τη μέτρηση (g) No3	24,401	23,651	24,126	24,638	23,747	24,838	24,400	24,198
Μέσος όρος μάζας με χρώμα πριν τη μέτρηση (g)	24,401	24,112	24,006	24,693	24,096	24,349	24,131	24,302
Μάζα κάρτας με χρώμα μετά τη μέτρηση (g) No1	23,396	23,756	22,876	24,004	23,773	23,695	23,365	23,591
Μάζα κάρτας με χρώμα μετά τη μέτρηση (g) No2	23,396	22,944	23,234	23,714	23,352	23,341	23,752	23,852
Μάζα κάρτας με χρώμα μετά τη μέτρηση (g) No3	23,396	22,575	23,153	23,779	23,089	24,261	23,531	23,730
Μέσος όρος μάζας με χρώμα μετά τη μέτρηση (g)	23,396	23,092	23,088	23,832	23,405	23,766	23,549	23,724
Ποκνότητα φίλμ (g/ml)	1,739	1,78	1,819	1,846	1,879	1,885	1,892	1,903
Πάχος φίλμ που αφαιρέθηκε (μm)	39	38	34	31	25	23	22	21

5.2.3 Μετρήσεις οπτικών ιδιοτήτων συνταγής Νο2

Οι οπτικές ιδιότητες λοιπόν που μετρήθηκαν για φιλμ με πάχος 150 μm είναι :

- Οι δείκτες R_X (λευκό), R_Y (λευκό) και R_Z (λευκό)
- R_Y (μαύρο)
- Δείκτης κιτρινίλας
- Contrast Ratio
- 85° Gloss

Ακολουθεί ο **πίνακας 5.12** με τις μετρήσεις των οπτικών ιδιοτήτων για φιλμ χρώματος της **συνταγής Νο2** με πάχος **150 μm** . Σημειώνεται ότι για κάθε χρώμα μετρήθηκαν 5 κάρτες και ως τελική τιμή υπολογίσθηκε ο μέσος όρος τους.

Πίνακας 5.12: Οπτικές ιδιότητες χρώματος 150 μm συνταγής Νο2.

Τιμές/ δείγματα	X1	X2	X3	X5	X6	X7	X8	X9
R_X (λευκό) 1	91,6	90,2	89,1	88,9	88,3	87,8	87,7	87,5
R_X (λευκό) 2	91,5	90,2	89,1	88,9	88,3	87,9	87,7	87,5
R_X (λευκό) 3	91,6	90,2	89,1	88,9	88,3	87,8	87,6	87,5
R_X (λευκό) 4	91,6	90,2	89,1	88,8	88,3	87,9	87,7	87,5
R_X (λευκό) 5	91,5	90,2	89,1	88,8	88,3	88,0	87,7	87,6
Μέσος όρος R_X (λευκό)	91,6	90,2	89,1	88,9	88,3	87,9	87,7	87,5
	X1	X2	X3	X5	X6	X7	X8	X9
R_Y (λευκό) 1	91,1	89,6	88,4	88,2	87,6	87,1	87,1	86,8
R_Y (λευκό) 2	91,1	89,6	88,4	88,2	87,7	87,2	87,0	86,8
R_Y (λευκό) 3	91,1	89,6	88,4	88,2	87,6	87,1	86,9	86,8
R_Y (λευκό) 4	91,1	89,6	88,4	88,2	87,6	87,2	87,0	86,8
R_Y (λευκό) 5	91,1	89,6	88,4	88,2	87,6	87,2	87,0	86,9
Μέσος όρος R_Y (λευκό)	91,1	89,6	88,4	88,2	87,6	87,2	87,0	86,8
	X1	X2	X3	X5	X6	X7	X8	X9
R_Z (λευκό) 1	88,5	86,3	84,5	84,3	83,4	82,6	82,6	82,2
R_Z (λευκό) 2	88,4	86,4	84,5	84,2	83,5	82,7	82,5	82,2
R_Z (λευκό) 3	88,5	86,3	84,5	84,3	83,4	82,6	82,4	82,1

R _Z (λευκό) 4	88,5	86,4	84,5	84,2	83,5	82,7	82,5	82,1
R _Z (λευκό) 5	88,4	86,3	84,5	84,2	83,5	82,7	82,5	82,2
Μέσος όρος R_Z (λευκό)	88,5	86,3	84,5	84,2	83,5	82,7	82,5	82,2
	X1	X2	X3	X5	X6	X7	X8	X9
R _Y (μαύρο) 1	82,8	76,1	65,5	60,1	47,7	37,5	25,4	22,0
R _Y (μαύρο) 2	81,9	76,1	65,4	59,7	47,5	37,3	25,4	21,6
R _Y (μαύρο) 3	82,6	76,0	65,5	59,8	47,6	37,6	25,9	21,5
R _Y (μαύρο) 4	82,9	75,7	66,1	59,2	47,7	38,0	25,4	21,6
R _Y (μαύρο) 5	82,3	75,8	66,0	59,6	46,7	38,7	25,2	21,9
Μέσος όρος R_Y (μαύρο)	82,5	75,9	65,7	59,7	47,4	37,8	25,5	21,7
	X1	X2	X3	X5	X6	X7	X8	X9
Δείκτης κιτρινισμού b*	3,4	4,3	5,2	5,2	5,5	6,0	6,0	6,2
Contrast Ratio	90,6	84,8	74,3	67,7	54,1	43,4	29,3	25,0
85° Gloss	52,4	19,7	6,2	3,2	1,4	0,8	0,5	0,4

5.3 Η επίδραση του ιστού του CaCO₃ στα χρώματα

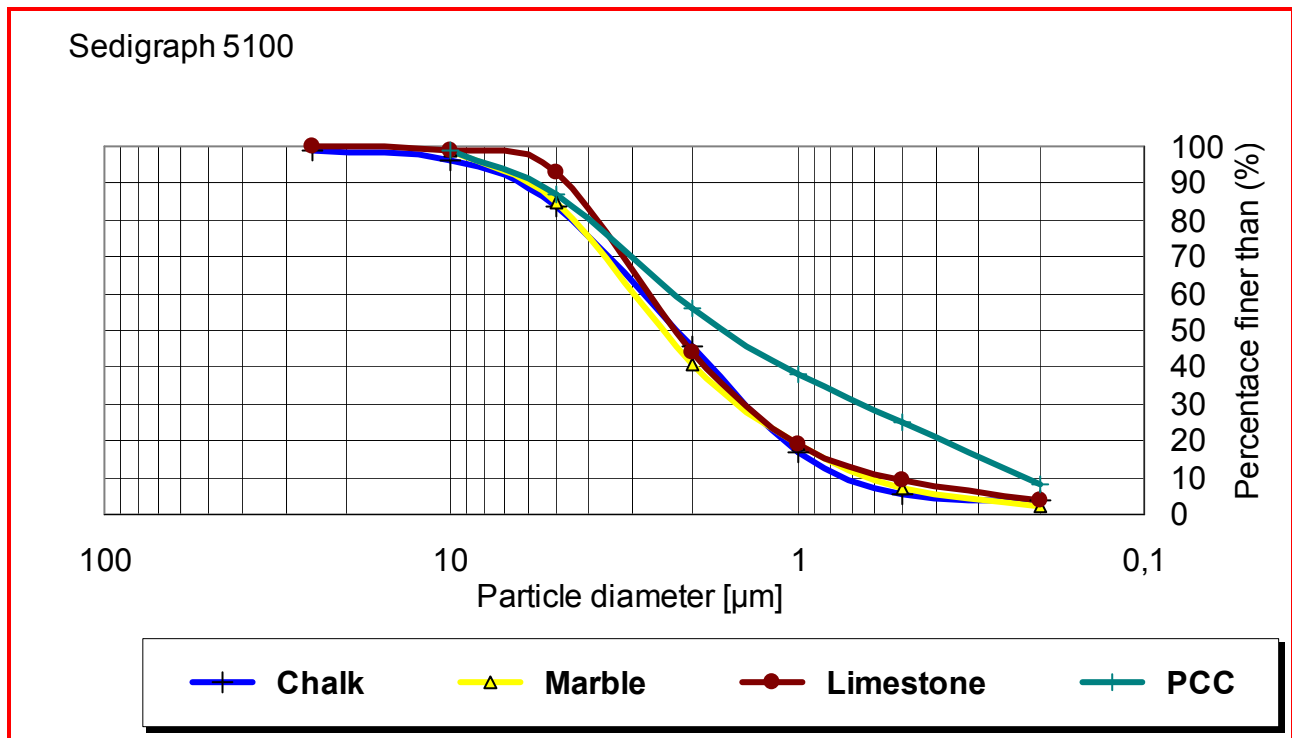
Εδώ χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές μορφές του ανθρακικού ασβεστίου που κυκλοφορούν στο εμπόριο ως πληρωτικά υλικά για το χρώμα. Οι δομές αυτές είναι οι εξής :

- Κρητίδα (chalk)
- Μάρμαρο (marble)
- Ασβεστόλιθος (limestone)*
- PCC (συνθετικό ανθρακικό ασβέστιο)

* Ο ασβεστόλιθος που χρησιμοποιήθηκε είναι από τα κοιτάσματα της Κεφαλονιάς.

Η χημική σύσταση των παραπάνω πληρωτικών υλικών μπορεί να είναι ανθρακικό ασβέστιο, όμως η διάταξη των κρυστάλλων στο χώρο καθώς και η μορφή των κρυστάλλων παίζουν σημαντικό ρόλο και προσδίδουν διαφορετικές ιδιότητες στο χρώμα.

Η κατανομή μεγέθους κόκκων των παραπάνω υλικών είναι παρόμοια και η καμπύλη τους παρατίθεται στο Διάγραμμα 5.3.



Διάγρ. 5.3 : Κοκκομετρικές καμπύλες πληρωτικών υλικών CaCO_3 .

5.3.1 Περιγραφή πειράματος

Φτιάχτηκαν τέσσερα χρώματα (δίχως λευκό χρωστικό υλικό, TiO_2) τα X1, X2, X3 και X4 αντίστοιχα για κρητίδα, μάρμαρο, ασβεστίτη* και PCC. Εφαρμόσθηκαν σε καρτέλες και μετρήθηκαν οι οπτικές ιδιότητες του φιλμ πάχους 150 μm .

Πίνακας 5.13: Δείγματα που μετρήθηκαν.

X1	X2	X3	X4
Κρητίδα	Μάρμαρο	Ασβεστίτης*	PCC

* Ο ασβεστίτης που χρησιμοποιήθηκε είναι από τα κοιτάσματα της Κεφαλονιάς.

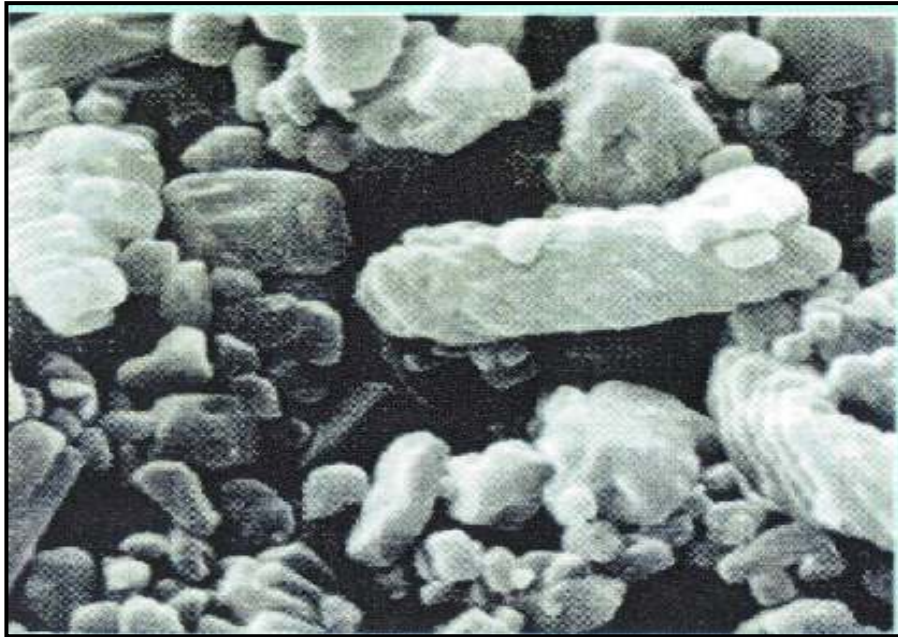
Η συνταγή που χρησιμοποιήθηκε είναι η εξής :

- 46,5 % πληρωτικό υλικό (CaCO_3)

- 34 % απιονισμένο νερό
- 19,5 % συνδετικό υλικό

5.3.2 Φωτογραφίες πληρωτικών από μικροσκόπιο

Η κρυσταλλική δομή των πληρωτικών υλικών του ανθρακικού ασβεστίου φαίνεται στις παρακάτω εικόνες :



Εικ. 5.3 : Φωτογραφία κρητίδας από μικροσκόπιο. (Πηγή : ΟΜΥΑ S.A)



Εικ. 5.4 : Φωτογραφία ασβεστίτη από μικροσκόπιο. (Πηγή : ΟΜΥΑ S.A)



Εικ. 5.5 : Φωτογραφία μαρμάρου από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.
(Πηγή : ΟΜΥΑ S.A)



Εικ. 5.6 : Φωτογραφία PCC από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

(Πηγή : OMYA S.A)

5.3.3 Μετρήσεις οπτικών ιδιοτήτων

Ακολουθεί ο **πίνακας 5.14** με τις μετρήσεις των οπτικών ιδιοτήτων φιλμ πάχους 150 μm . Η κάθε κάρτα μετρήθηκε 5 φορές και υπολογίσθηκε ο μέσος όρος. Οι οπτικές ιδιότητες που μετρήθηκαν είναι :

- Οι δείκτες R_X (λευκό), R_Y (λευκό) και R_Z (λευκό)*
- R_Y (μαύρο)*
- Δείκτης κιτρινισμού
- Contrast Ratio
- 85° Gloss

**οι όροι white και black αναφέρονται αντίστοιχα στο λευκό και μαύρο μέρος των καρτελών μέτρησης.*

Πίνακας 5.14: Μετρήσεις οπτικών ιδιοτήτων σε χρώματα με CaCO_3 .

Τιμές/ δείγματα	X1	X2	X3	X4
R_X (λευκό) 1	80,2	89,2	89,1	92,3
R_X (λευκό) 2	80,2	89,3	89,1	92,3

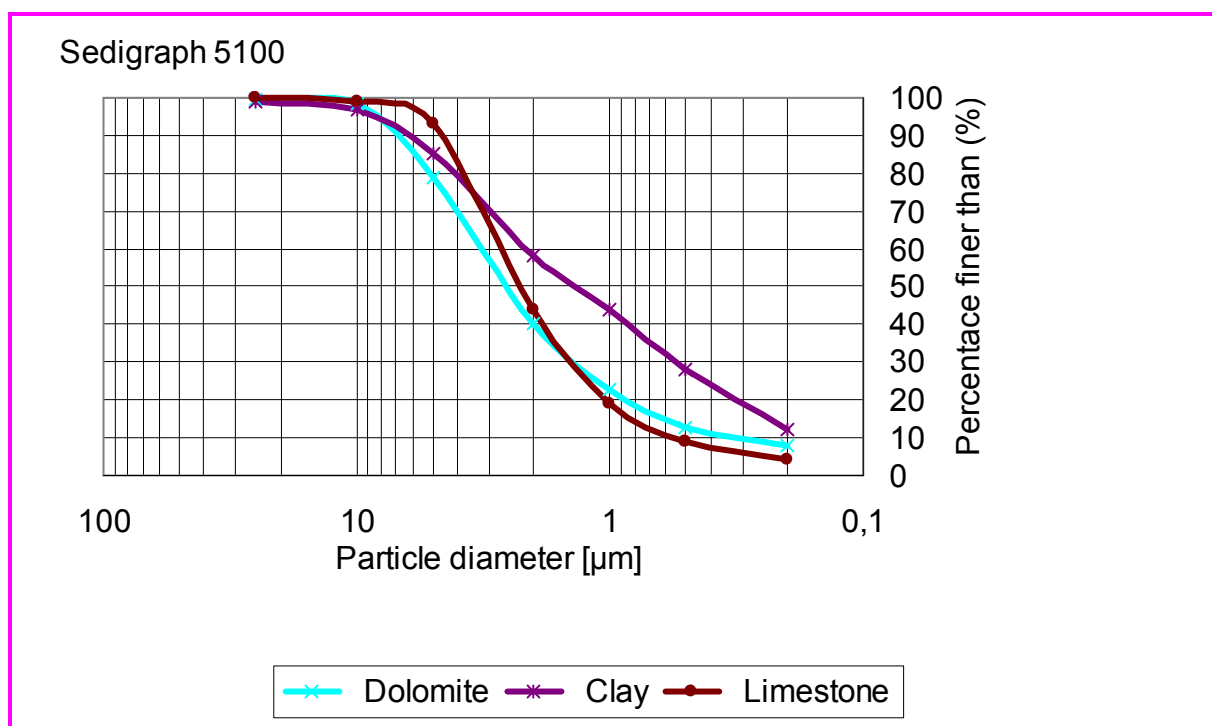
R _X (λευκό) 3	80,2	89,3	89,1	92,3
R _X (λευκό) 4	80,2	89,2	89,1	92,4
R _X (λευκό) 5	80,3	89,2	89,1	92,6
Μέσος όρος R_X (λευκό)	80,2	89,2	89,1	92,4
	X1	X2	X3	X4
R _Y (λευκό) 1	77,5	88,7	88,4	92,1
R _Y (λευκό) 2	77,4	88,7	88,4	92,1
R _Y (λευκό) 3	77,4	88,7	88,4	92,1
R _Y (λευκό) 4	77,4	88,7	88,4	92,2
R _Y (λευκό) 5	77,6	88,7	88,4	92,2
Μέσος όρος R_Y (λευκό)	77,5	88,7	88,4	92,1
	X1	X2	X3	X4
R _Z (λευκό) 1	66,1	84,9	84,5	90,6
R _Z (λευκό) 2	65,9	84,9	84,5	90,6
R _Z (λευκό) 3	65,9	85,0	84,5	90,6
R _Z (λευκό) 4	65,9	84,9	84,5	90,7
R _Z (λευκό) 5	66,2	85,0	84,5	90,7
Μέσος όρος R_Z (λευκό)	66,0	84,9	84,5	90,6
	X1	X2	X3	X4
R _Y (μαύρο) 1	59,7	67,9	65,5	84,6
R _Y (μαύρο) 2	59,9	68,8	65,4	84,2
R _Y (μαύρο) 3	60,0	69,0	65,5	84,5
R _Y (μαύρο) 4	60,2	68,1	66,1	84,3
R _Y (μαύρο) 5	59,7	69,2	66,0	84,0
Μέσος όρος R_Y (μαύρο)	59,9	68,6	65,7	84,3
	X1	X2	X3	X4
Δείκτης κιτρινισμού b*	18,4	4,8	5,2	1,9
Contrast Ratio	77,3	77,3	74,3	91,5
85° Gloss	2,7	6,6	6,2	6,1

5.4 Τα κυριότερα ανταγωνιστικά πληρωτικά υλικά στα χρώματα

Το κάθε πληρωτικό υλικό προσφέρει στο χρώμα και διαφορετικές ιδιότητες. Ανάμεσα σε πολλά πληρωτικά υλικά που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία χρωμάτων, το ανθρακικό ασβέστιο είναι αυτό που χρησιμοποιείται περισσότερο από κάθε άλλο πληρωτικό υλικό. Η κύρια διαφορά μεταξύ του ανθρακικού ασβεστίου και των υπόλοιπων πληρωτικών υλικών έγκειται καταρχήν στη διαφορετική κρυσταλλική δομή των πληρωτικών υλικών και μετά στις διαφορετικές τους φυσικές και χημικές ιδιότητες. Πιο σημαντική είναι η διαφορά στις οπτικές ιδιότητες. Προκειμένου να δειχθεί αυτό πραγματοποιήθηκε μια σύγκριση χρωμάτων με τα κυριότερα ανταγωνιστικά πληρωτικά ορυκτά.

5.4.1 Περιγραφή πειράματος

Τα πληρωτικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι ο ασβεστίτης, ο δολομίτης και ο καολίνης. Χρησιμοποιήθηκε συνταγή χρώματος δίχως πιγμέντα (TiO_2) στο ίδιο κοκκομετρικό μέγεθος. Η καμπύλη κατανομής μεγέθους των πληρωτικών αυτών φαίνεται στο Διάγραμμα 5.4.



Διάγρ. 5.4 : Κοκκομετρικές καμπύλες ανταγωνιστικών πληρωτικών υλικών.
(πηγή OMYA S.A.)

Η συνταγή που εκτελέσθηκε είναι η εξής :

- 46,5 % πληρωτικό υλικό
- 34 % απιονισμένο νερό
- 19,5 % συνδετικό υλικό

Τα δείγματα των χρωμάτων φαίνονται στον **πίνακα 5.15**

Πίνακας 5.15 : Ανταγωνιστικά πληρωτικά υλικά.

Ασβεστίτης*	Δολομίτης	Καολίνη
X1	X2	X3

**Ο ασβεστίτης που χρησιμοποιήθηκε είναι από τα κοιτάσματα της Κεφαλονιάς.*

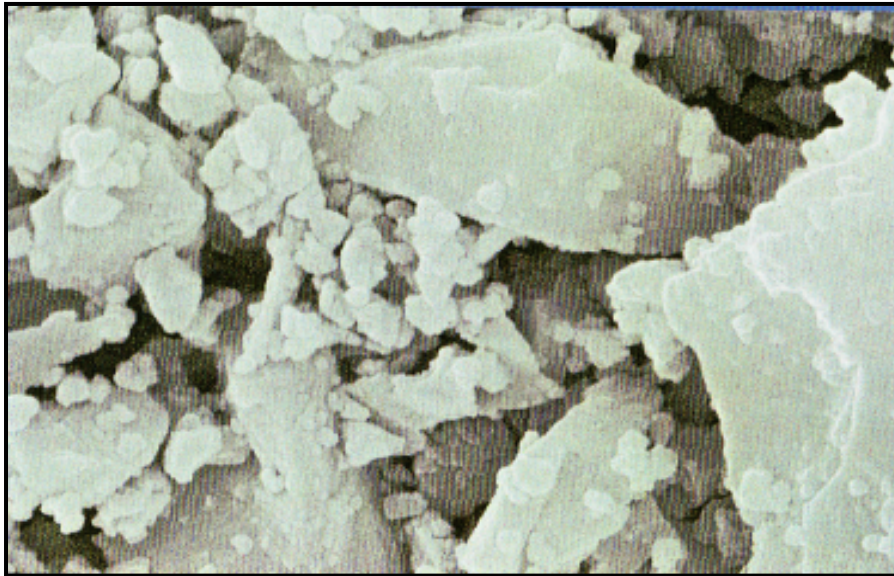
5.4.2 Φωτογραφίες των πληρωτικών από μικροσκόπιο

Η κρυσταλλική δομή των ανταγωνιστικών πληρωτικών υλικών, ασβεστίτη δολομίτη και καολίνη, φαίνεται στις παρακάτω εικόνες :



Εικ. 5.7: Φωτογραφία ασβεστίτη από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

(Πηγή : OMYA S.A)



Εικ. 5.8: Φωτογραφία δολομίτη από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.
(Πηγή : OMYA S.A)



Εικ. 5.9 : Φωτογραφία καολίνη από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.
(Πηγή : OMYA S.A)

5.4.3 Μετρήσεις οπτικών ιδιοτήτων των ανταγωνιστικών πληρωτικών υλικών

Ακολουθεί ο **πίνακας 5.16** με τις μετρήσεις των οπτικών ιδιοτήτων φιλμ πάχους 150 μm . Η κάθε κάρτα μετρήθηκε 5 φορές και υπολογίσθηκε ο μέσος όρος. Οι οπτικές ιδιότητες που μετρήθηκαν είναι :

- Οι δείκτες R_X (λευκό), R_Y (λευκό) και R_Z (λευκό)
- R_Y (μαύρο)
- Δείκτης κιτρινισμού
- Contrast Ratio
- 85° Gloss

Πίνακας 5.16: Μετρήσεις οπτικών ιδιοτήτων χρωμάτων με ανταγωνιστικά πληρωτικά.

Τιμές/ δείγματα	X1	X2	X3
R_X (λευκό) 1	89,1	87,1	84,5
R_X (λευκό) 2	89,1	87,1	84,5
R_X (λευκό) 3	89,1	86,3	84,5
R_X (λευκό) 4	89,1	87,1	84,5
R_X (λευκό) 5	89,1	87,1	84,5
Μέσος όρος R_X (λευκό)	89,1	86,9	84,5
	X1	X2	X3
R_Y (λευκό) 1	88,4	86,8	83,3
R_Y (λευκό) 2	88,4	86,7	83,3
R_Y (λευκό) 3	88,4	86,0	83,2
R_Y (λευκό) 4	88,4	86,8	83,3
R_Y (λευκό) 5	88,4	86,7	83,3
Μέσος όρος R_Y (λευκό)	88,4	86,6	83,3
	X1	X2	X3
R_Z (λευκό) 1	84,5	83,8	76,0
R_Z (λευκό) 2	84,5	83,7	76,1
R_Z (λευκό) 3	84,5	83,1	76,0
R_Z (λευκό) 4	84,5	83,8	76,0
R_Z (λευκό) 5	84,5	83,7	76,0
Μέσος όρος R_Z (λευκό)	84,5	83,6	76,0
	X1	X2	X3
R_Y (μαύρο) 1	65,5	63,4	78,9
R_Y (μαύρο) 2	65,4	63,4	78,9
R_Y (μαύρο) 3	65,5	63,1	78,8
R_Y (μαύρο) 4	66,1	63,5	79,0

R_Y (μαύρο) 5	66,0	63,5	78,6
Μέσος όρος R_Y (μαύρο)	65,7	63,4	78,8
	X1	X2	X3
Δείκτης κιτρινισμού b^*	5,2	3,8	10,2
Contrast Ratio	74,3	73,2	94,7
85° Gloss	6,2	5,9	7,9

-ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6-

«Εργαστηριακά Αποτελέσματα»

6.1 Το ανθρακικό ασβέστιο και το διοξείδιο του τιτανίου

Τα χρώματα που χρησιμοποιήθηκαν αναγράφονται στον **πίνακα 6.1**.

Πίνακας 6.1 : Συνταγές των χρωμάτων με το ποσοστό σε TiO_2 και σε CaCO_3 .

Συνταγή / Ποσοστό	TiO_2	CaCO_3
X1	18.00	0.00
X2	15.75	2.25
X3	13.50	4.50
X4	11.25	6.75
X5	9.00	9.00
X6	6.75	11.25
X7	4.50	13.50
X8	2.25	15.75
X9	0.00	18.00

Ακολουθούν τα διαγράμματα

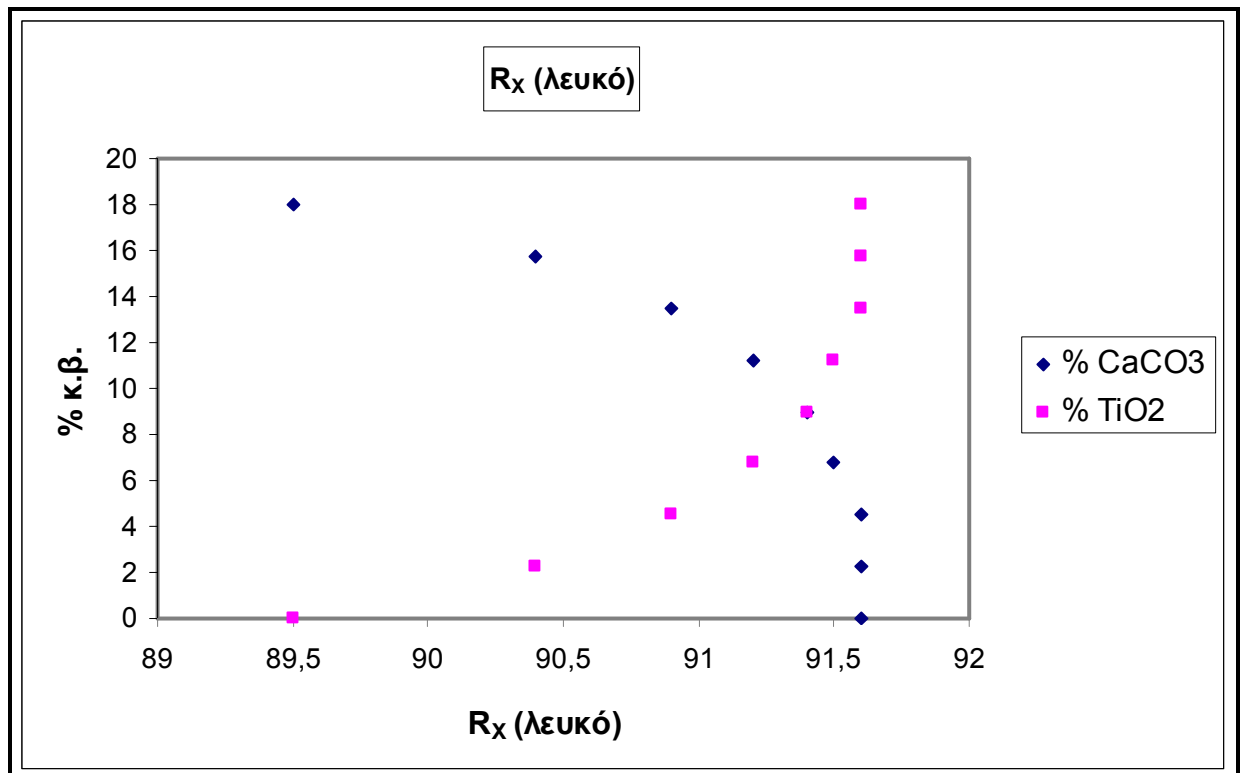
- Των οπτικών ιδιοτήτων των χρωμάτων για φιλμ πάχους 150 μm και 300 μm
- Των μηχανικών ιδιοτήτων των χρωμάτων
- Και των ιδιοτήτων του χρώματος ως ρευστό.

6.1.1 Διαγράμματα οπτικών ιδιοτήτων για φιλμ πλαστικού χρώματος πάχους 150 μm

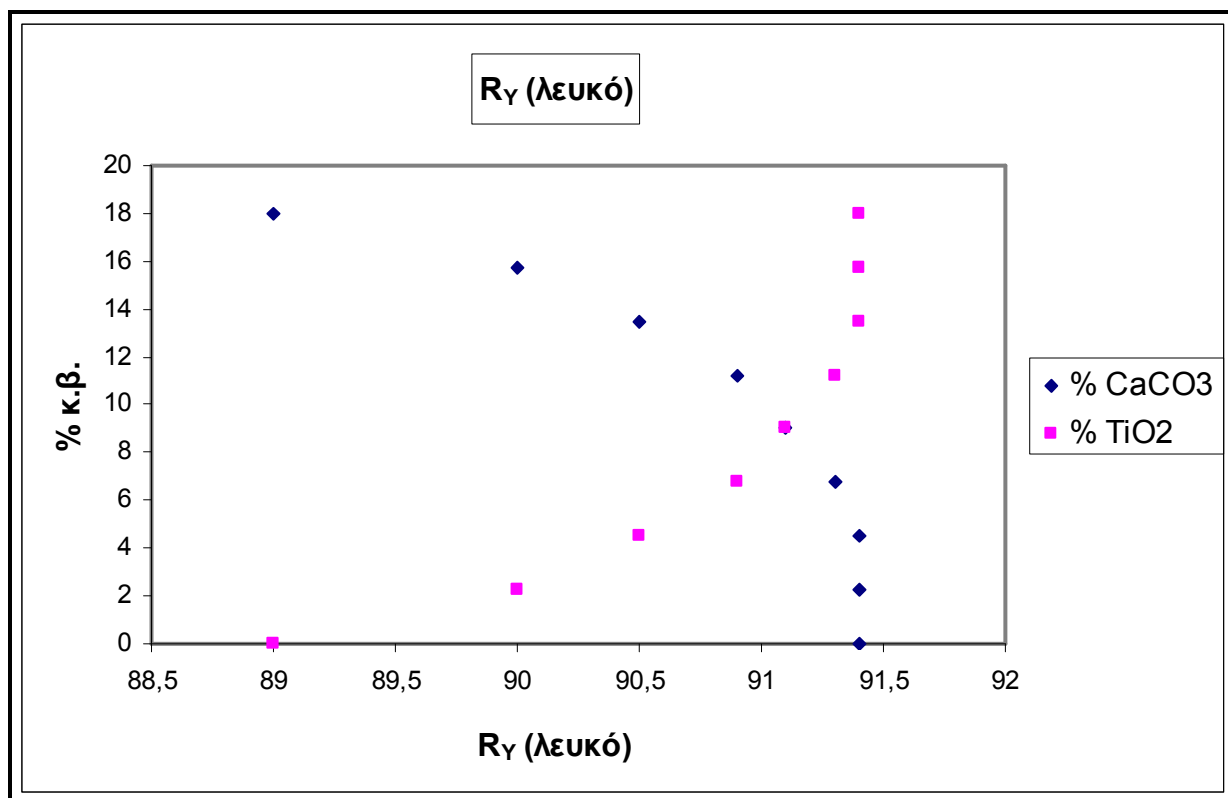
Οι οπτικές ιδιότητες που παρίστανται γραφικά παρακάτω είναι οι εξής :

- Οι δείκτες R_X (λευκό), R_Y (λευκό) και R_Z (λευκό)
- R_Y (μαύρο)
- Δείκτης κιτρινισμού
- Contrast Ratio (λόγος χρωματικών αντιθέσεων)
- 85° Gloss (γυαλάδα)

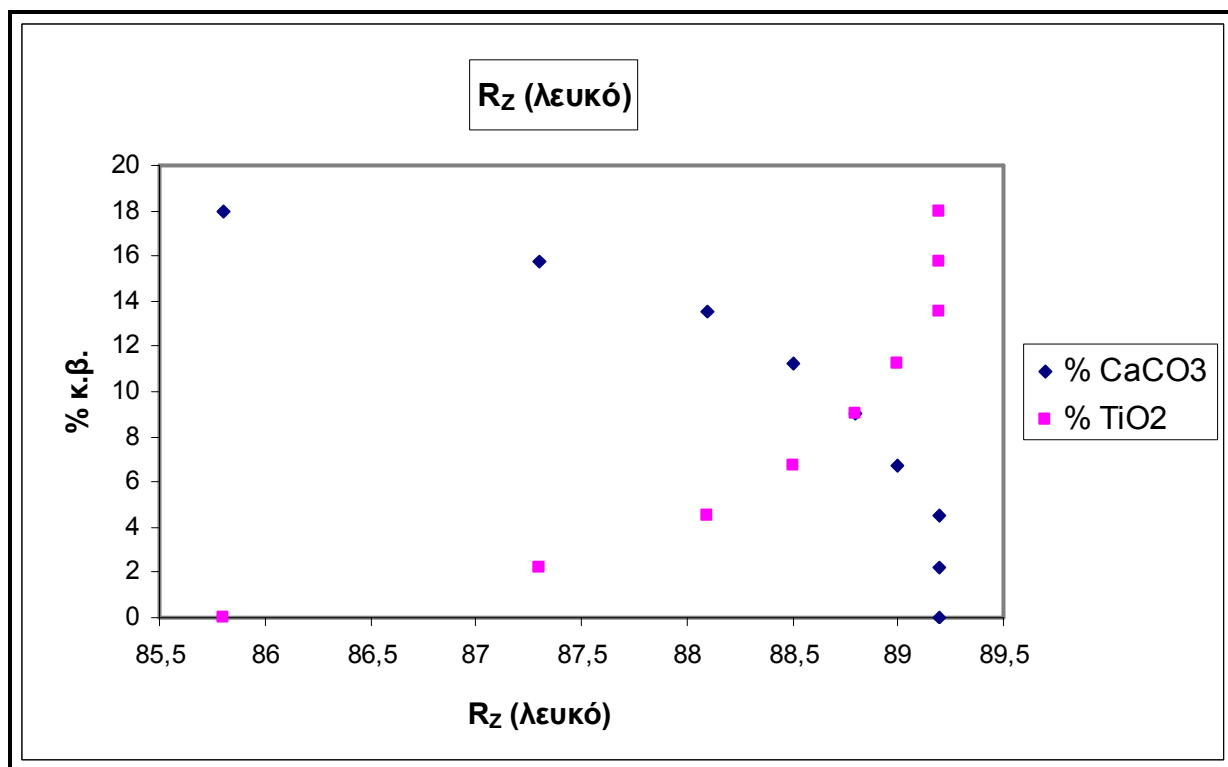
Διάγρ. 6.1 : Τιμή R_X (λευκό) για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 150 μm .



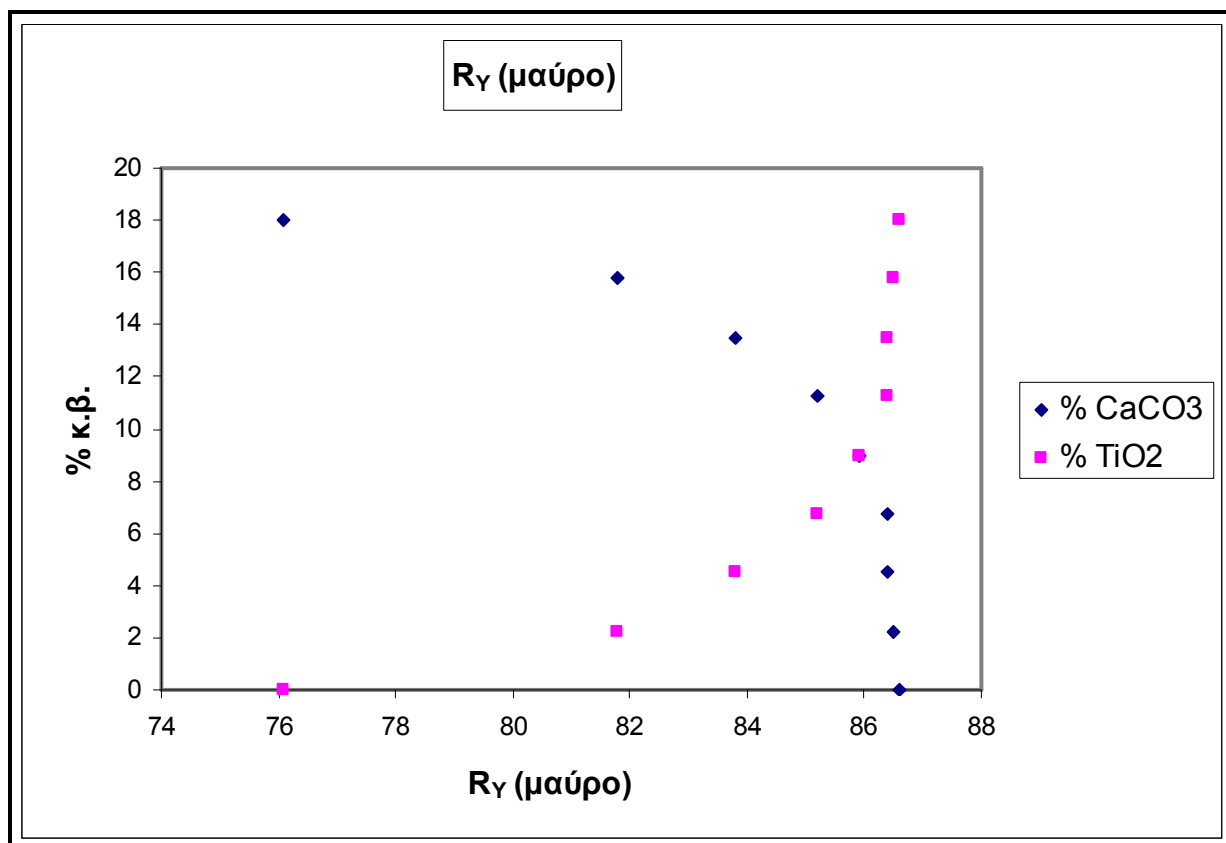
Διάγρ. 6.2 : Τιμή R_Y (λευκό) για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 150 μm .



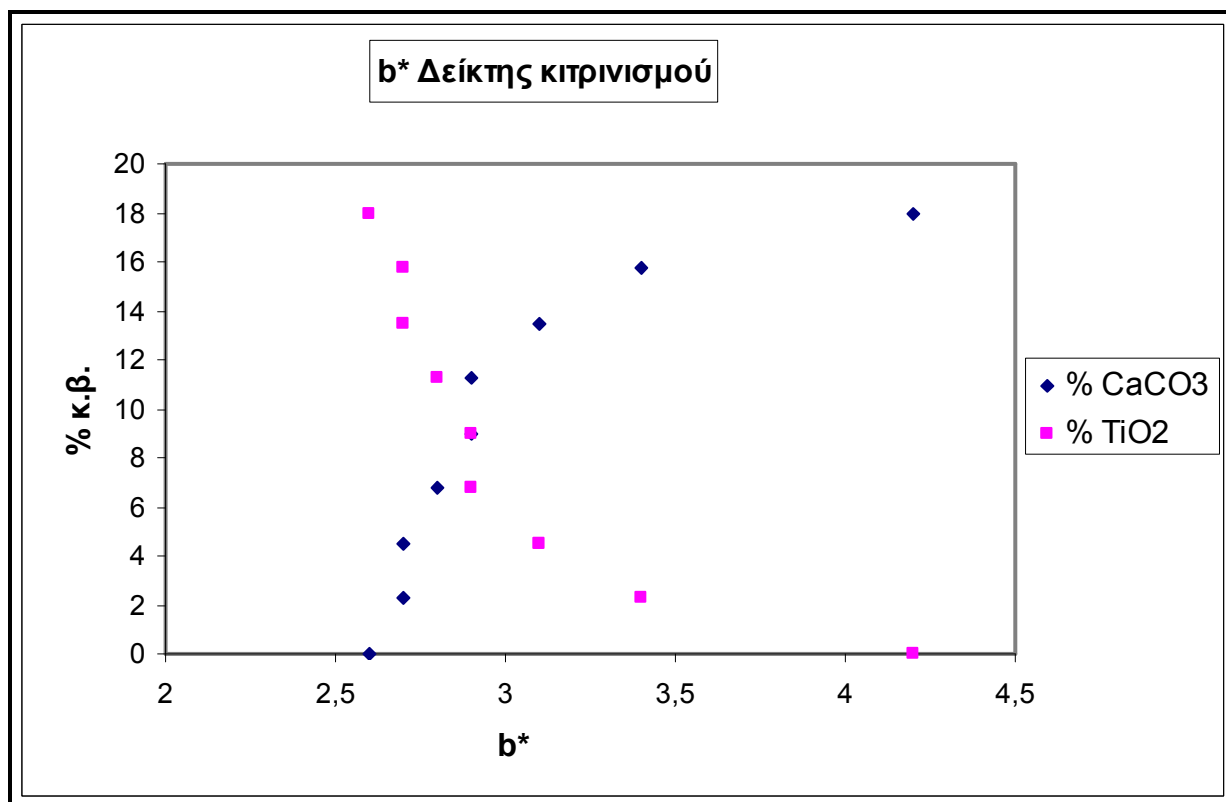
Διάγρ. 6.3 : Τιμή R_Z (λευκό) για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 150 μm .



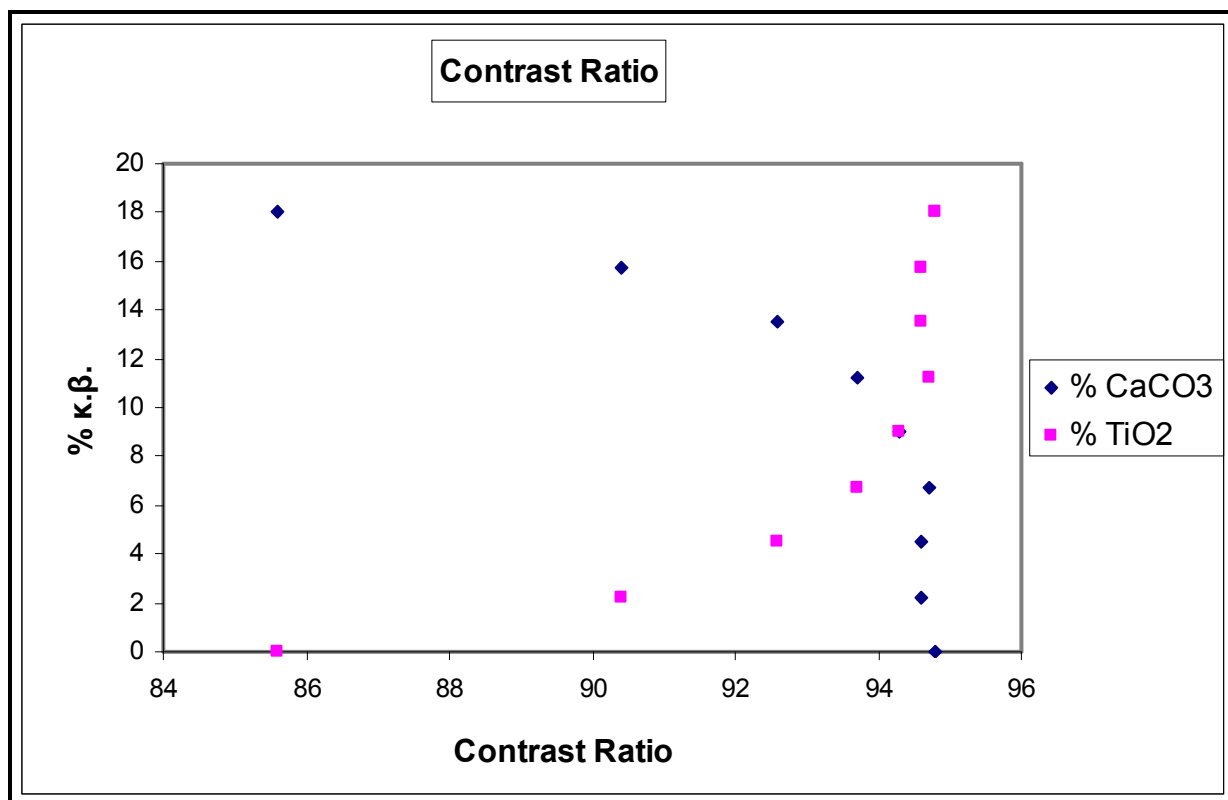
Διάγρ. 6.4 : Τιμή R_Y (μαύρο) για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 150 μm .



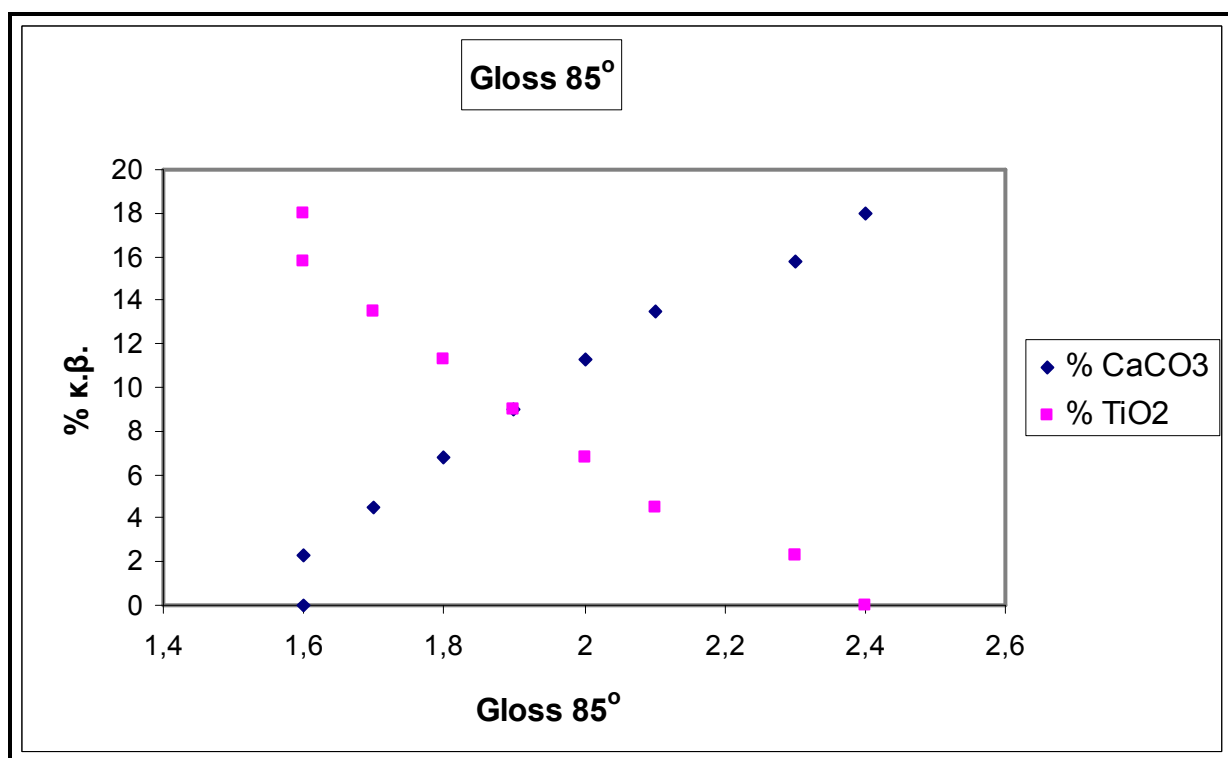
Διάγρ. 6.5 : Τιμή b^* για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 150 μm .



Διάγρ. 6.6 : Τιμή Contrast Ratio για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 150 μm .



Διάγρ. 6.7 : Τιμή Gloss 85° για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 150 μm .

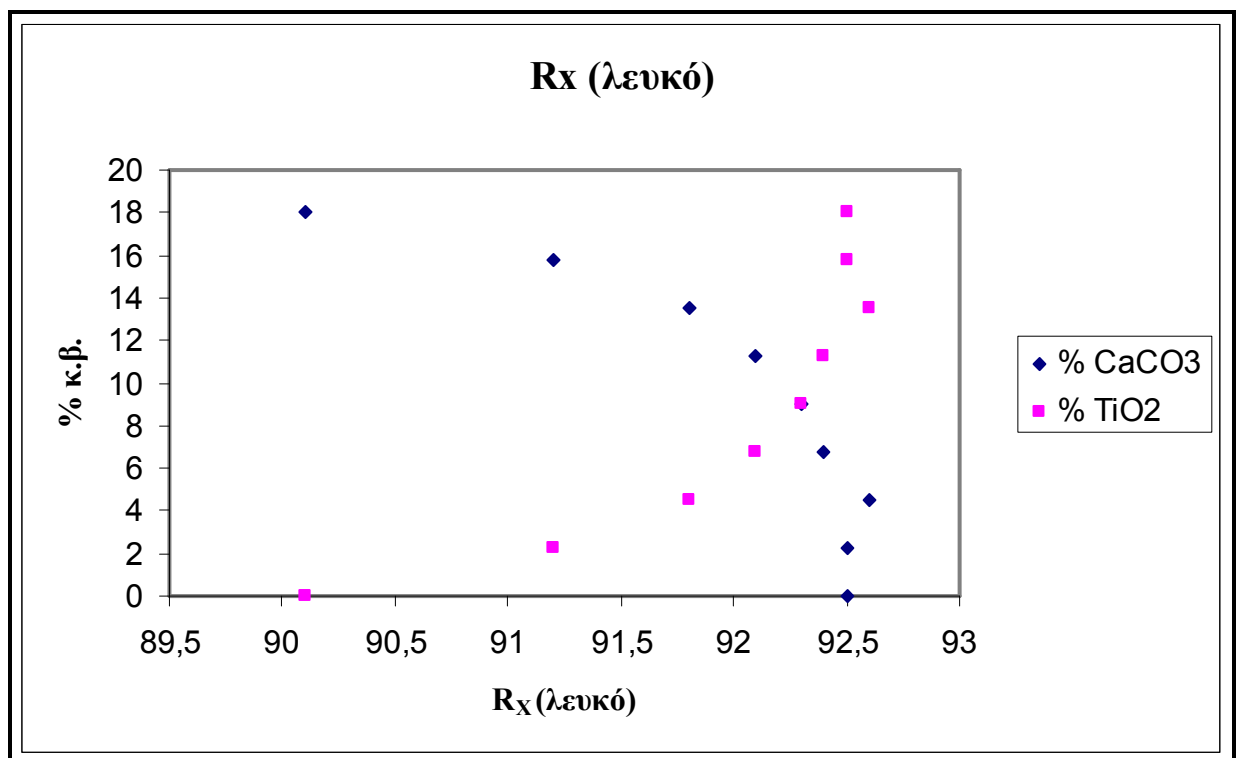


6.1.2 Διαγράμματα οπτικών ιδιοτήτων για φιλμ πλαστικού χρώματος πάχους 300 μm

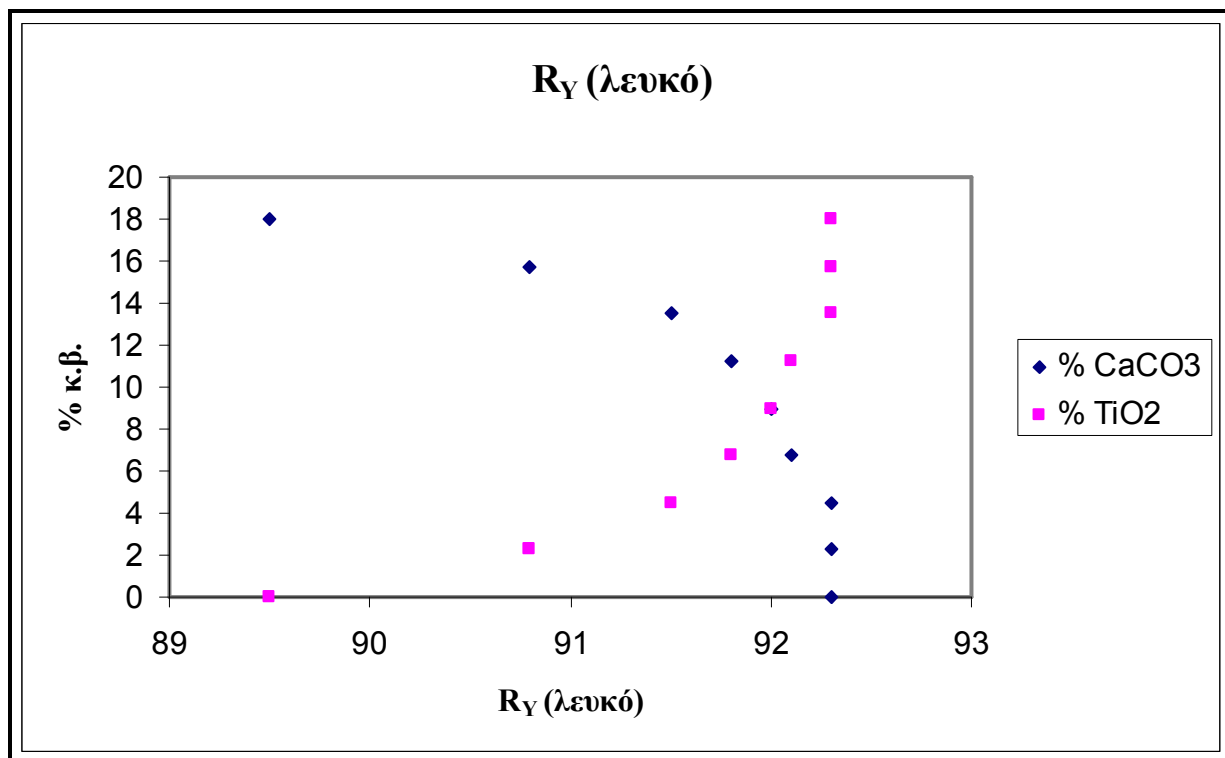
Οι οπτικές ιδιότητες που παρίστανται γραφικά παρακάτω είναι οι εξής :

- Οι δείκτες R_X (λευκό), R_Y (λευκό) και R_Z (λευκό)
- R_Y (μαύρο)
- Δείκτης κιτρινισμού
- Contrast Ratio
- 85° Gloss

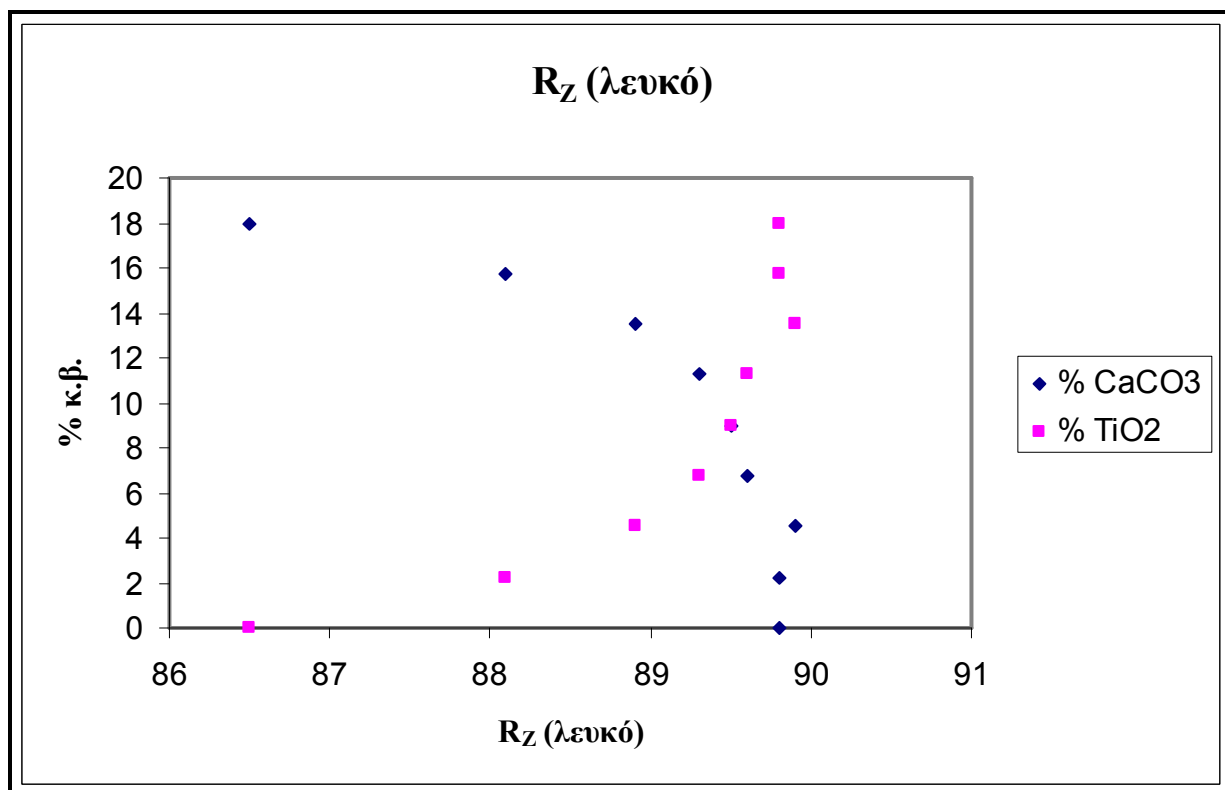
Διάγρ. 6.8 : Τιμή R_X (λευκό) για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 300 μm .



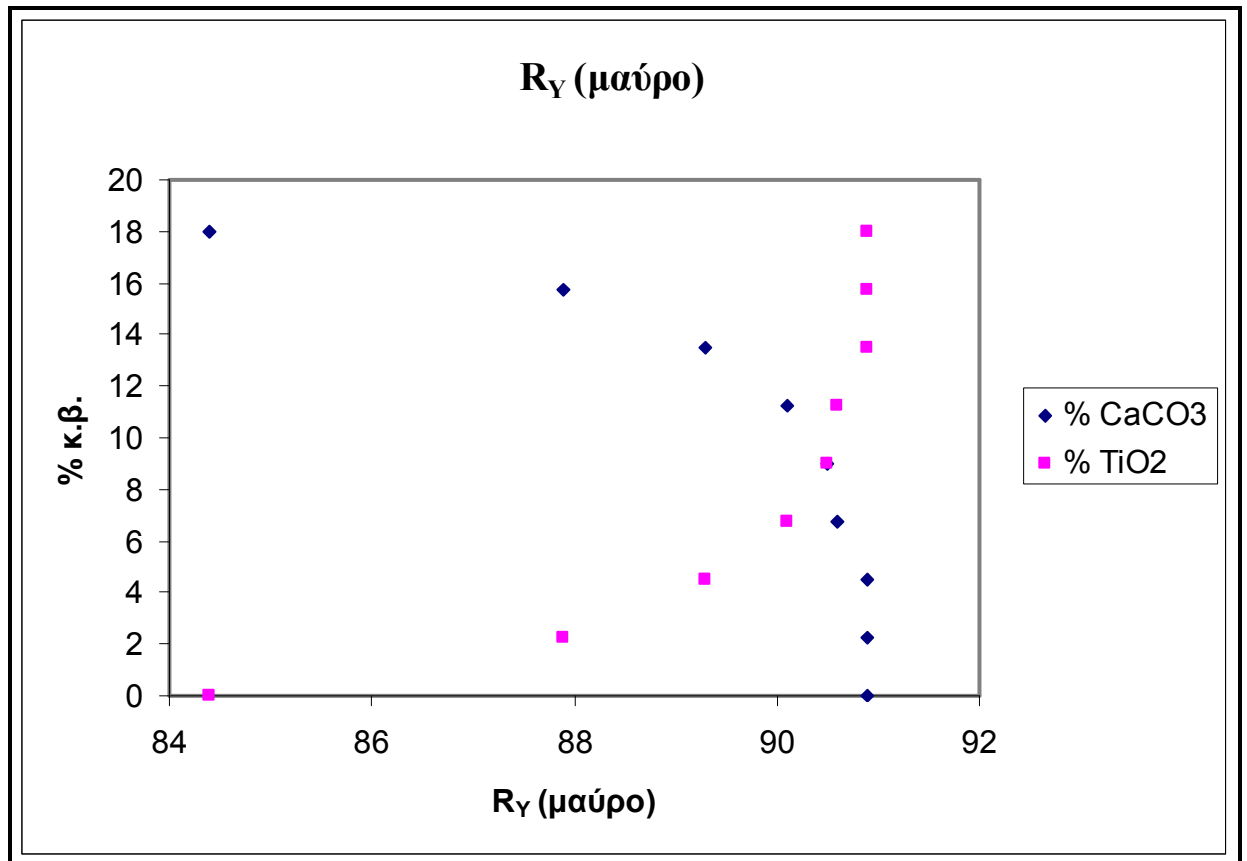
Διάγρ. 6.9 : Τιμή R_Y (λευκό) για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 300 μm .



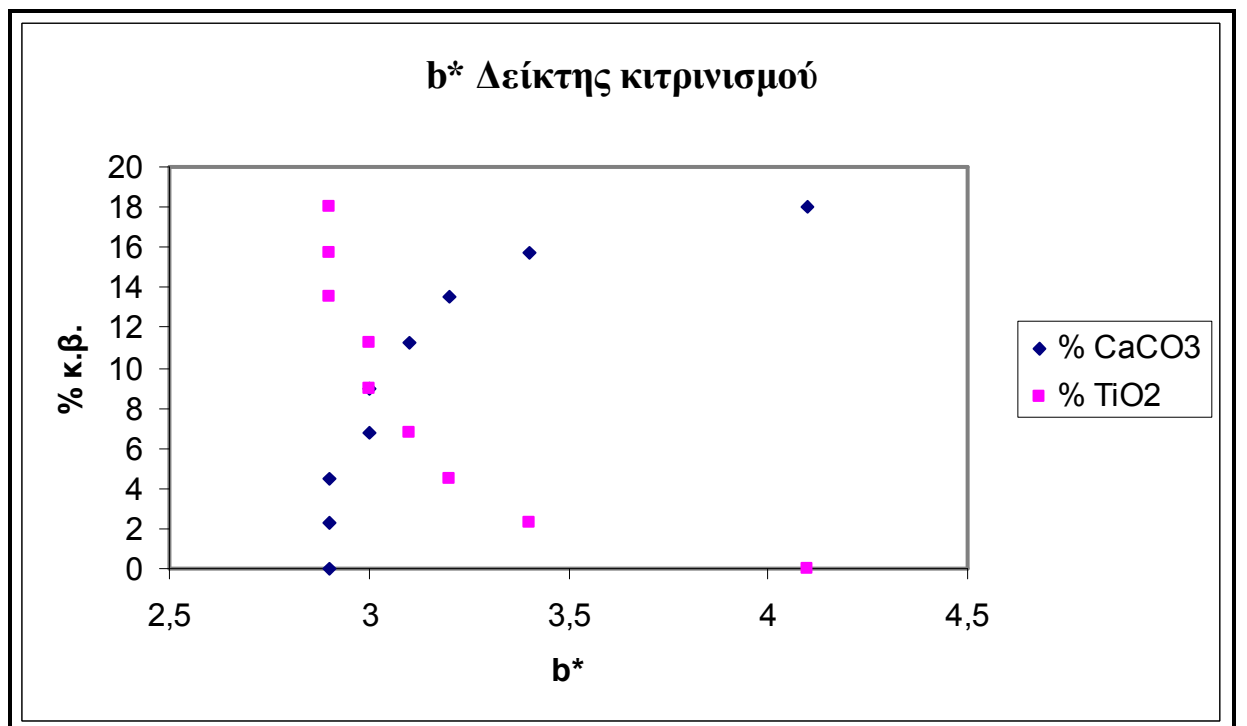
Διάγρ. 6.10 : Τιμή R_Z (λευκό) για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 300 μm .



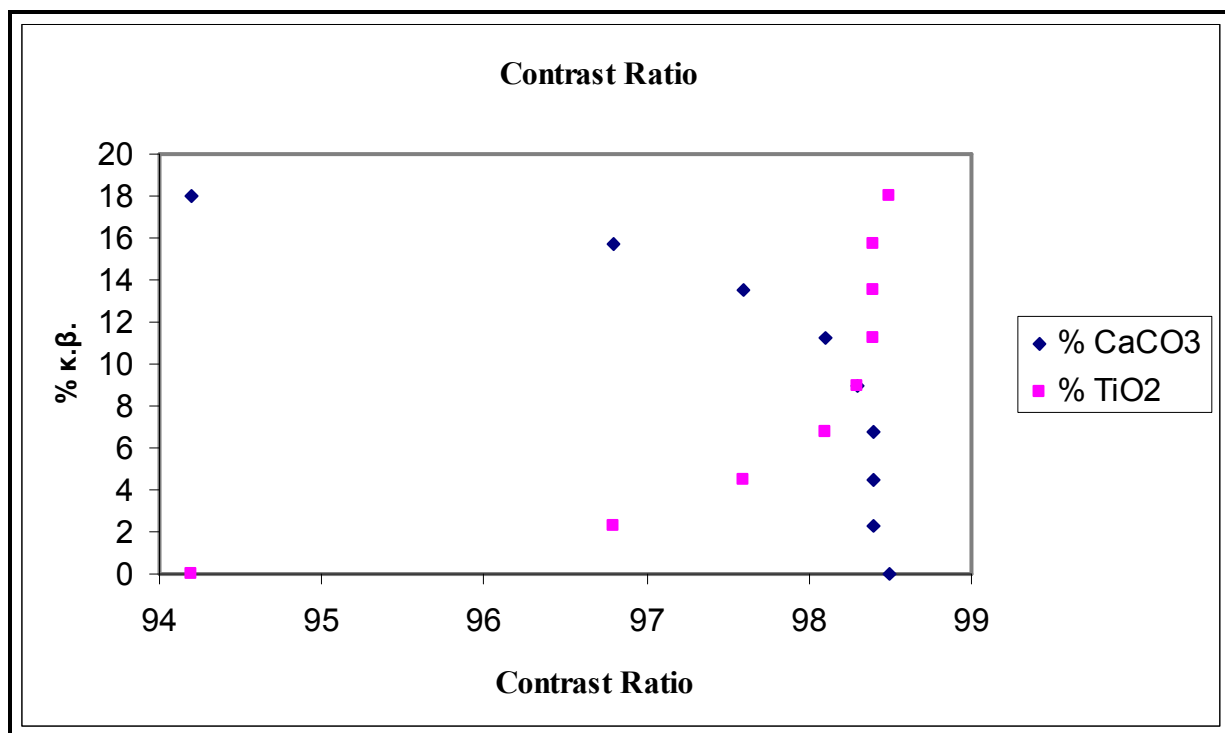
Διάγρ. 6.11 : Τιμή R_Y (μαύρο) για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 300 μm .



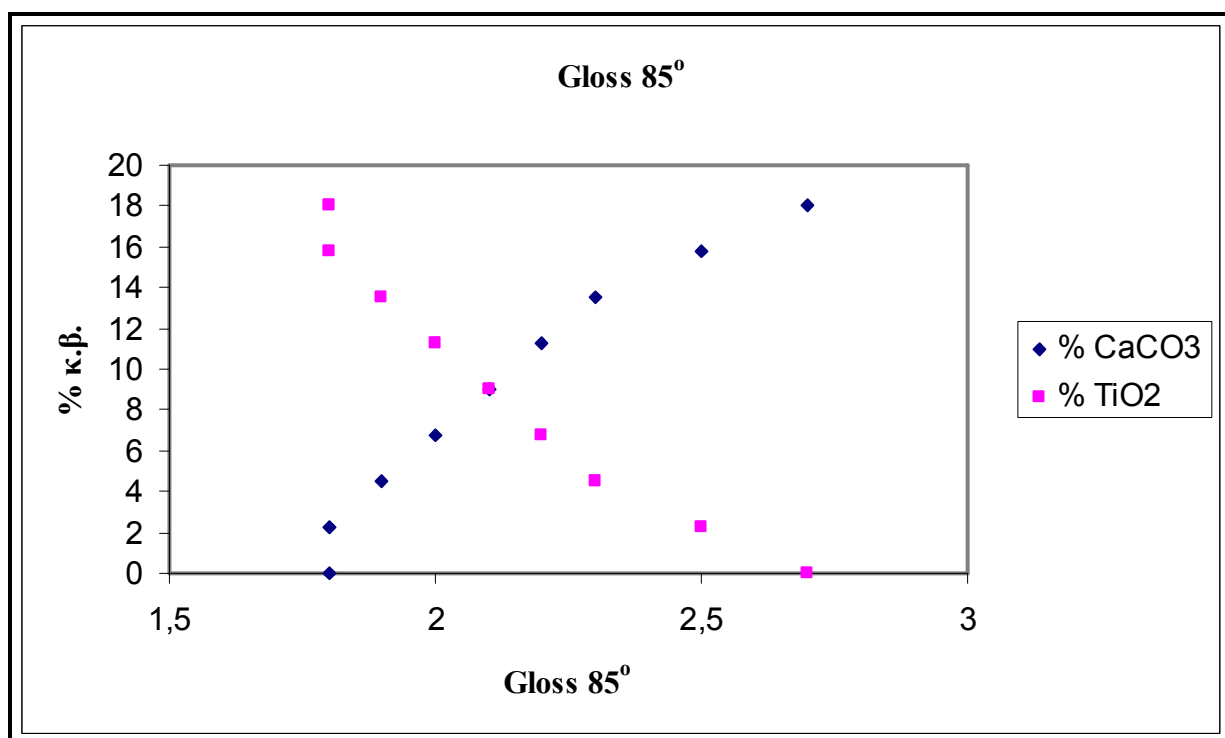
Διάγρ. 6.12 : Τιμή b^* (δείκτη κιτρινισμού) για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 300 μm .



Διάγρ. 6.13 : Τιμή Contrast Ratio για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 300 μm .



Διάγρ. 6.14 : Τιμή αναλογίας χρωματικών αντιθέσεων για πλαστικό χρώμα (300 μm).



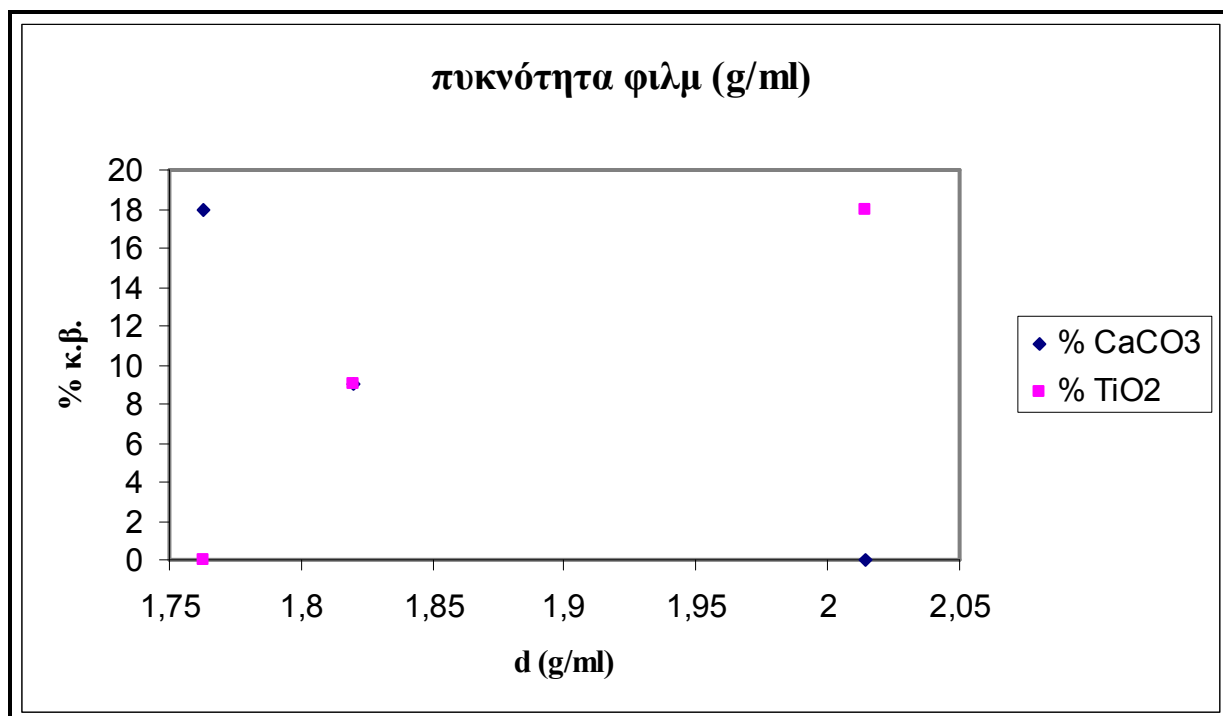
6.1.3 Διαγράμματα μηχανικών ιδιοτήτων

Οι μηχανικές ιδιότητες που θα εξετασθούν είναι οι εξής :

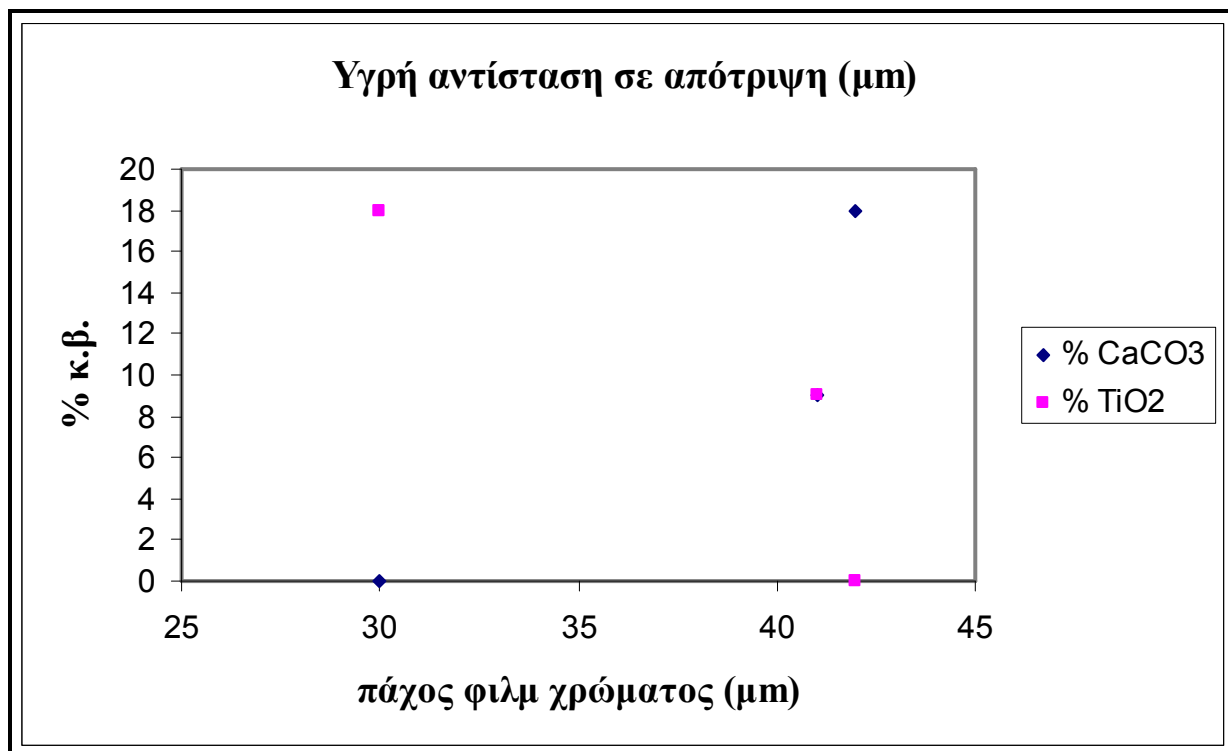
- Πυκνότητα του film χρώματος κατά ISO 11998.
- Υγρή αντίσταση σε απότριψη (wet scrub resistance) κατά ISO 11998 μετά από 7 ημέρες.

Οι παραπάνω μηχανικές ιδιότητες παρίστανται μόνο για τα δύο ακραία δείγματα καθώς και για το ενδιάμεσο, δηλαδή για τα **X1**, **X5** και **X9**.

Διάγρ. 6.15 : Πυκνότητα φιλμ χρώματος.



Διάγρ. 6.16 : Φιλμ που αφαιρέθηκε κατά την υγρής αντίστασης σε απότριψη.

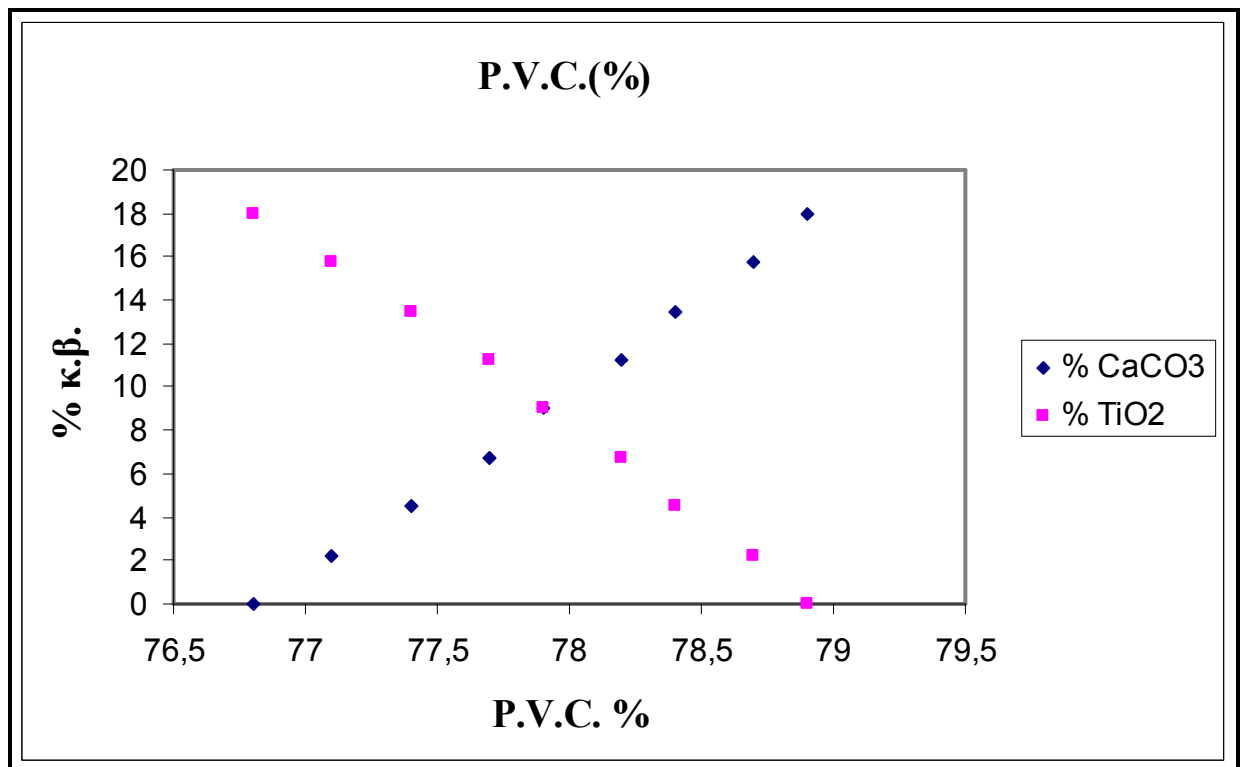


6.1.4 Διαγράμματα ιδιοτήτων χρώματος ως ρευστό

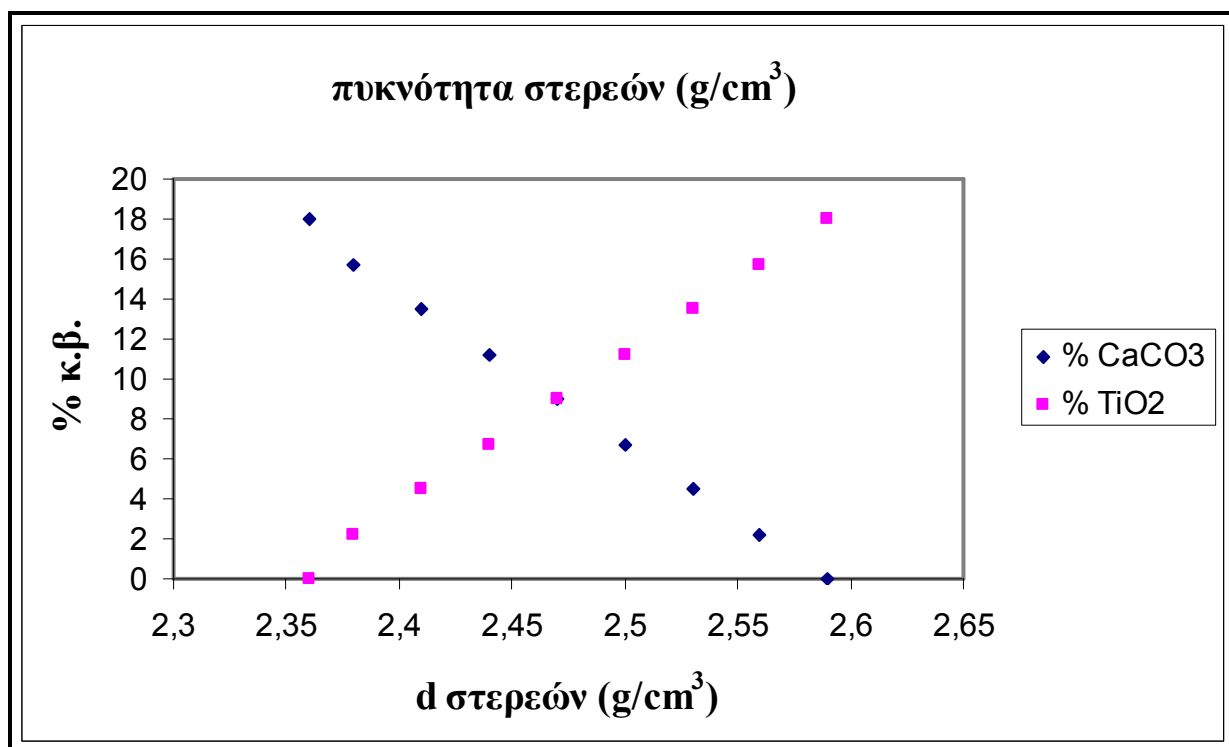
Οι ιδιότητες χρώματος ως ρευστό είναι :

- P.V.C. (συγκέντρωση πιγμέντων κατά όγκο).
- πυκνότητα στερεών (g/cm^3).
- πυκνότητα υγρών (g/cm^3).
- όγκος στερεών ανά λίτρο (ml/l).

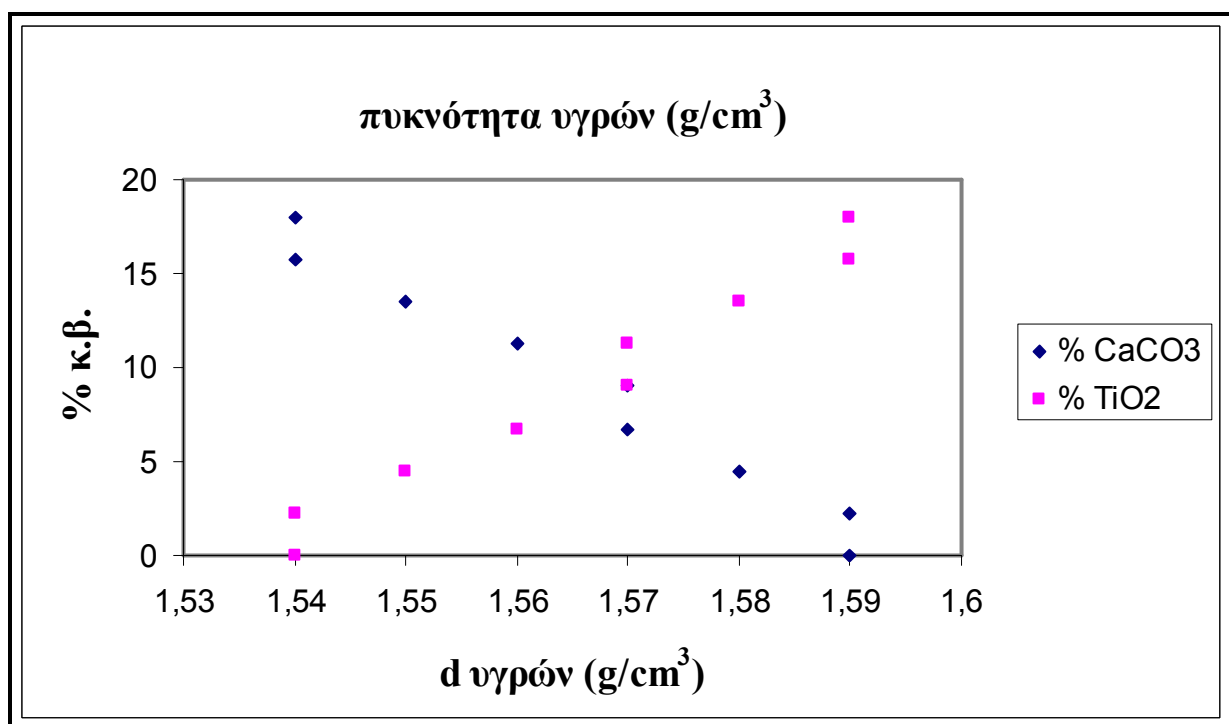
Διάγρ. 6.17 : P.V.C. χρωμάτων.



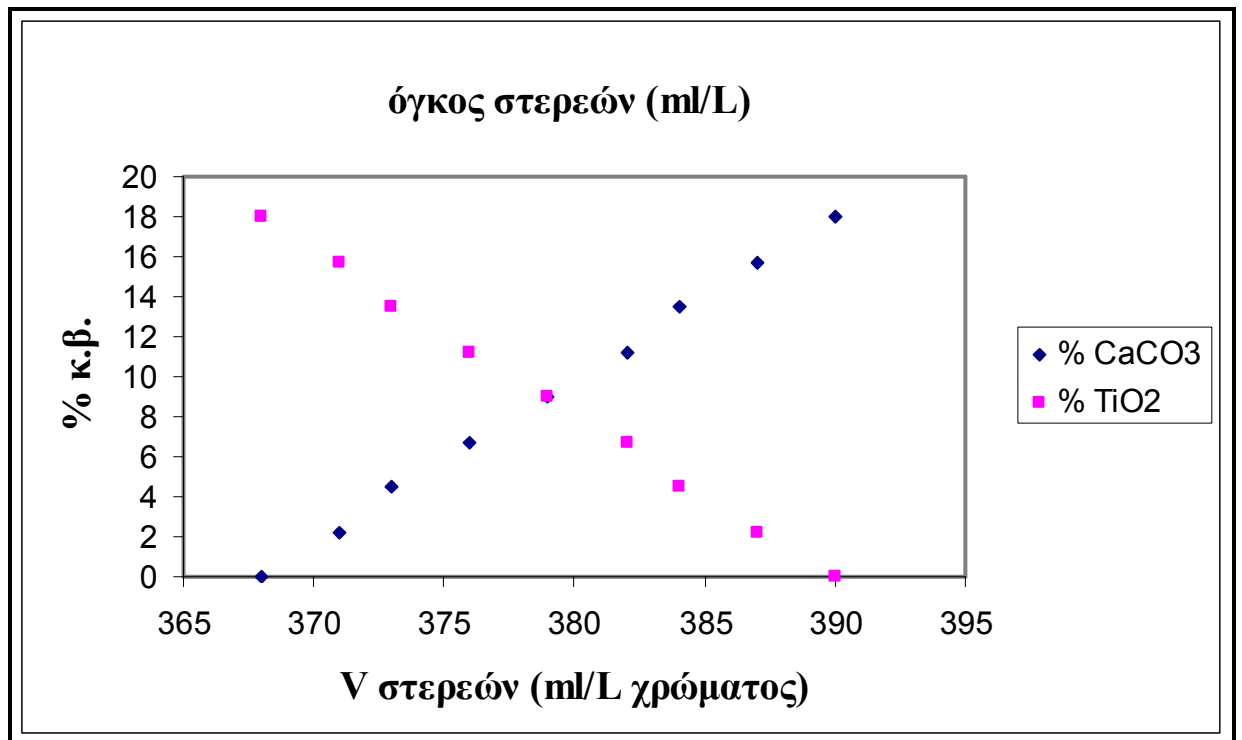
Διάγρ. 6.18 : Πυκνότητα στερεών συστατικών χρώματος.



Διάγρ. 6.19 : Πυκνότητα υγρών συστατικών χρώματος.

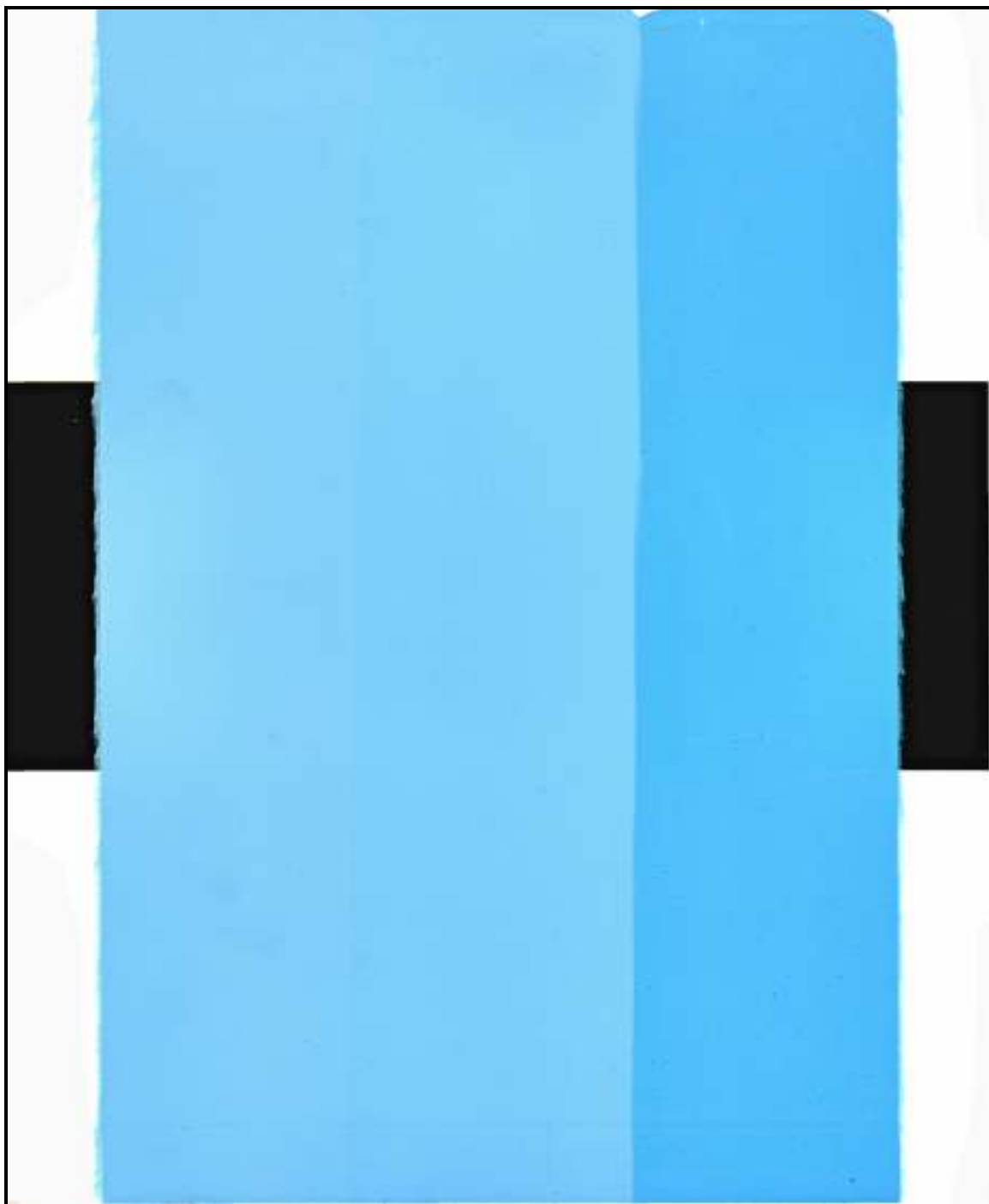


Διάγρ. 6.20 : Όγκος στερεών συστατικών χρώματος.



6.1.5 Καρτέλες χρώματος με μπλε χρωστική

Τελικά για τα δύο ακραία δείγματα πλαστικού χρώματος καθώς και για το μεσαίο, τα X1, X5 και X9, φτιάχτηκαν τα αντίστοιχα χρώματα με μπλε χρωστικό υλικό, ώστε η οπτική τους σύγκριση να είναι πιο εύκολη. Παρακάτω φαίνεται η κάρτα με τα φιλμ των χρωμάτων αυτών. Από αριστερά προς τα δεξιά X1, X2 και X3.



Εικ. 6.1 : Καρτέλα με φιλμ πλαστικού χρώματος με μπλε χρωστικό υλικό.

6.2 Η κατανομή μεγέθους κόκκου του CaCO_3 στα πλαστικά χρώματα

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στον **Πίνακα 6.2**.

Πίνακας 6.2 : Κοκκομετρία πληρωτικών υλικών CaCO_3 .

	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8
D50 μm	0,75	1,9	2,4	2,9	3,7	4,5	6,5	7,0
D97 μm	3,5	7,0	10,0	13,5	20,0	30,0	48,0	50,0

Παρασκευάστηκαν 2 συνταγές, η συνταγή No1, η οποία είναι ένα κλασσικό πλαστικό χρώμα και η συνταγή No2, η οποία είναι χρώμα δίχως λευκή χρωστική.

Ακολουθούν τα διαγράμματα :

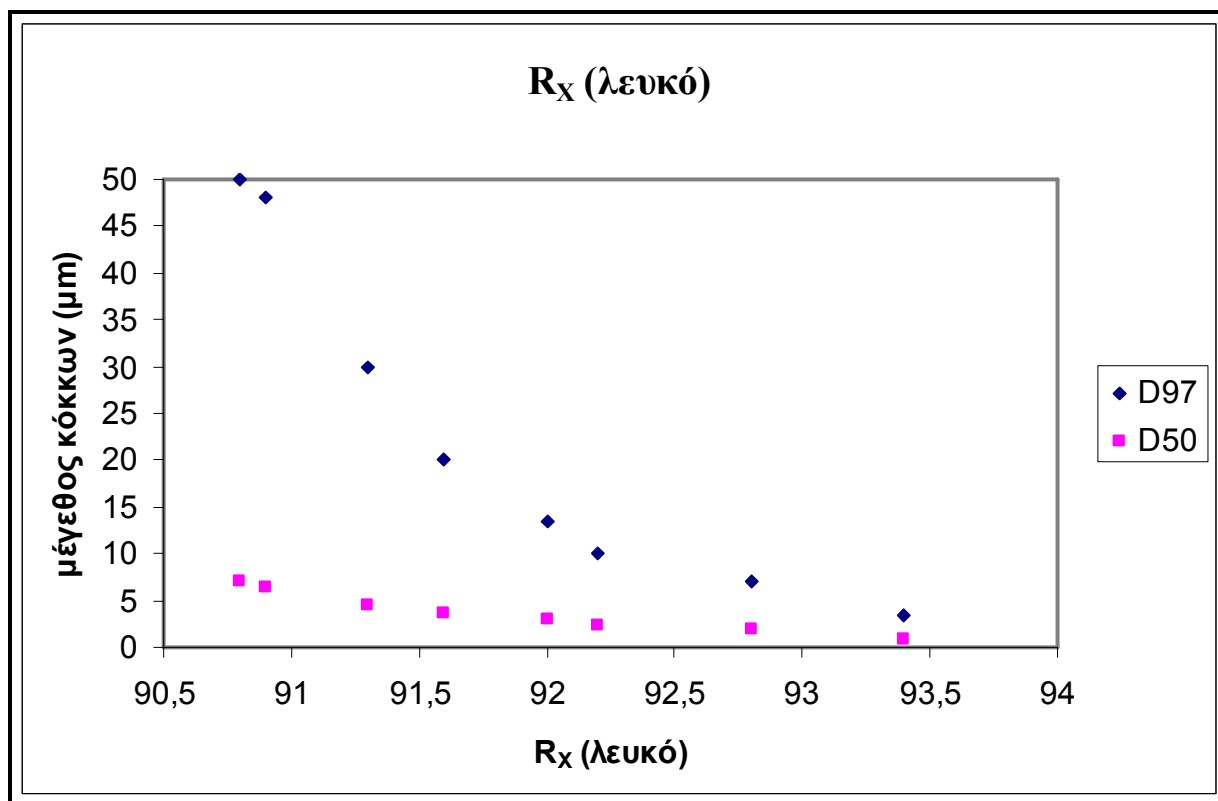
- της συνταγής **No1**, που περιλαμβάνουν τις οπτικές ιδιότητες φιλμ χρώματος πάχους 150 μm και 300 μm και τις μηχανικές ιδιότητες και
- της συνταγής **No2**, που περιλαμβάνουν τις οπτικές ιδιότητες φιλμ χρώματος πάχους 150 μm .

6.2.1 Διαγράμματα οπτικών ιδιοτήτων συνταγής Νο1 για φιλμ πάχους 150 μm

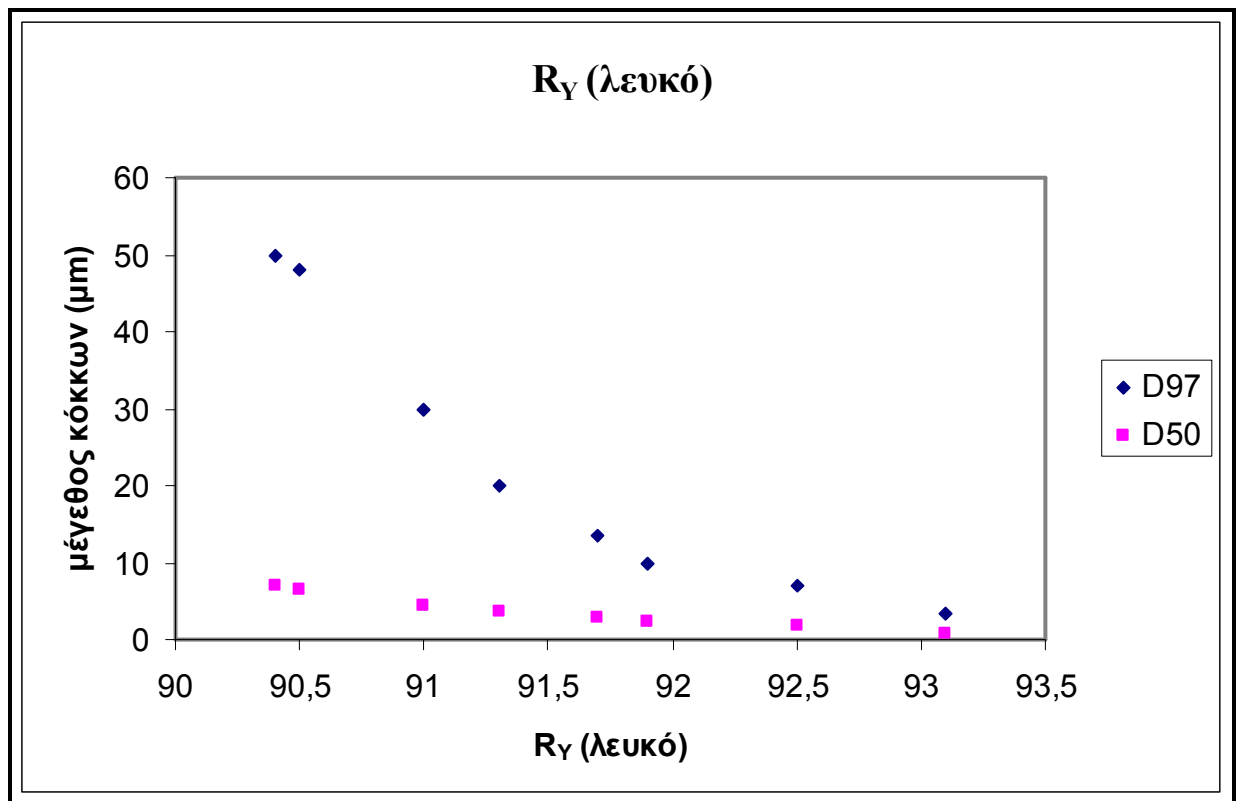
Οι οπτικές ιδιότητες που παρίστανται γραφικά παρακάτω είναι οι εξής :

- Οι δείκτες R_X (λευκό), R_Y (λευκό) και R_Z (λευκό)
- R_Y (μαύρο)
- Δείκτης κιτρινίλας
- Contrast Ratio
- 85° Gloss

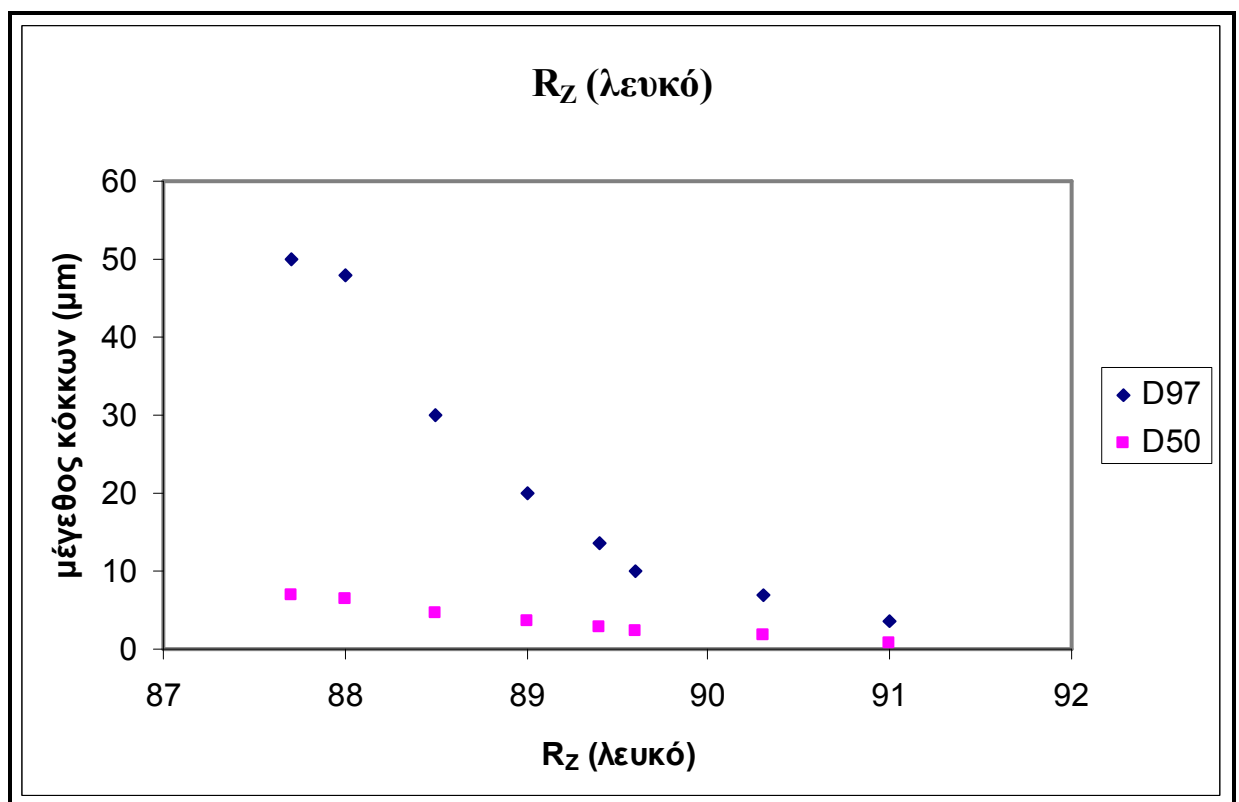
Διάγρ. 6.21 : Τιμή R_X (λευκό) για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 150 μm .



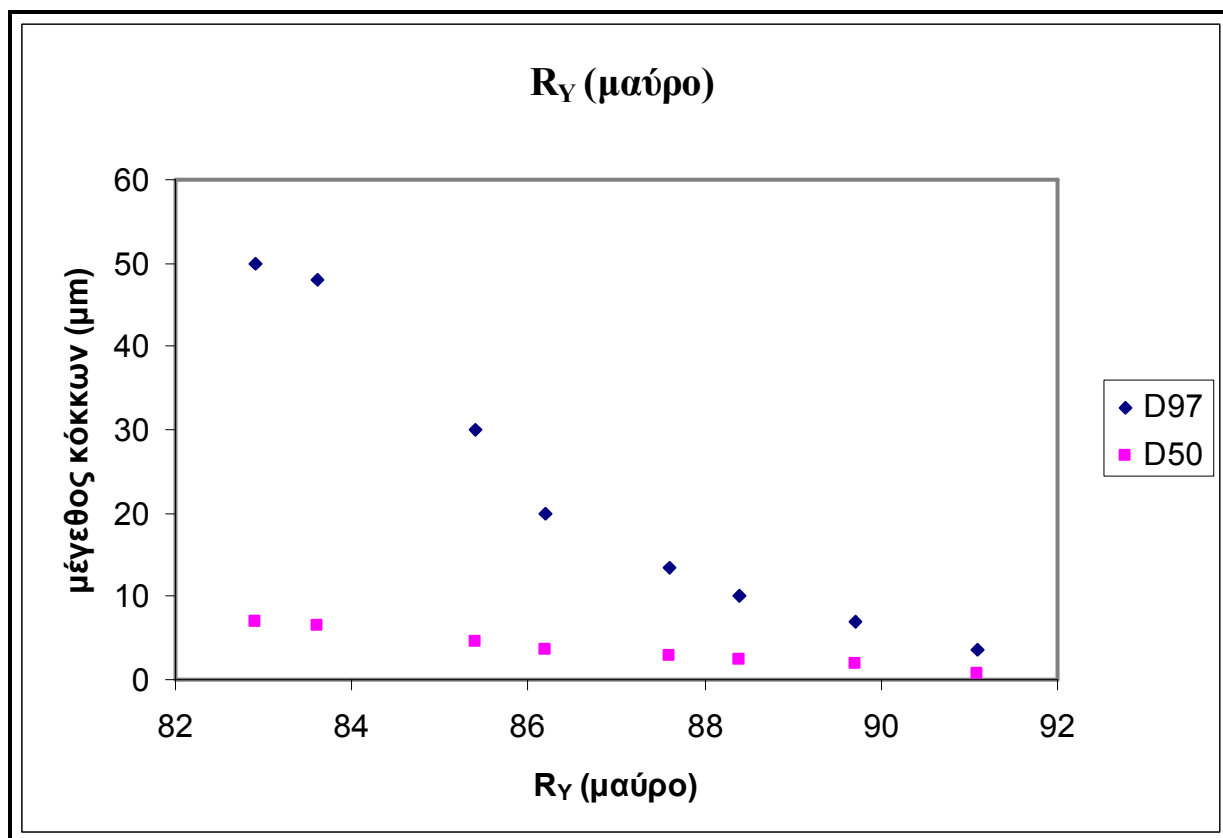
Διάγρ. 6.22 : Τιμή R_Y (λευκό) για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 150 μm .



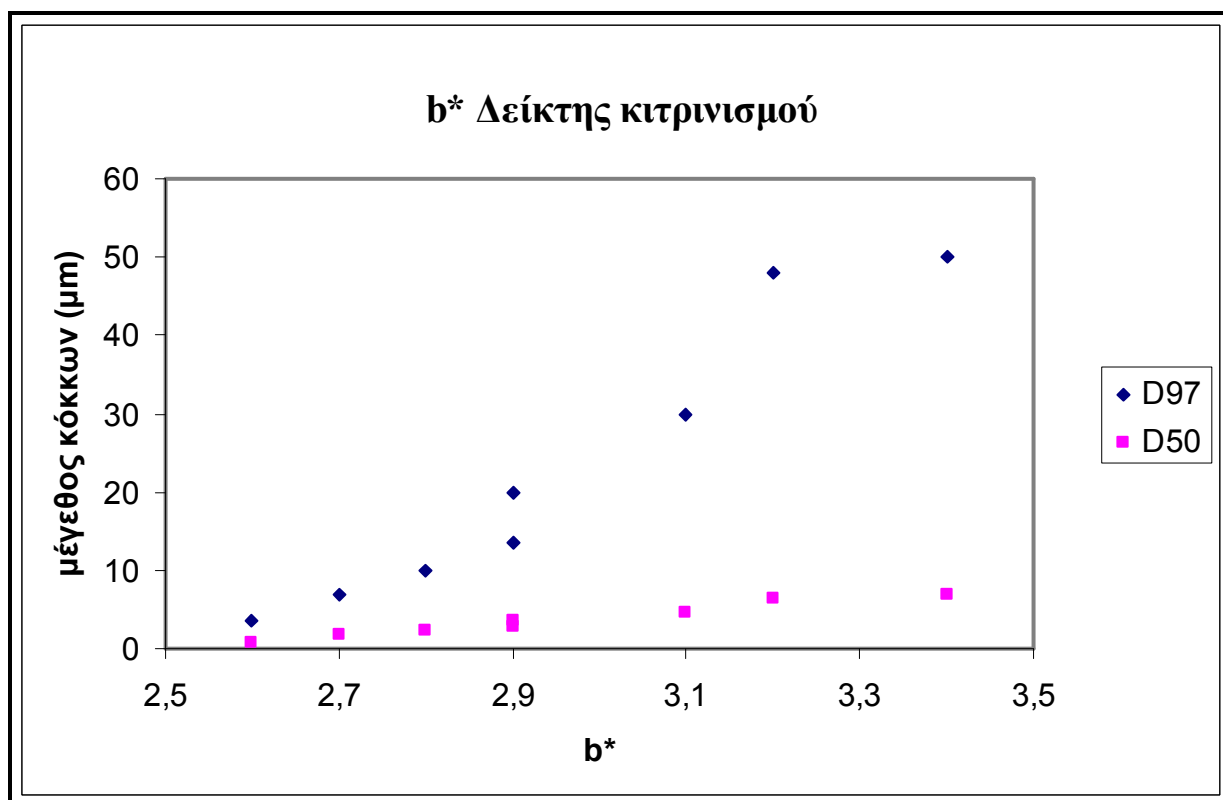
Διάγρ. 6.23 : Τιμή R_Z (λευκό) για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 150 μm .



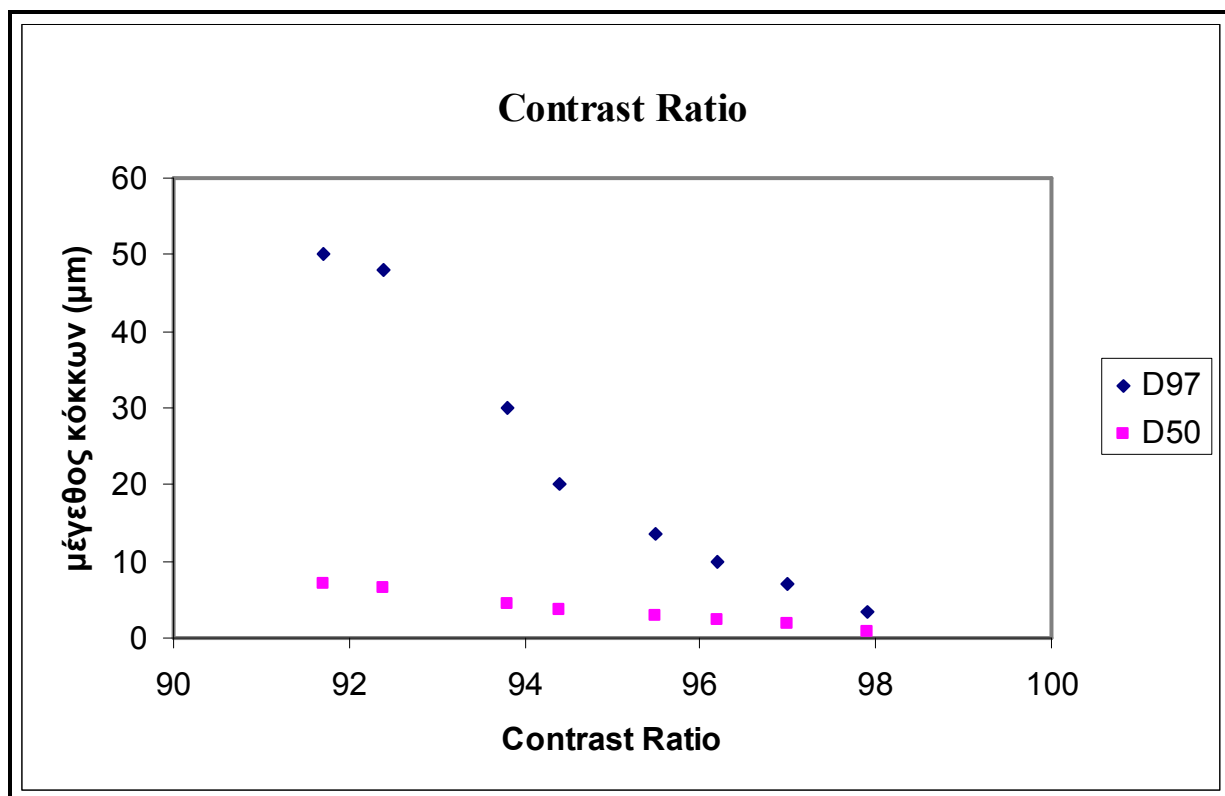
Διάγρ. 6.24 : Τιμή R_Y (μαύρο) για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 150 μm .



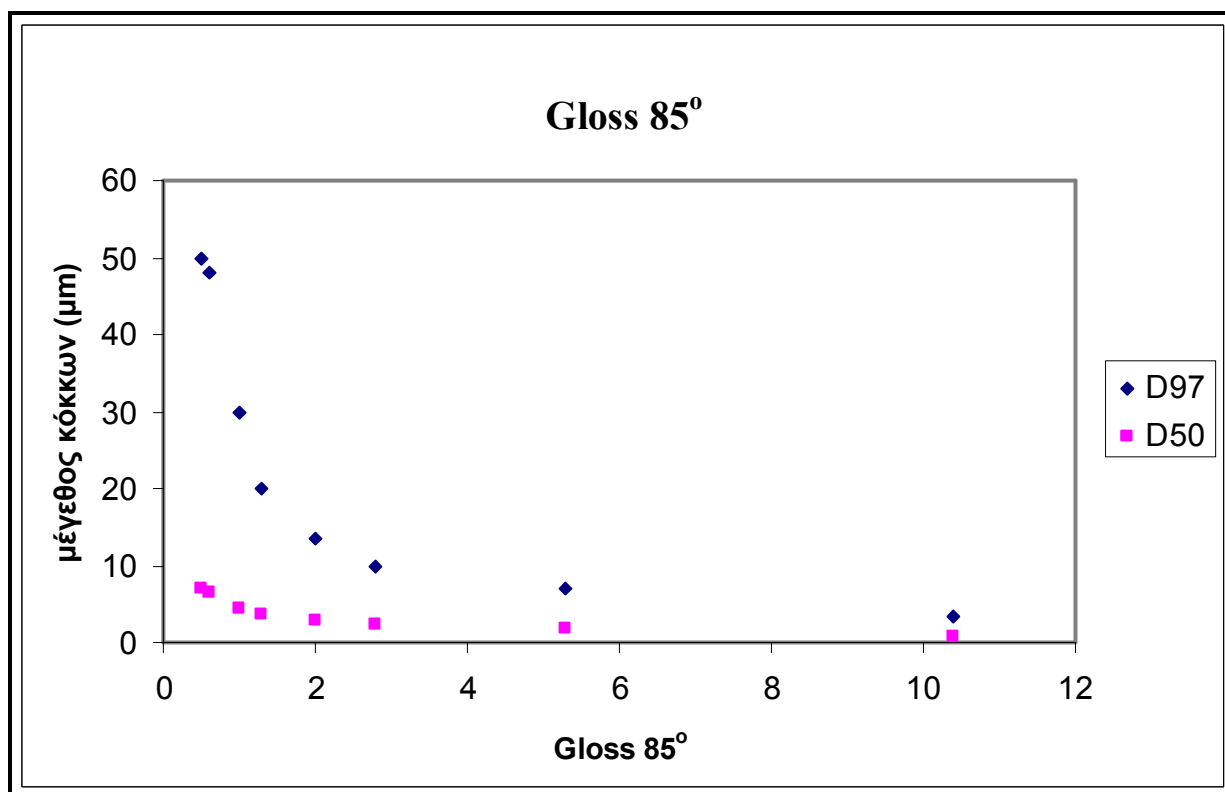
Διάγρ. 6.25 : Τιμή b^* δείκτη κιτρινισμού για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 150 μm .



Διάγρ. 6.26 : Τιμή Contrast Ratio για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 150 μm .



Διάγρ. 6.27 : Τιμή Gloss 85° για πλαστικό χρώμα και φιλμ πάχους 150 μm .

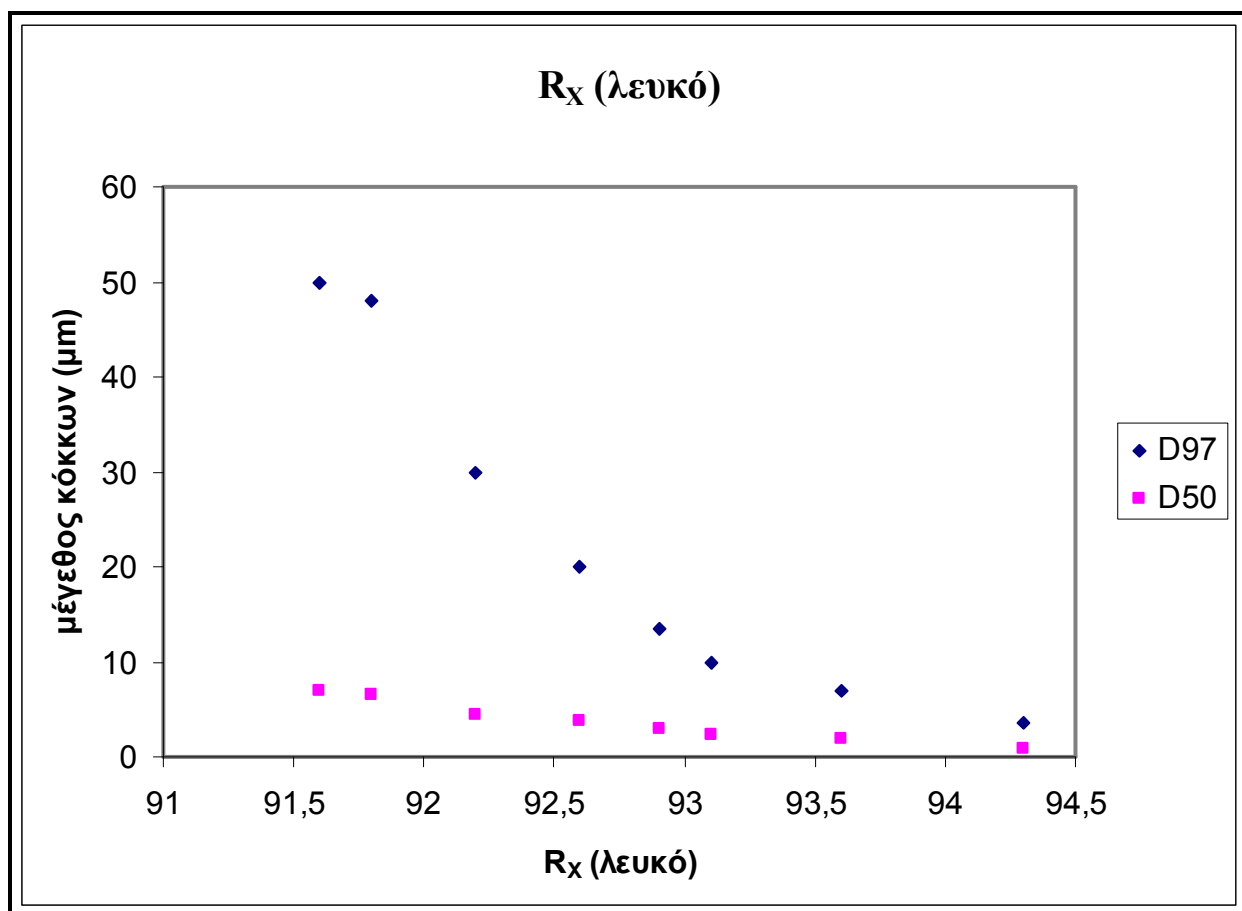


6.2.2 Διαγράμματα οπτικών ιδιοτήτων συνταγής Νο1 για φιλμ πάχους 300 μm

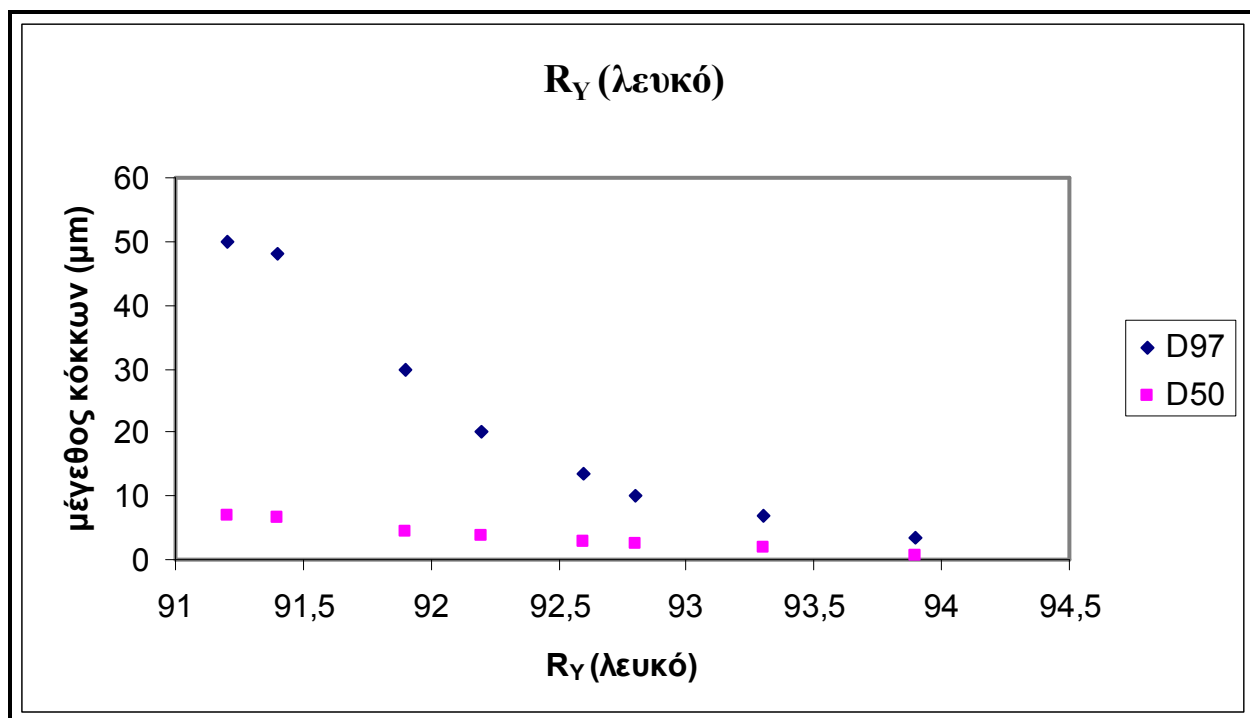
Οι οπτικές ιδιότητες που παρίστανται γραφικά παρακάτω είναι οι εξής :

- Οι δείκτες R_X (λευκό), R_Y (λευκό) και R_Z (λευκό)
- R_Y (μαύρο)
- Δείκτης κιτρινισμού b^*
- Contrast Ratio
- 85° Gloss

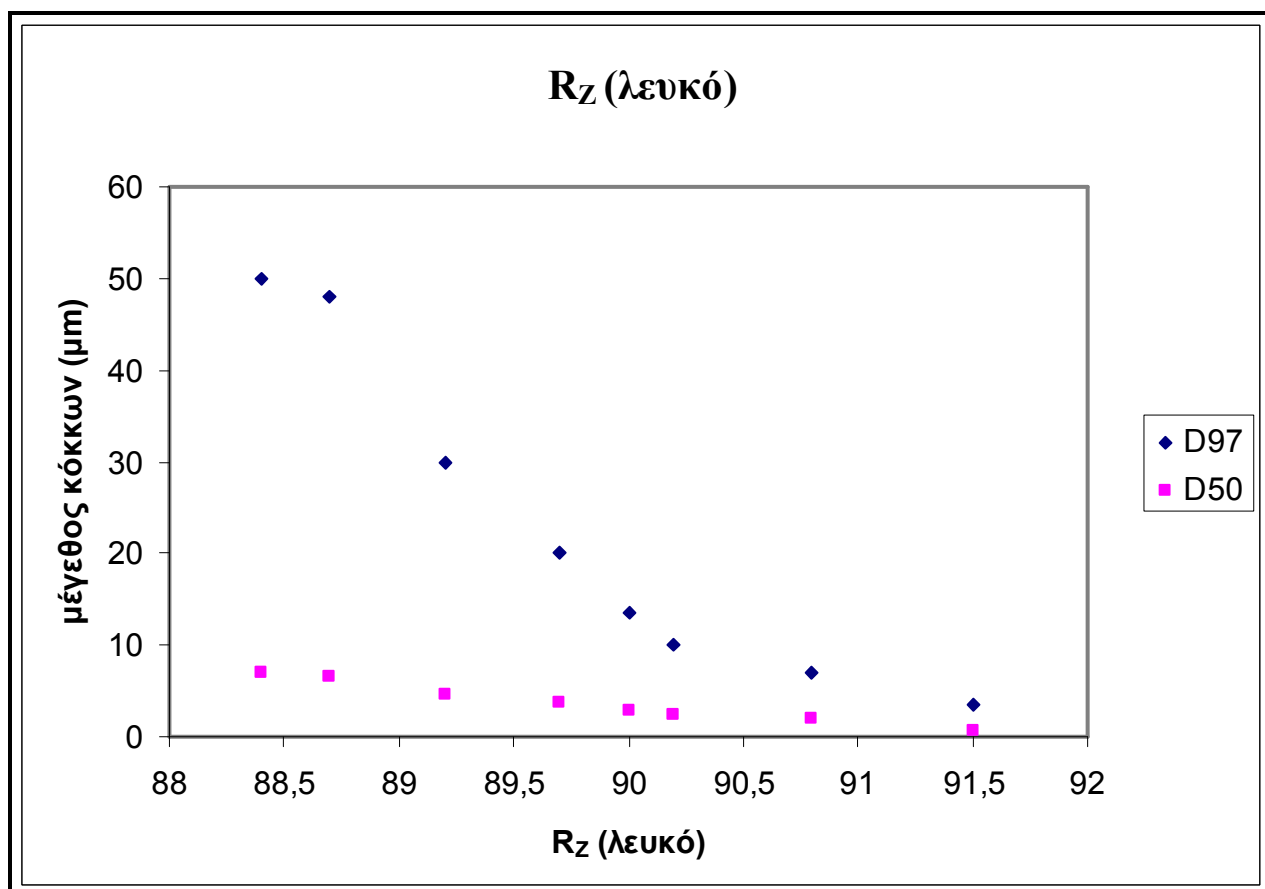
Διάγρ. 6.28 : Τιμή R_X (λευκό) συνταγής Νο1 και φιλμ πάχους 300 μm .



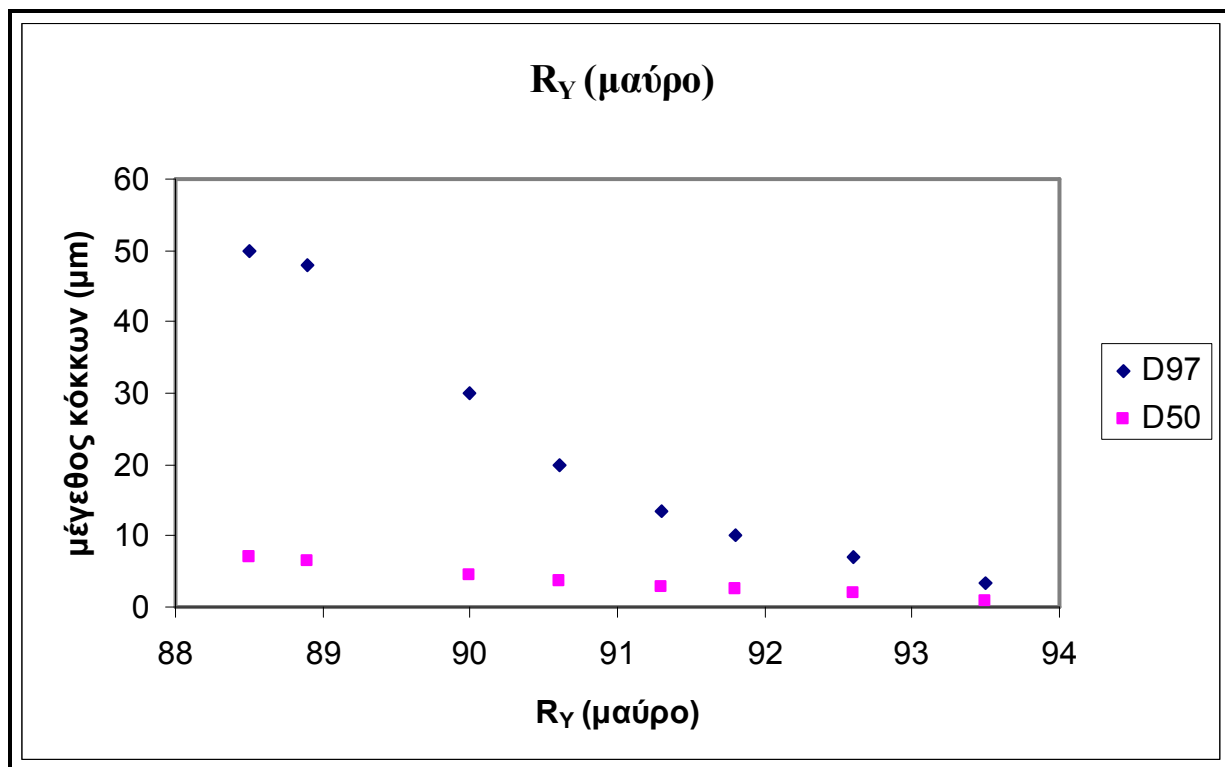
Διάγρ. 6.29 : Τιμή R_Y (λευκό) συνταγής Νο1 και φιλμ πάχους 300 μm .



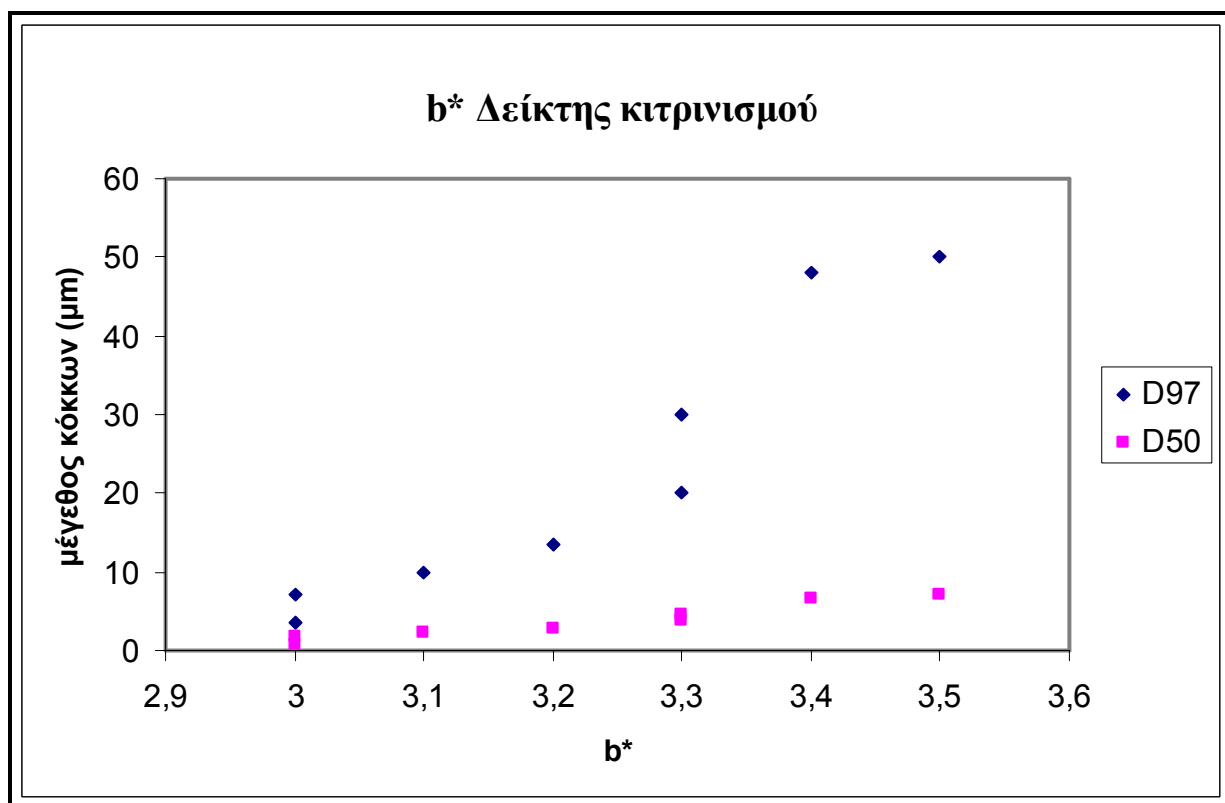
Διάγρ. 6.30 : Τιμή R_Z (λευκό) συνταγής Νο1 και φιλμ πάχους 300 μm .



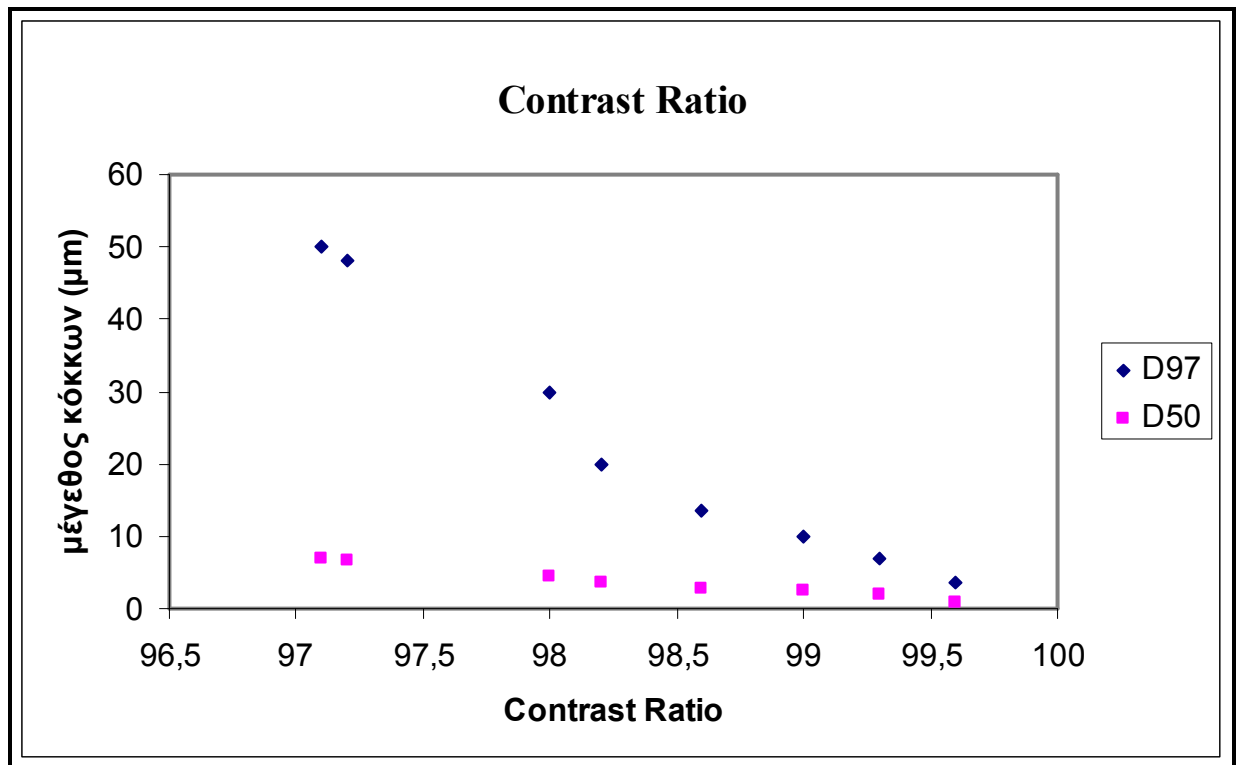
Διάγρ. 6.31 : Τιμή R_Y (μαύρο) συνταγής Νο1 και φιλμ πάχους 300 μm .



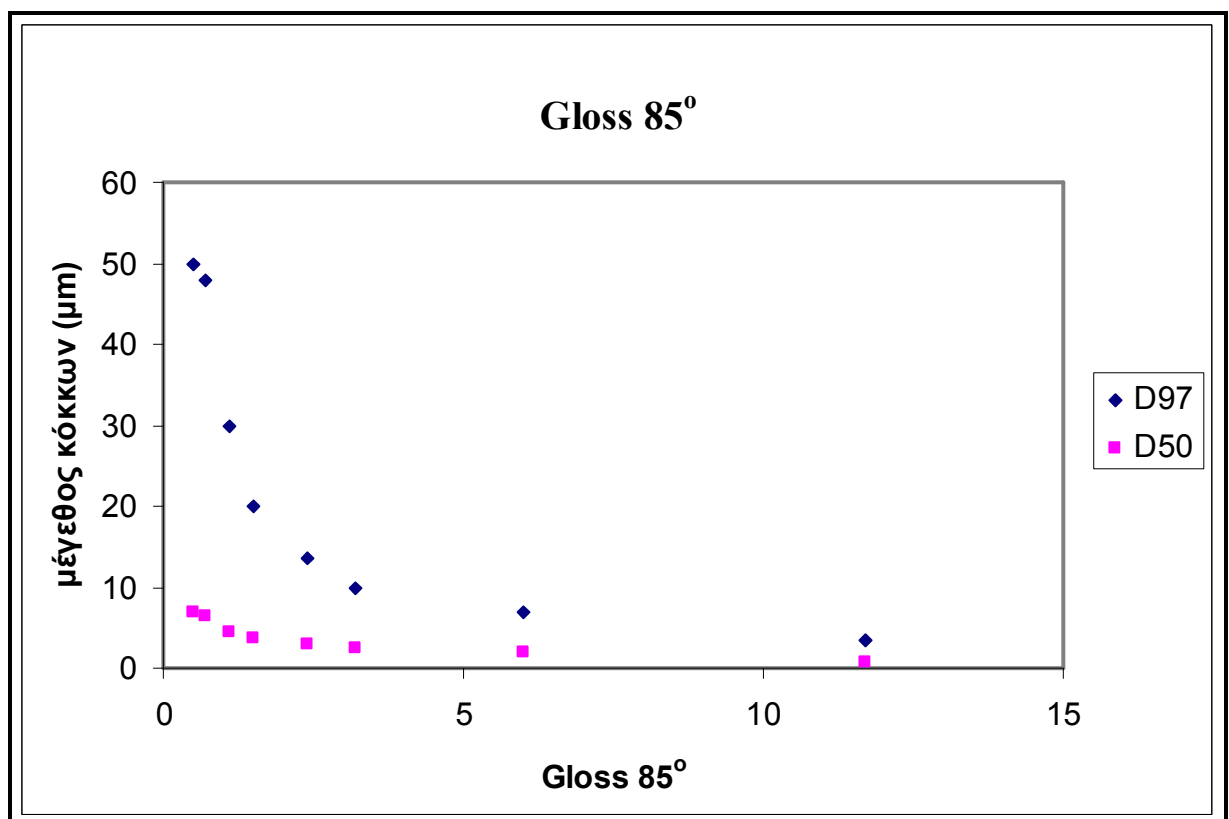
Διάγρ. 6.32 : Δείκτης κιτρινισμού b^* συνταγής Νο1 και φιλμ πάχους 300 μm .



Διάγρ. 6.33 : Τιμή Contrast Ratio συνταγής Νο1 και φιλμ πάχους 300 μm .



Διάγρ. 6.34 : Τιμή Gloss συνταγής Νο1 και φιλμ πάχους 300 μm .

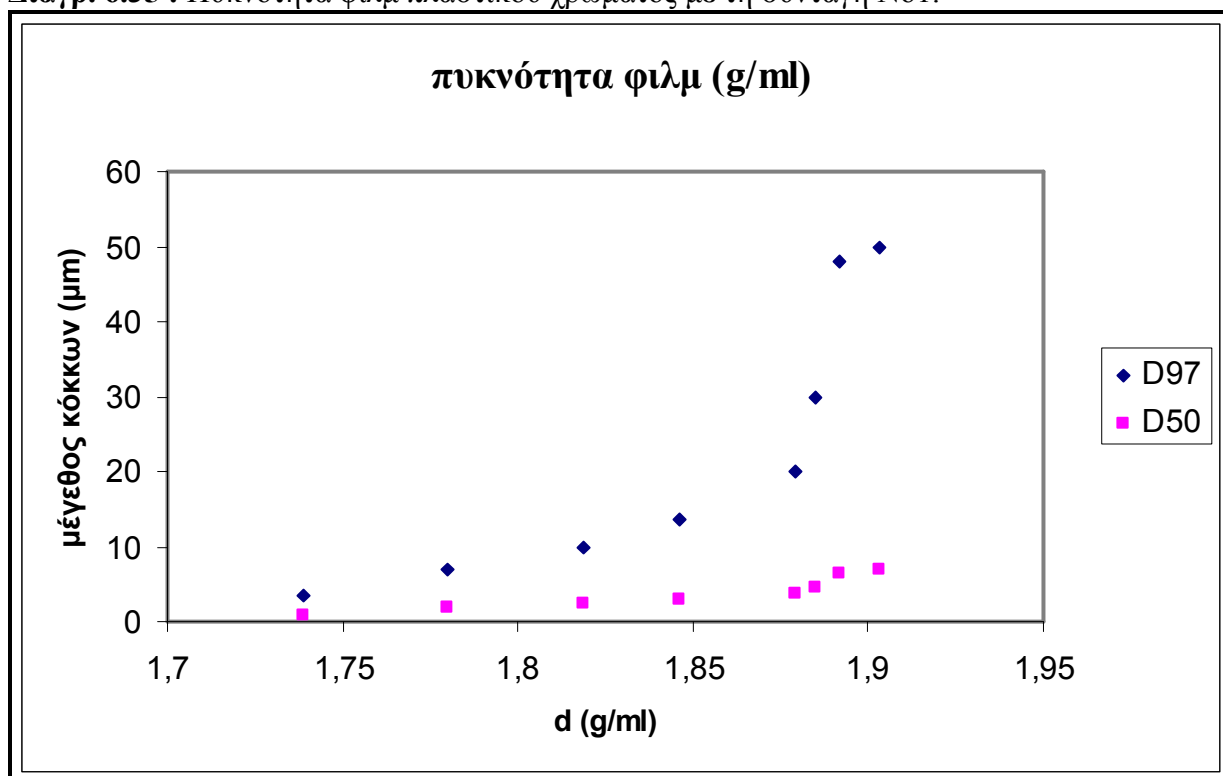


6.2.3 Διαγράμματα μηχανικών ιδιοτήτων συνταγής Νο1

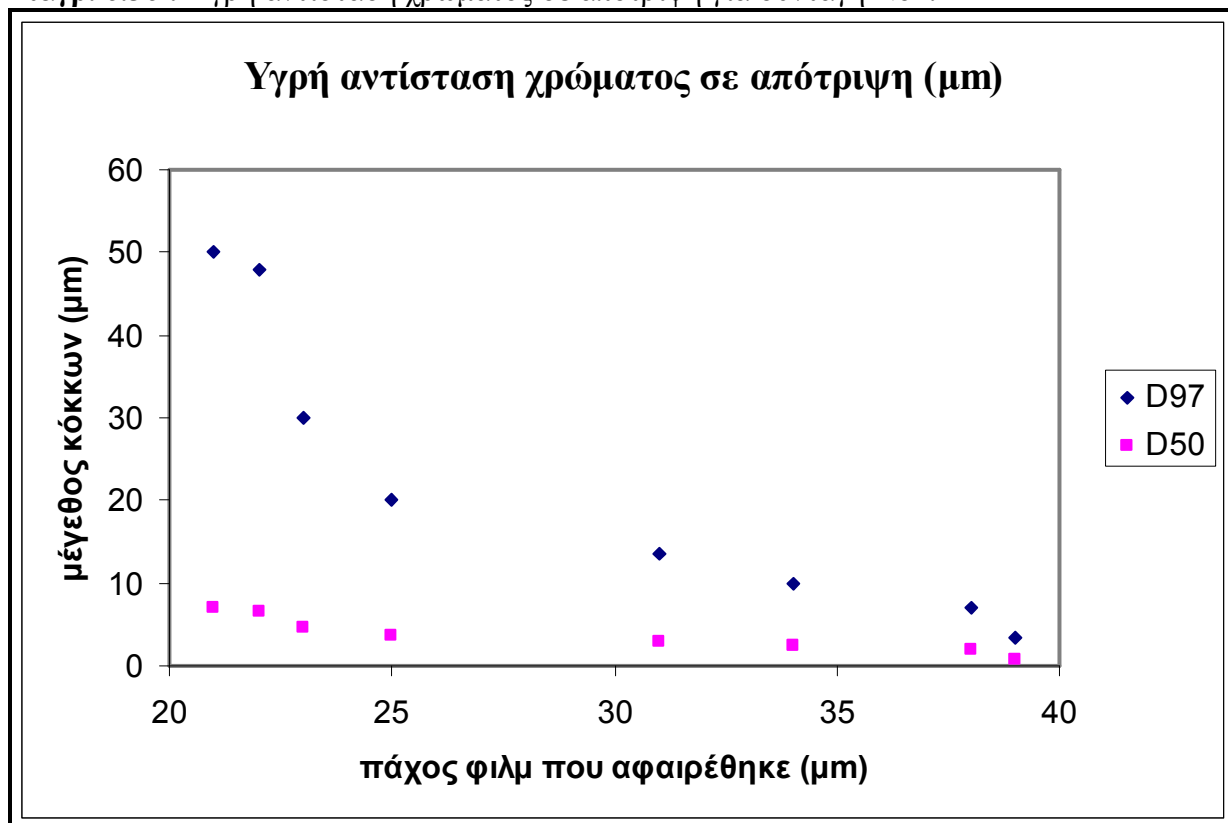
Οι μηχανικές ιδιότητες που θα παρασταθούν είναι οι εξής :

- Πυκνότητα του film χρώματος κατά ISO 11998.
- Υγρή αντίσταση σε αποτριψη κατά ISO 11998 μετά από 7 ημέρες.

Διάγρ. 6.35 : Πυκνότητα φιλμ πλαστικού χρώματος με τη συνταγή Νο1.



Διάγρ. 6.36 : Υγρή αντίσταση χρώματος σε απότριψη για συνταγή Νο1.

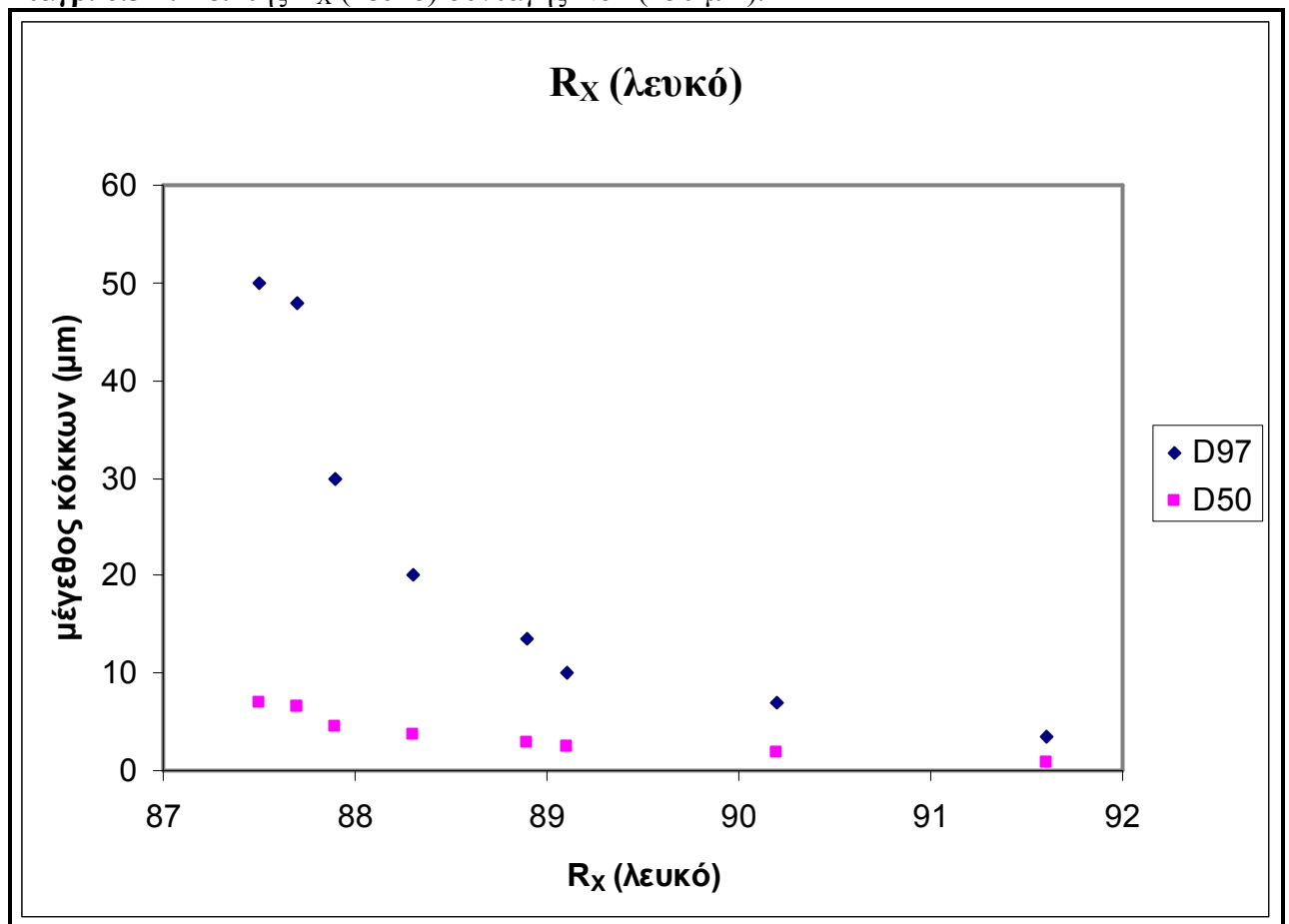


6.2.4 Διαγράμματα οπτικών ιδιοτήτων συνταγής No2 για φιλμ πάχους 150 μm

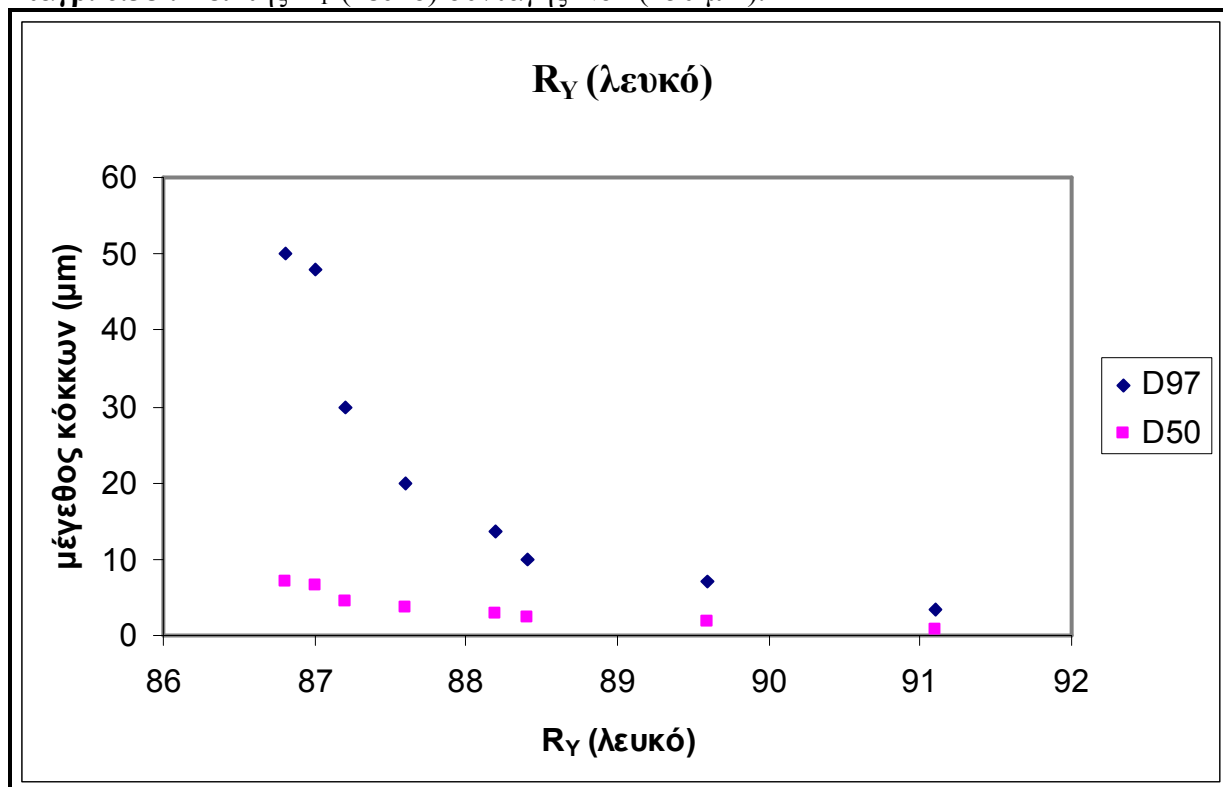
Οι οπτικές ιδιότητες που παρίστανται γραφικά παρακάτω είναι οι εξής :

- Οι δείκτες R_X (λευκό), R_Y (λευκό) και R_Z (λευκό)
- R_Y (μαύρο)
- Δείκτης κιτρινισμού
- Contrast Ratio
- 85° Gloss

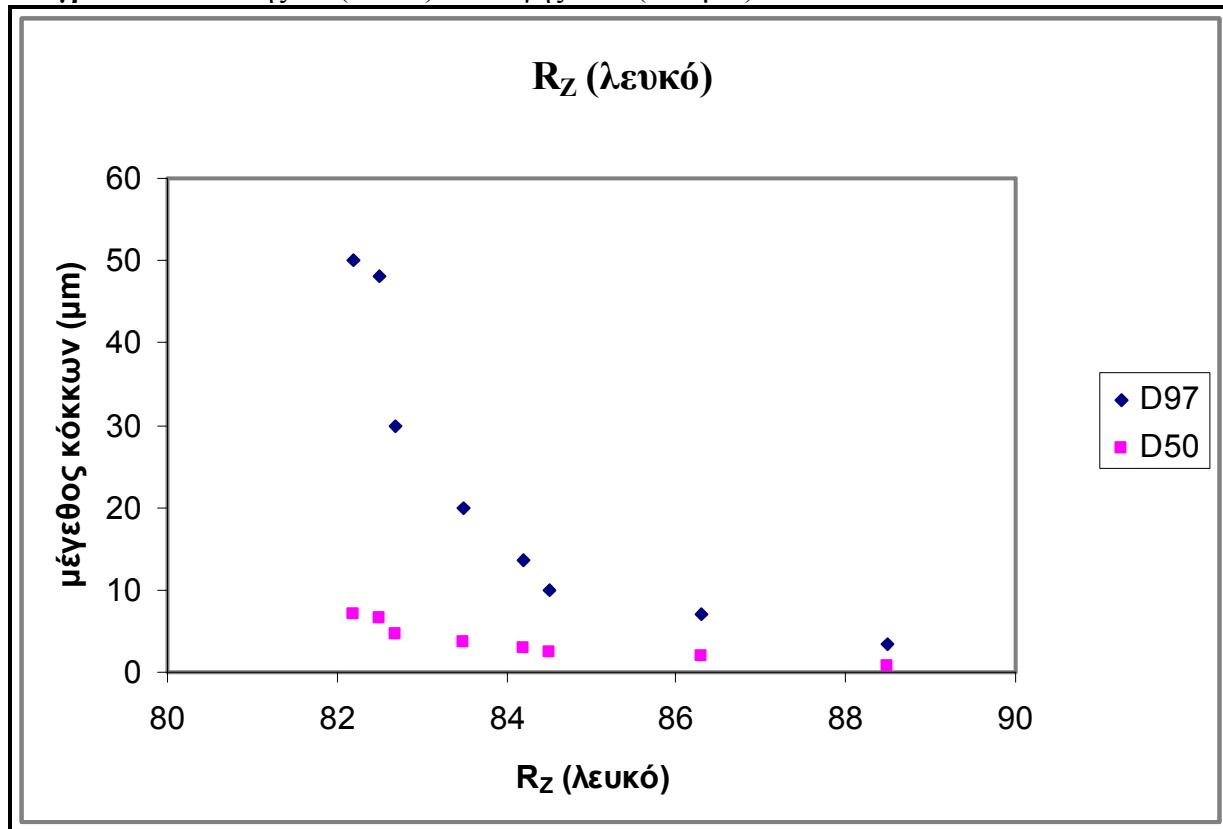
Διάγρ. 6.37 : Δείκτης R_X (λευκό) συνταγής No2 (150 μm).



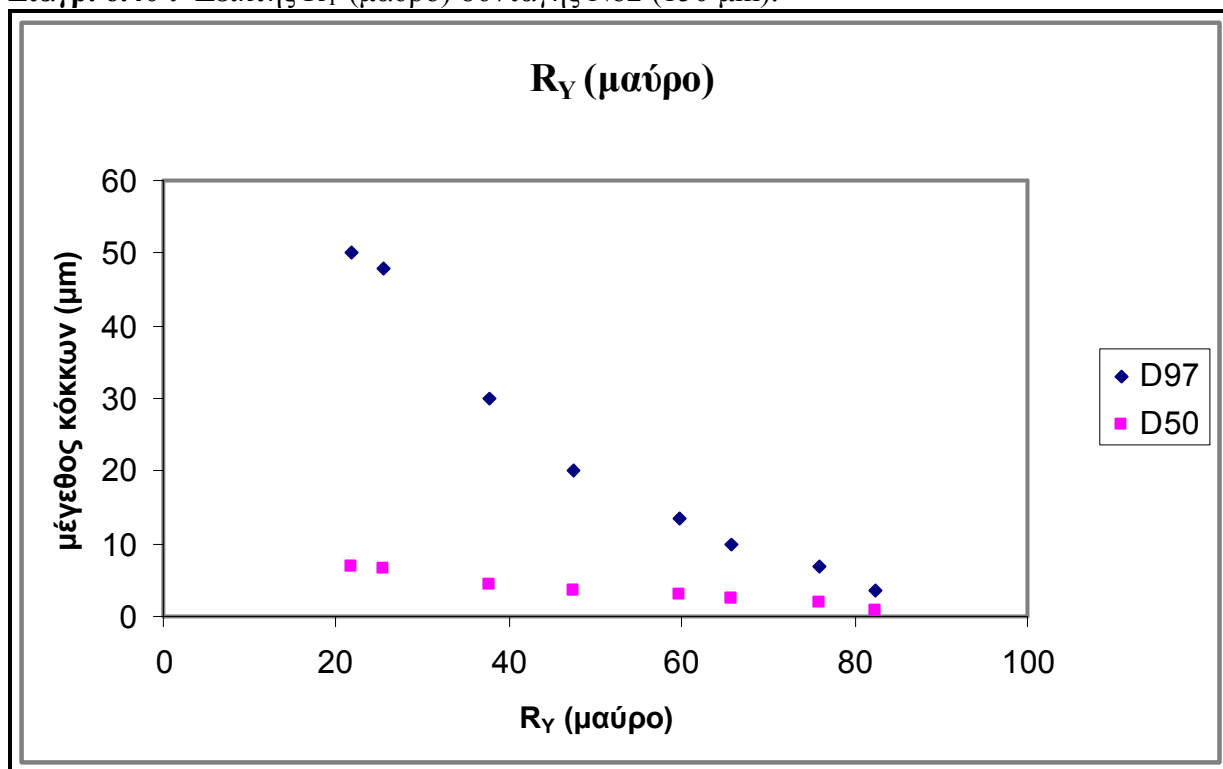
Διάγρ. 6.38 : Δείκτης R_Y (λευκό) συνταγής No2 (150 μm).



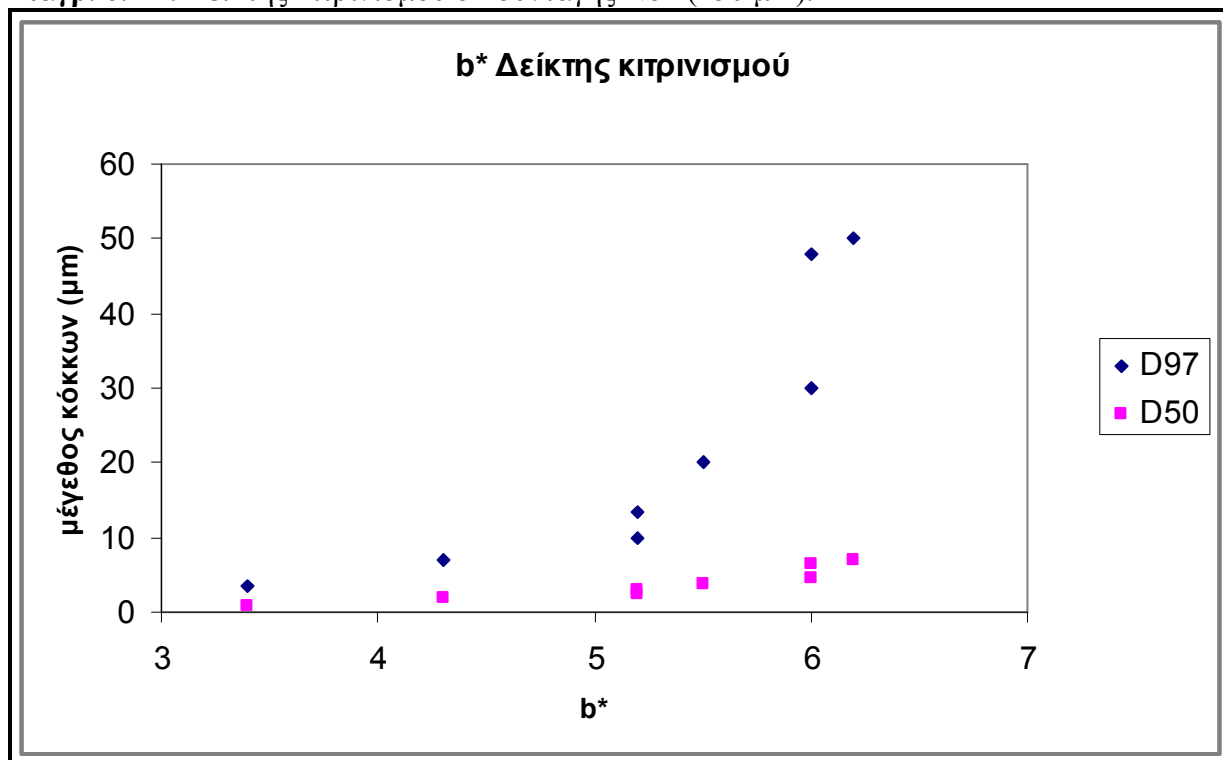
Διάγρ. 6.39 : Δείκτης R_Z (λευκό) συνταγής No2 (150 μm).



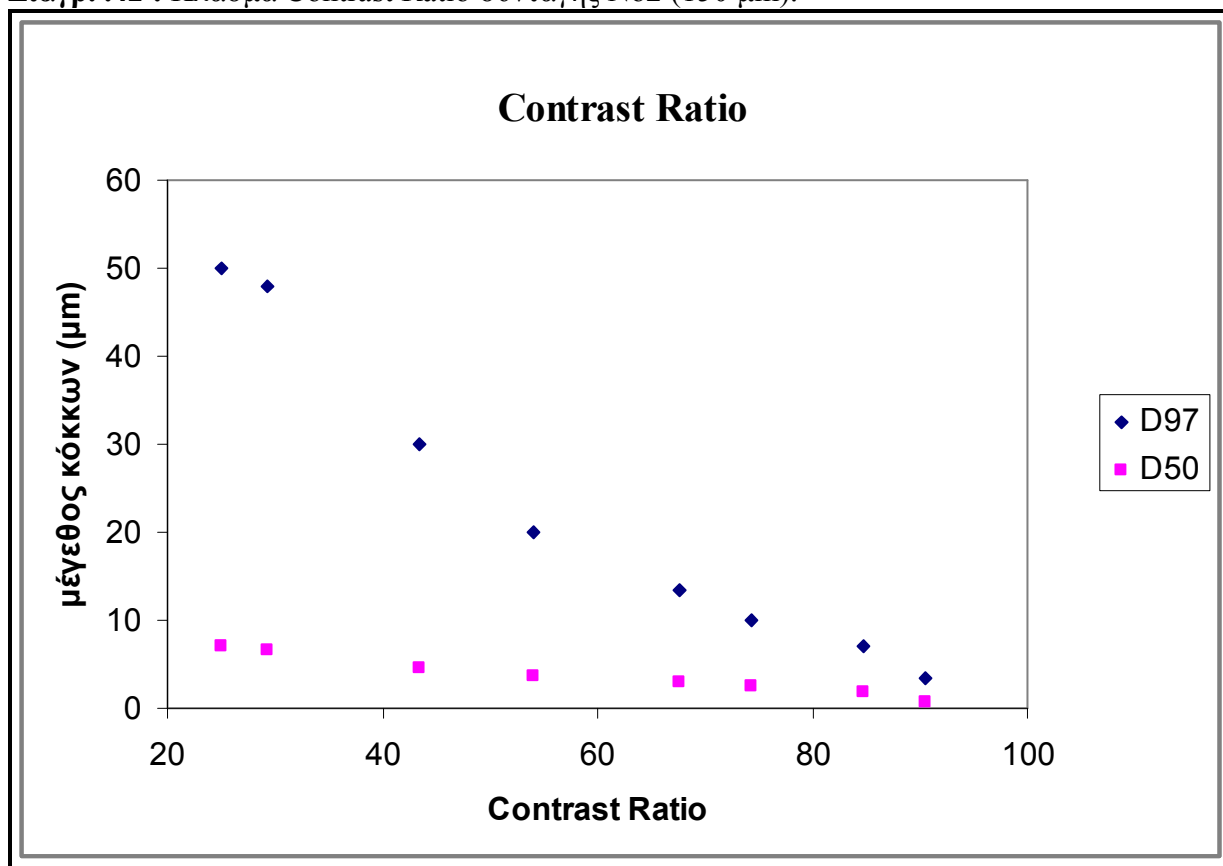
Διάγρ. 6.40 : Δείκτης R_Y (μαύρο) συνταγής No2 (150 μm).



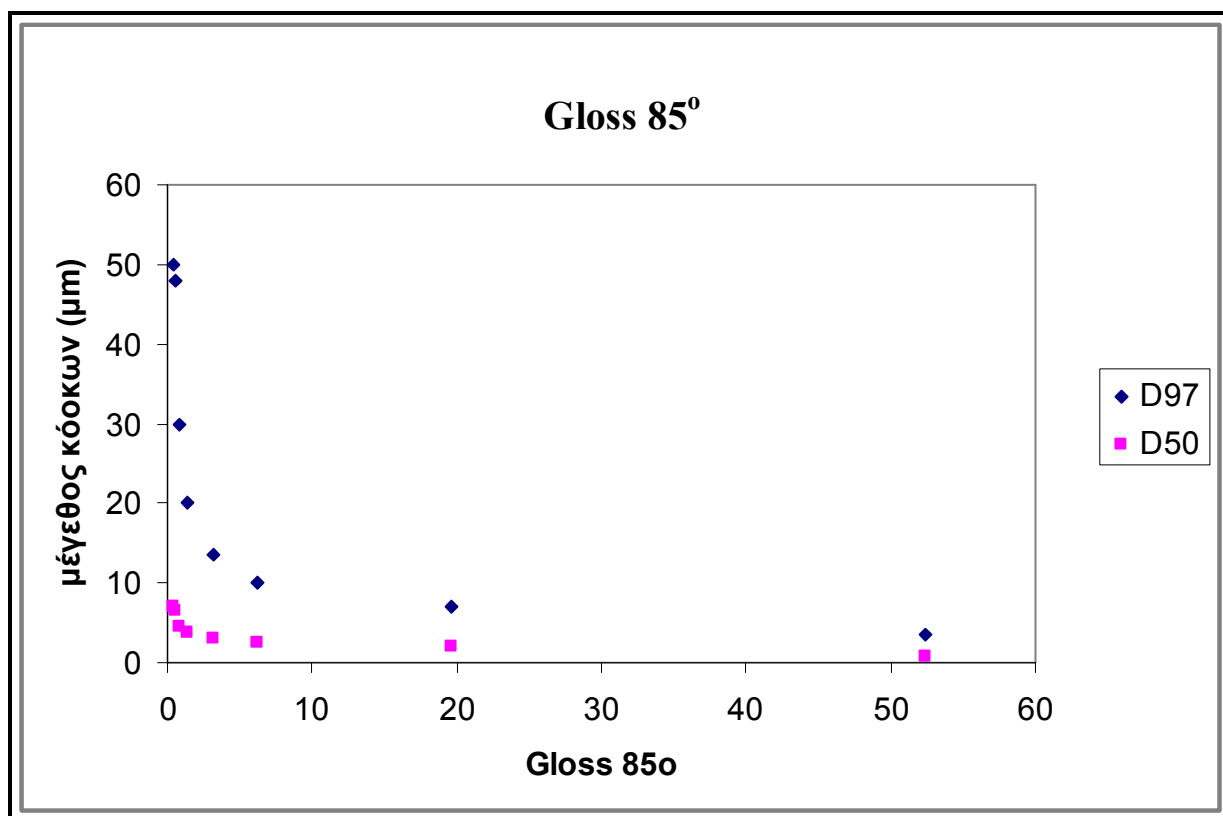
Διάγρ. 6.41 : Δείκτης κιτρινισμού b^* συνταγής No2 (150 μm).



Διάγρ. .42 : Κλάσμα Contrast Ratio συνταγής No2 (150 μm).



Διάγρ. 6.43 : Δείκτης Gloss 85° συνταγής No2 (150 μm).



6.3 Η επίδραση του ιστού του CaCO_3 στα χρώματα

Τα πληρωτικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στον **Πίνακα 6.3**

X1	X2	X3	X4
Κρητίδα	Μάρμαρο	Ασβεστίτης*	PCC

Πίνακας 6.3 : Πληρωτικά υλικά CaCO_3 .

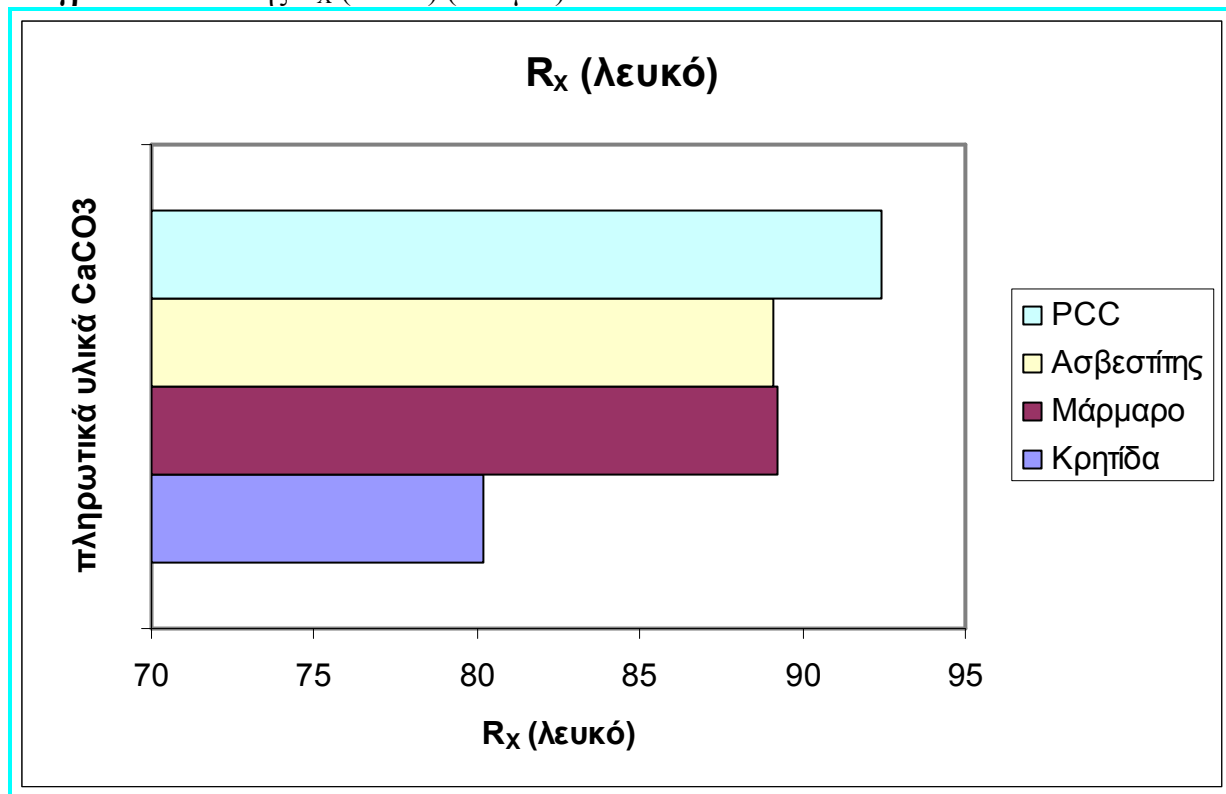
*Ο ασβεστίτης που χρησιμοποιήθηκε είναι από την Κεφαλονιά.

Διαγράμματα οπτικών ιδιοτήτων

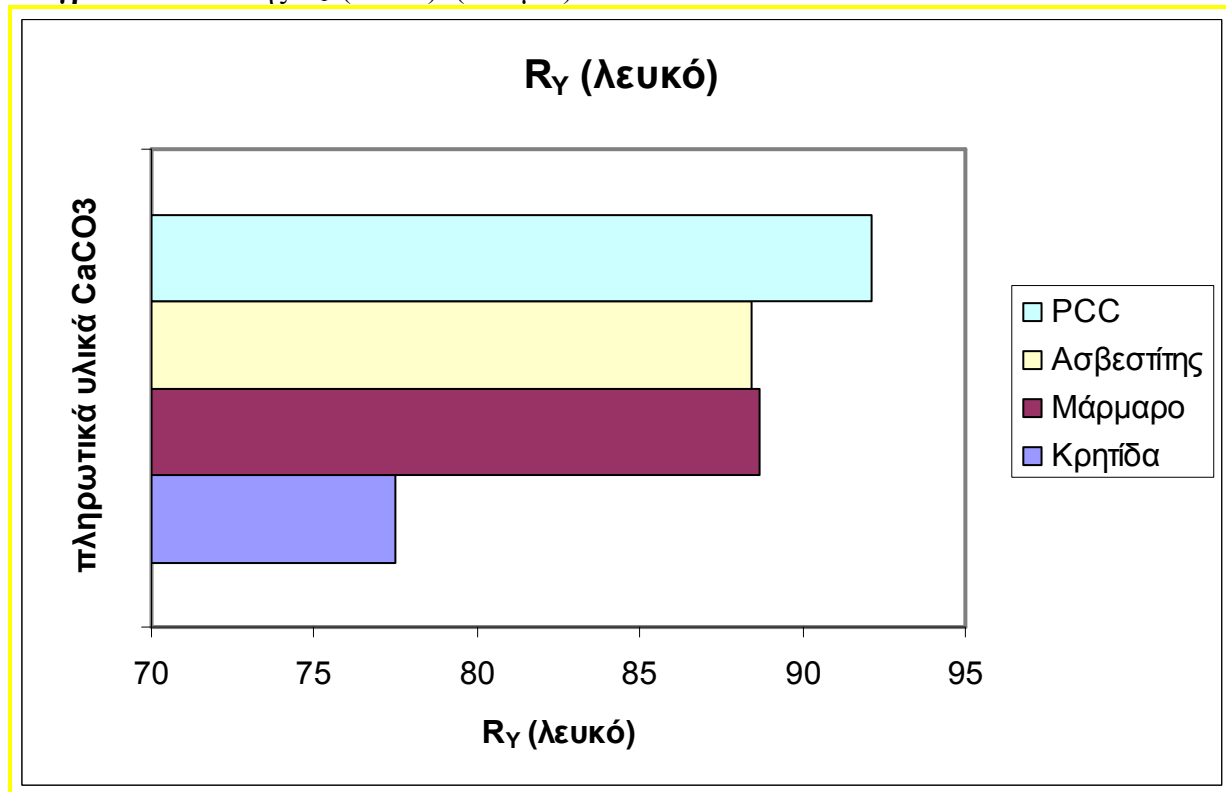
Οι οπτικές ιδιότητες που παρίστανται γραφικά είναι οι εξής :

- Οι δείκτες R_X (λευκό), R_Y (λευκό) και R_Z (λευκό)
- R_Y (μαύρο)
- Δείκτης κιτρινισμού
- Contrast Ratio
- 85° Gloss

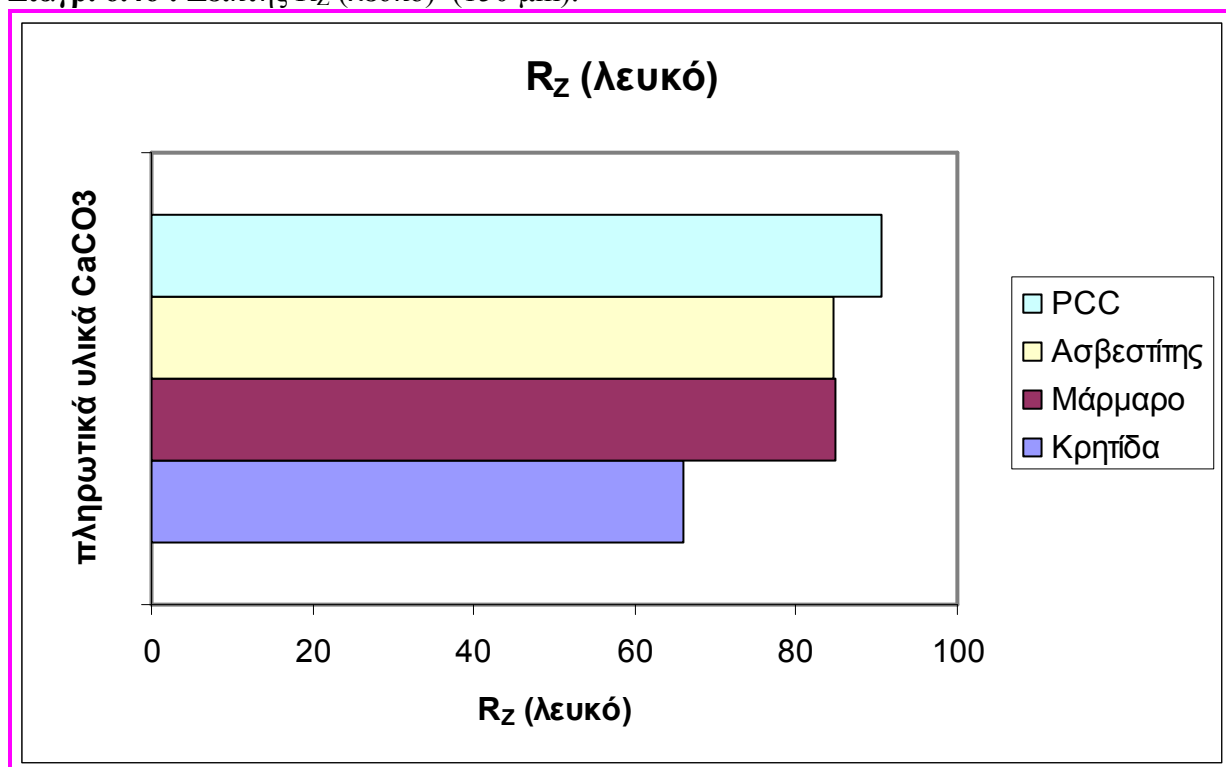
Διάγρ. 6.44 : Δείκτης R_x (λευκό) (150 μm).



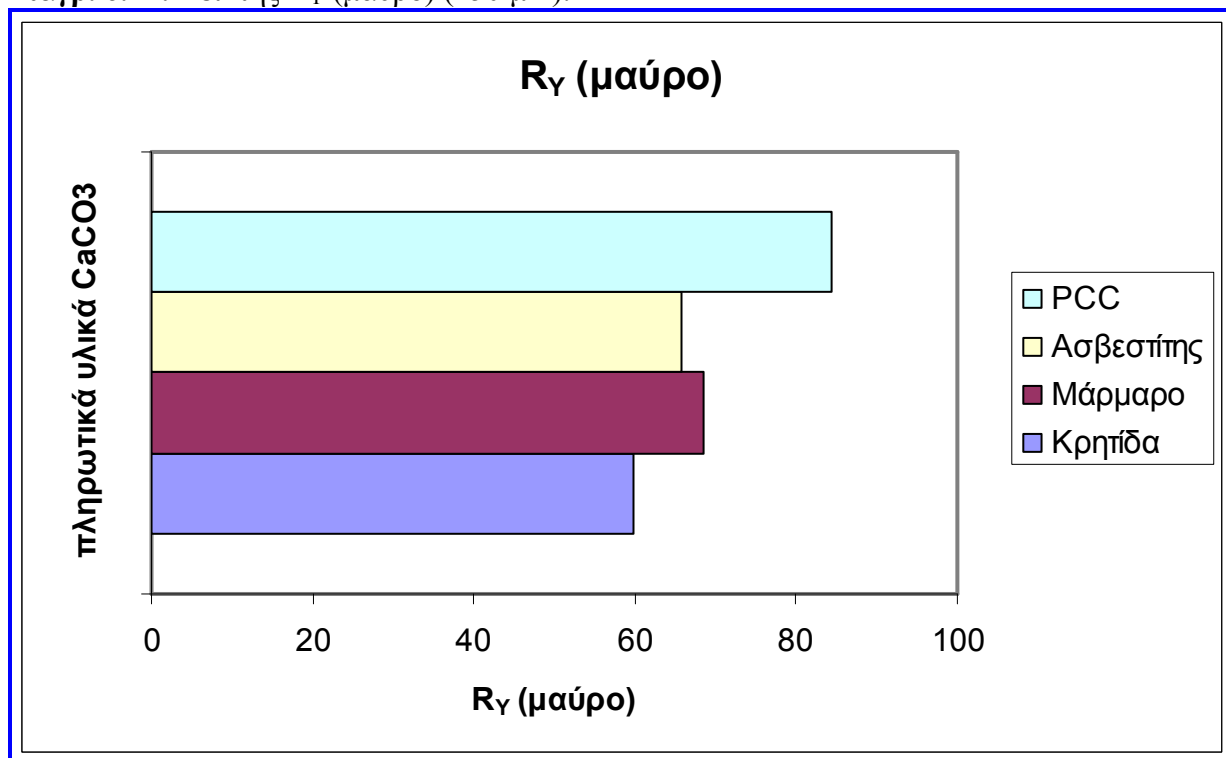
Διάγρ. 6.45 : Δείκτης R_y (λευκό) (150 μm).



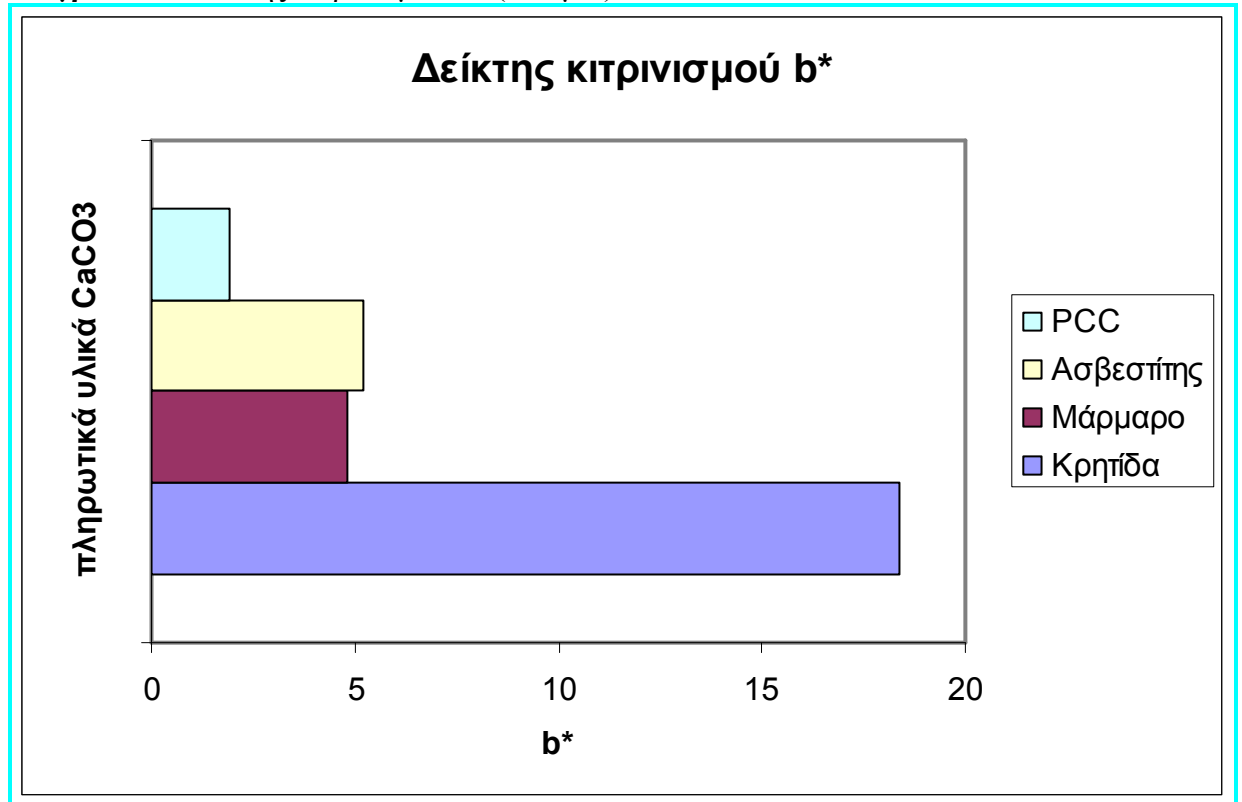
Διάγρ. 6.46 : Δείκτης R_Z (λευκό) (150 μm).



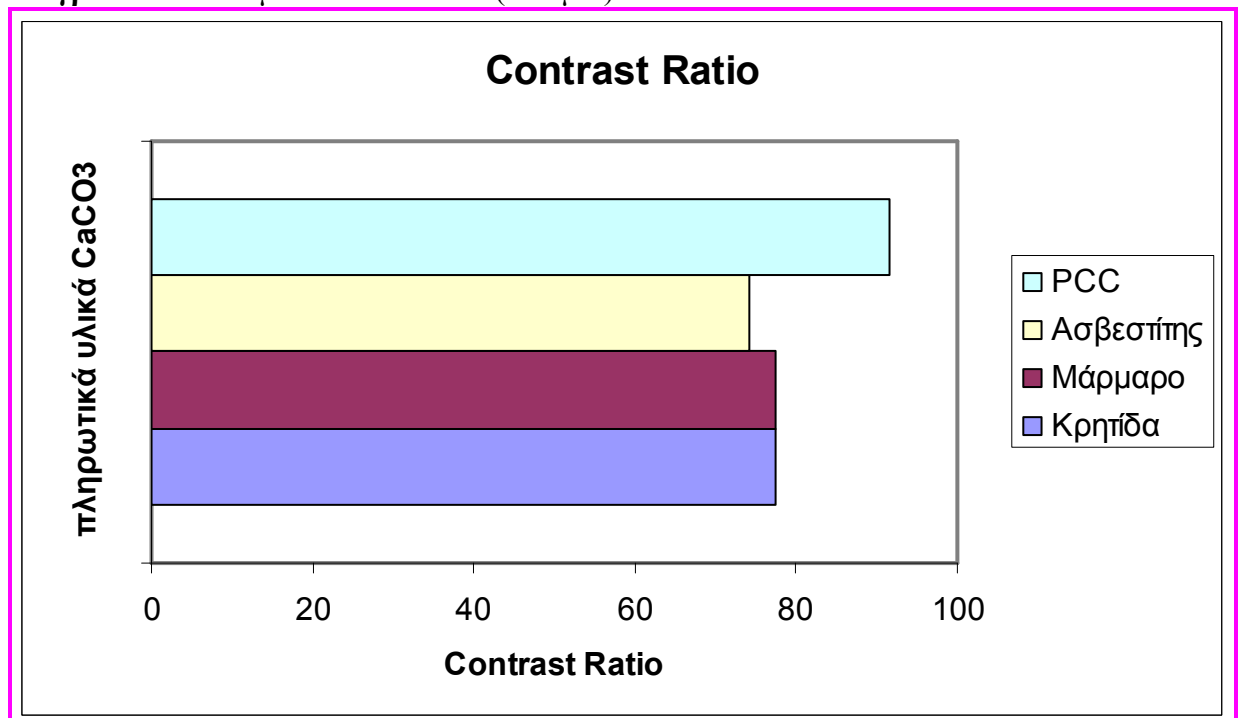
Διάγρ. 6.47: Δείκτης R_Y (μαύρο) (150 μm).



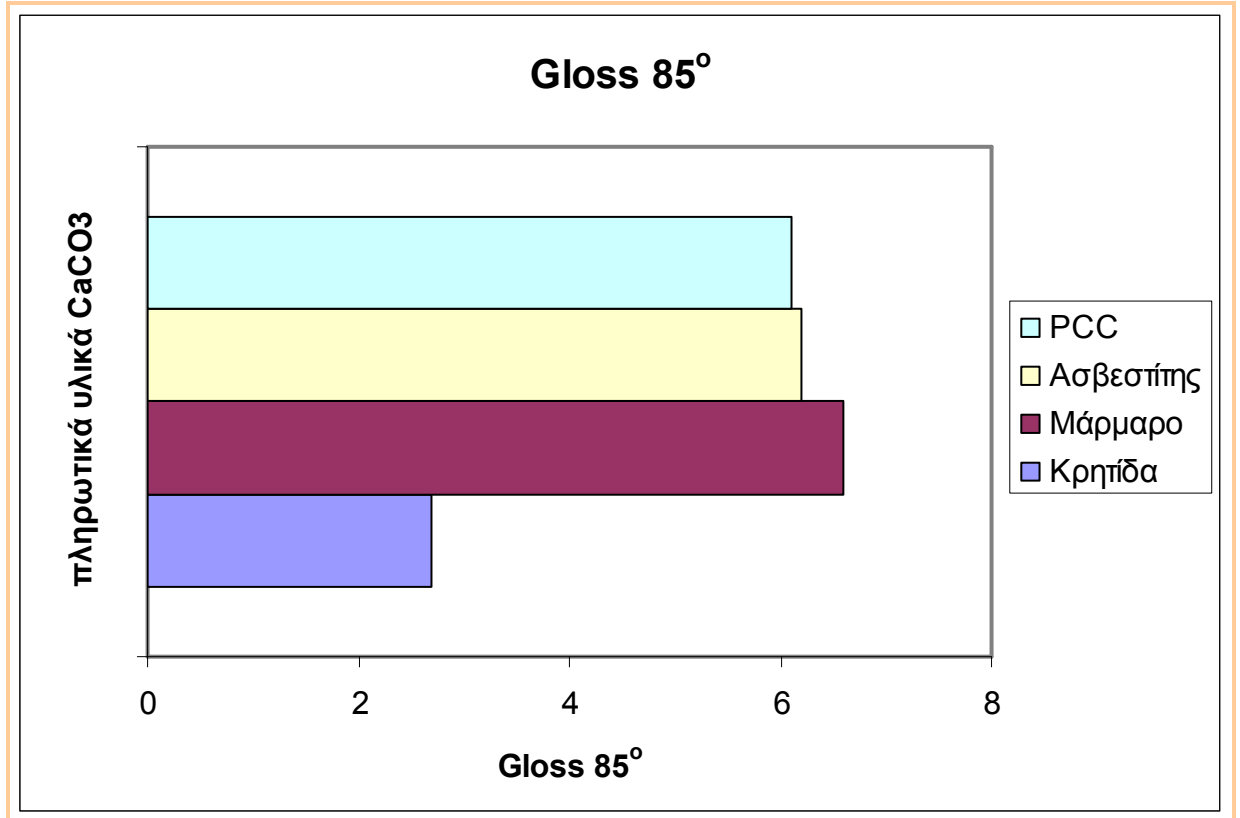
Διάγρ. 6.48 : Δείκτης κιτρινισμού b^* (150 μm).



Διάγρ. 6.49 : Κλάσμα Contrast Ratio (150 μm).



Διάγρ. 6.50 : Δείκτης Gloss 85° (150 μm).



6.4 Τα κυριότερα ανταγωνιστικά πληρωτικά υλικά στα χρώματα

Συγκρίνονται οι οπτικές ιδιότητες πλαστικού χρώματος που περιέχουν τα κυριότερα ανταγωνιστικά πληρωτικά υλικά, που αυτά είναι ασβεστίτης, δολομίτης και καολίνης.

Ασβεστίτης*	Δολομίτης	Καολίνης
X1	X2	X3

Πίνακας 6.4 : Ανταγωνιστικά πληρωτικά υλικά.

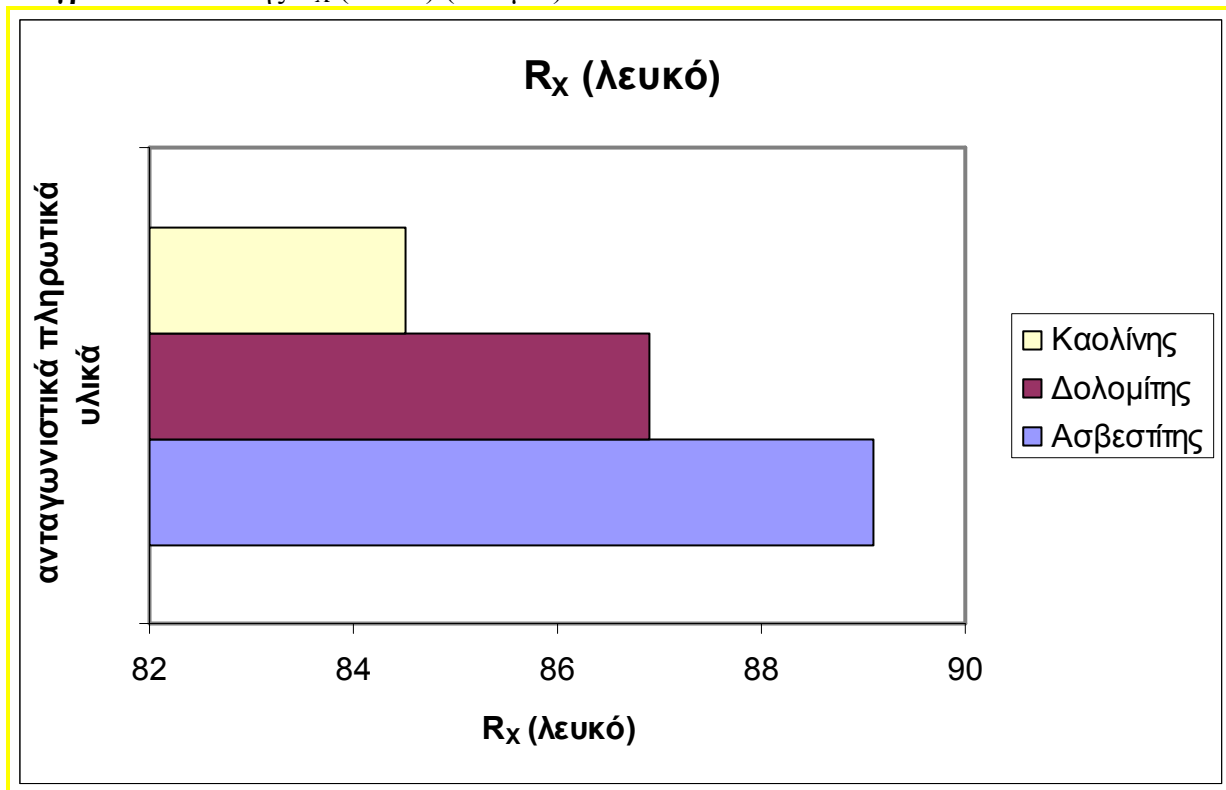
*Ο ασβεστίτης που χρησιμοποιήθηκε είναι από τα κοιτάσματα της Κεφαλονιάς.

Οι οπτικές ιδιότητες που παρίστανται γραφικά είναι οι εξής :

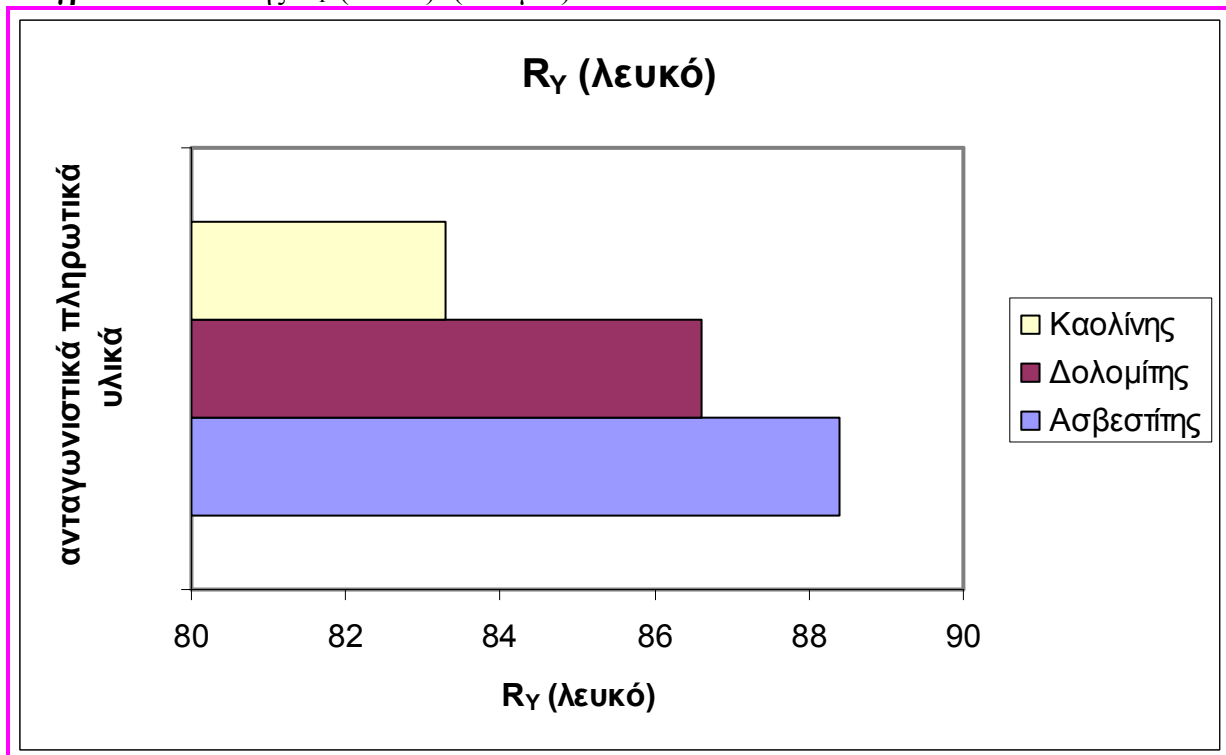
- Οι δείκτες R_X (λευκό), R_Y (λευκό) και R_Z (λευκό)
- R_Y (μαύρο)
- Δείκτης κιτρινίλας
- Contrast Ratio
- 85° Gloss

Διαγράμματα οπτικών ιδιοτήτων

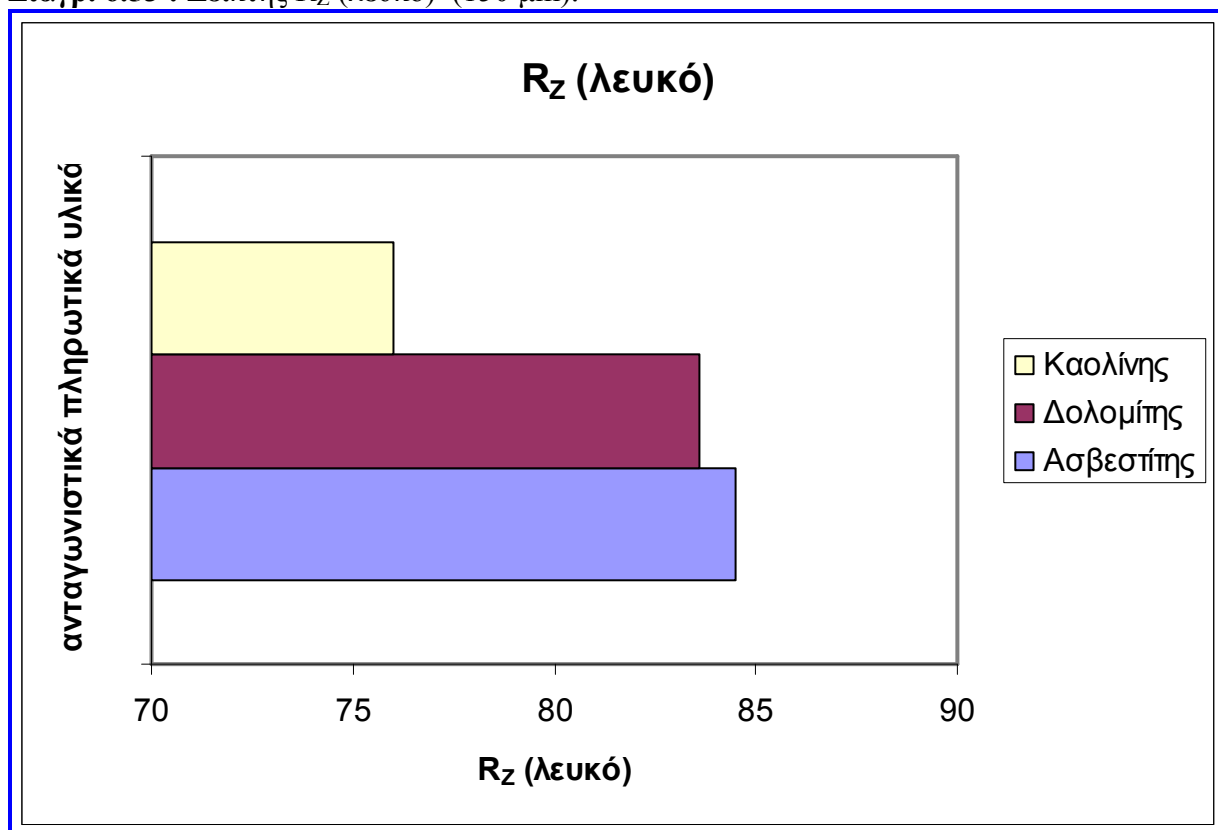
Διάγρ. 6.51 : Δείκτης R_X (λευκό) (150 μm).



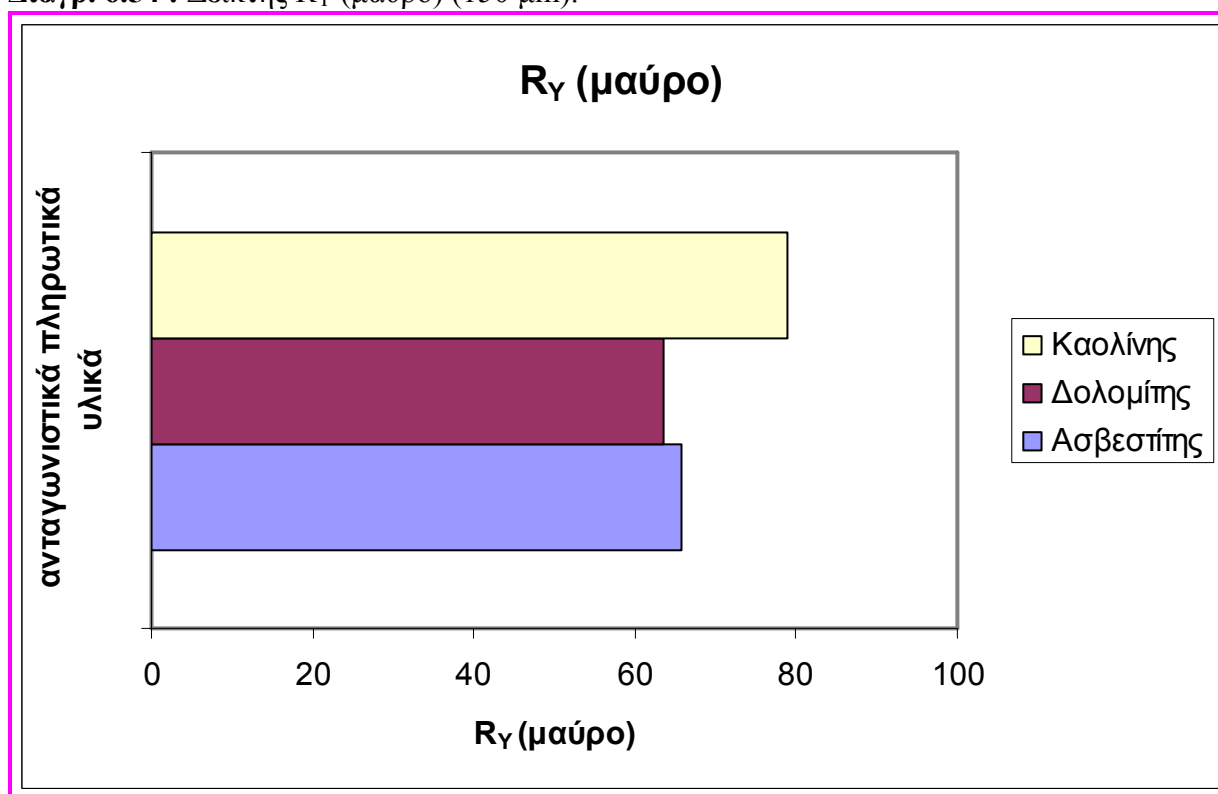
Διάγρ. 6.52 : Δείκτης R_Y (λευκό) (150 μm).



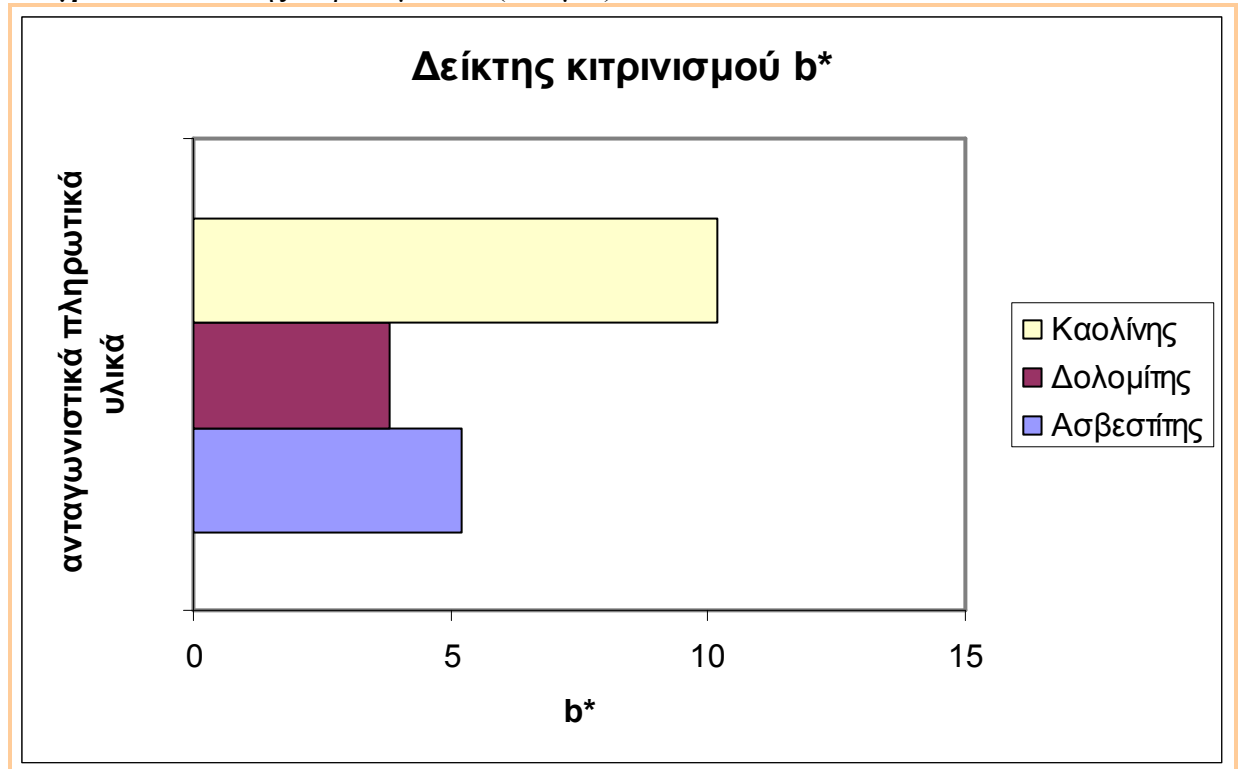
Διάγρ. 6.53 : Δείκτης R_Z (λευκό) (150 μm).



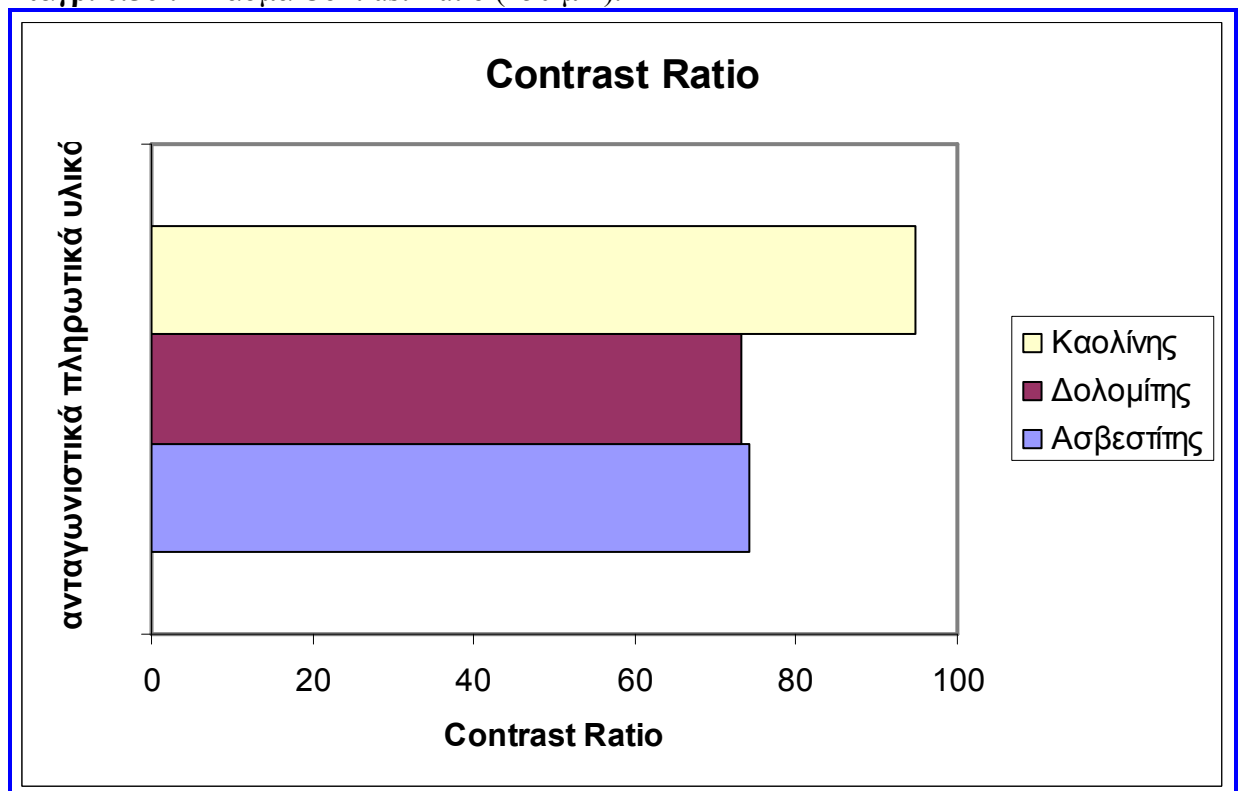
Διάγρ. 6.54 : Δείκτης R_Y (μαύρο) (150 μm).



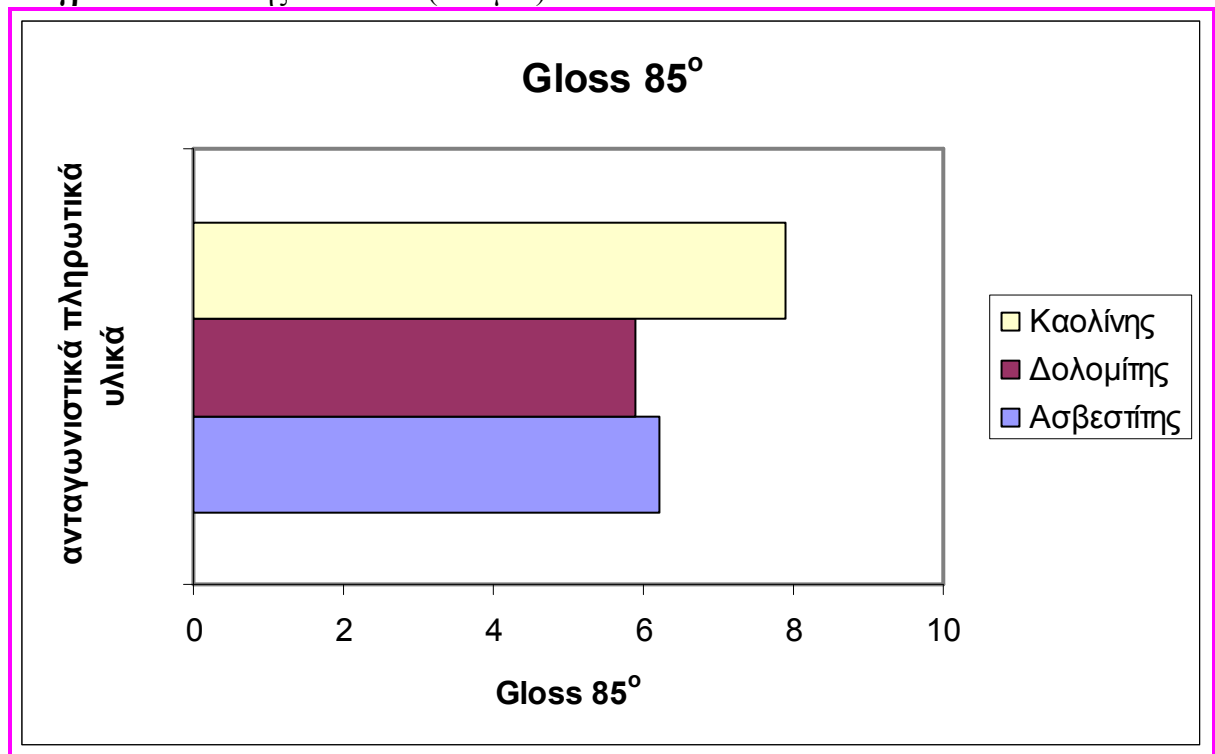
Διάγρ. 6.55 : Δείκτης κιτρινισμού b^* (150 μm).



Διάγρ. 6.56 : Κλάσμα Contrast Ratio (150 μm).



Διάγρ. 6.57 : Δείκτης Gloss 85° (150 μm).



-ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7-

«Συμπεράσματα-Συζήτηση»

7.1 Το ανθρακικό ασβέστιο και το διοξείδιο του τιτανίου

Η βιομηχανία χρωμάτων συνεχώς αναζητά νέες πρώτες ύλες ώστε να παράγει προϊόντα υψηλής ποιότητας με χαμηλότερο κόστος. Οι παραγωγοί των πληρωτικών και διασταλτικών υλικών μπορούν να βοηθήσουν παρέχοντας φθηνά, λεπτόκοκκα, διαλυτά προϊόντα που επιτρέπει στους παραγωγούς των χρωμάτων να μειώνουν τη χρήση του διοξειδίου του τιτανίου και να αυξάνουν το ποσοστό των διασταλτικών υλικών στις συνταγές τους διατηρώντας την ποιότητα.

Η εταιρία IONIAN KALK A.E. την τελευταία δεκαετία έχει καταφέρει να παράγει υπέρλεπτο ανθρακικό ασβέστιο εν ξηρώ. Το υλικό αυτό αποτελεί καινοτομία και ειδικά στη βιομηχανία χρωμάτων, διότι συνδυάζει χημική καθαρότητα, υψηλή λευκότητα και χαμηλή τιμή. Μπορεί να μειώσει το ποσοστό του διοξειδίου του τιτανίου αρκετά μειώνοντας παράλληλα και το κόστος παραγωγής των χρωμάτων. Στη μελέτη που πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιήθηκε πληρωτικό υλικό ανθρακικού ασβεστίου από την IONIAN KALK A.E..

Τα διαγράμματα 6.1-6.7 δείχνουν τις οπτικές ιδιότητες για φιλμ χρώματος 150 μm . Από τα διαγράμματα 6.1, 6.2, 6.3 και 6.4 παρατηρείται πως όσο μειώνεται η περιεκτικότητα του διοξειδίου του τιτανίου και αυξάνεται ταυτόχρονα η περιεκτικότητα του ανθρακικού ασβεστίου, τόσο μειώνεται η τιμή των ιδιοτήτων R_X (λευκό), R_Y (λευκό), R_Z (λευκό) και R_V (λευκό). Αρχικά η κλίση της καμπύλης είναι μεγάλη, που σημαίνει πως η μεταβολή των παραπάνω ιδιοτήτων κατά των άξονα x είναι μικρή, ενώ στη συνέχεια η κλίση της καμπύλης γίνεται πιο ομαλή, γεγονός που σημαίνει ότι η μεταβολή των ιδιοτήτων είναι μεγάλη.

Ομοίως από το διάγραμμα 6.5, φαίνεται πως αρχικά η καμπύλη του δείκτη κίτρινισμού b^* έχει απότομη κλίση ενώ στη συνέχεια είναι πιο ομαλή. Το ίδιο παρατηρείται και για το διάγραμμα 6.6 για το μέγεθος αναλογία χρωματικών

αντιθέσεων, ενώ από το διάγραμμα 6.7, παρατηρείται πως η καμπύλη του μεγέθους Gloss είναι γραμμική.

Τα διαγράμματα 6.8-6.14 είναι οι οπτικές ιδιότητες για φιλμ χρώματος 300 μm και οι καμπύλες είναι ανάλογες με αυτές που το φιλμ του χρώματος είναι 150 μm . Η μόνη διαφορά είναι ότι οι οπτικές ιδιότητες έχουν πιο υψηλή τιμή επειδή το πάχος του φιλμ είναι πιο μεγάλο.

Από τα παραπάνω διαγράμματα συμπεραίνεται ότι το ανθρακικό ασβέστιο μπορεί να αντικαταστήσει το διοξείδιο του τιτανίου μέχρι και 50 %, σύμφωνα με τη συνταγή που χρησιμοποιήθηκε, η οποία είχε αρχικά TiO_2 18 %, μεταβάλλοντας μέσα σε αποδεκτά όρια τις τιμές των οπτικών ιδιοτήτων του χρώματος.

Από τα διαγράμματα 6.15 και 6.16 φαίνονται οι μηχανικές ιδιότητες του φιλμ χρώματος, η πυκνότητα του φιλμ (gr/ml) και η αντίσταση σε απότριψη εν υγρώ (wet scrub resistance). Παρατηρώντας τα διαγράμματα αυτά, συμπεραίνεται ότι τόσο η πυκνότητα του φιλμ όσο και η αντίσταση σε απότριψη εν υγρώ, δεν μεταβάλλονται σημαντικά για αντικατάσταση του TiO_2 από CaCO_3 σε ποσοστό 50 %. Συνοψίζοντας λοιπόν, οι μηχανικές ιδιότητες του χρώματος δεν μεταβάλλονται με αντικατάσταση του διοξειδίου του τιτανίου από ανθρακικό ασβέστιο σε αυτό το ποσοστό.

Από τα διαγράμματα 6.17 έως και 6.20 φαίνονται οι ιδιότητες του χρώματος ως ρευστό. Η συγκέντρωση πιγμέντων κατ' όγκο (P.V.C.) μεταβάλλεται μόνο κατά μια ποσοστιαία μονάδα με αντικατάσταση 50 %, γεγονός θετικό αφού η P.V.C. ενός χρώματος πρέπει να παραμένει σταθερό. Οι πυκνότητα στερεών και υγρών καθώς και ο όγκος των στερεών μεταβάλλεται σχεδόν γραμμικά αφού το ανθρακικό ασβέστιο και το διοξείδιο του τιτανίου έχουν διαφορετική πυκνότητα και όγκο αντίστοιχα.

Τέλος αξιοσημείωτο είναι να αναφερθεί πως από την εικ.6.1, επιβεβαιώνεται και με μπλε χρωστική στο φιλμ, πως η αντικατάσταση σε ποσοστό 50 % δεν προκαλεί κάποια ουσιαστική διαφορά στην απόχρωση του χρώματος.

7.2 Η κατανομή μεγέθους του CaCO_3 στα πλαστικά χρώματα

Το μέγεθος των κόκκων καθώς και η κατανομή του μεγέθους των κόκκων (particle size distribution) αποτελεί μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους των πληρωτικών υλικών, καθώς αυτή επηρεάζει άμεσα τις τελικές ιδιότητες ενός χρώματος τις μηχανικές και τις οπτικές, όπως για παράδειγμα εάν θα είναι η υφή του ματ ή γυαλιστερή, σαγρέ ή σατινέ. Ιδιαίτερα σημαντικό για τις βιομηχανίες χρωμάτων π.χ. για χρώματα αυτοκινήτων είναι να παράγουν χρώματα με υψηλή γυαλάδα και σατινέ υφή. Αυτό επιτυγχάνεται με χρήση υπέρλεπτων πληρωτικών υλικών.

Η κατανομή μεγέθους κόκκων όμως επηρεάζει και την απόχρωση των χρωμάτων. Δηλαδή κατά κανόνα όσο πιο λεπτόκοκκο πληρωτικό υλικό χρησιμοποιείται σε ένα χρώμα, τόσο υψηλότερο δείκτη λευκότητας R_X και τόσο χαμηλότερο δείκτη κιτρινισμού b^* θα έχει. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι ένα λεπτόκοκκο υλικό σε σχέση με ένα πιο αδρόκοκκο υλικό έχει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και συνεπώς καταλαμβάνει μεγαλύτερο όγκο. Συνεπώς τα κενά ανάμεσα στους κόκκους είναι πιο μικρά στο λεπτόκοκκο πληρωτικό υλικό. Και αυτό έχει σαν συνέπεια το φως να ανακλάται σε λεία επιφάνεια και όχι σε επιφάνεια με μεγάλα κενά (αδρόκοκκο πληρωτικό υλικό) και έτσι να υπάρχουν διαφορές στις αποχρώσεις των δύο αυτών υλικών. Θεωρητικά όμως υπάρχει ένα μέγεθος κόκκων κάτω από το οποίο αυτή η μεταβολή των οπτικών ιδιοτήτων αντιστρέφεται, δηλαδή με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων ο δείκτης κιτρινισμού b^* αρχίζει να αυξάνεται. Το μέγεθος αυτό κόκκου δεν έχει ακόμα βρεθεί εργαστηριακά καθώς δεν παράγεται ακόμα πληρωτικό υλικό με τόσο μικρό μέγεθος κόκκων.

Η μελέτη που πραγματοποιήθηκε για να κατανοηθεί η επίδραση της κατανομής μεγέθους των πληρωτικών υλικών στα χρώματα, αφορά τις οπτικές ιδιότητες. Υπενθυμίζεται ότι χρησιμοποιήθηκαν δύο συνταγές χρωμάτων, η συνταγή No1 (η οποία είναι ένα κλασσικό πλαστικό χρώμα) και η συνταγή No2 (η οποία είναι χρώμα δίχως λευκή χρωστική).

Από τα διαγράμματα 6.21 έως και 6.27 φαίνονται οι οπτικές ιδιότητες για φιλμ 150 μm της συνταγής No1 σε συνάρτηση με την κατανομή μεγέθους κόκκων. Επιβεβαιώνεται πως οι δείκτες R_X , R_Y , R_Z (λευκό) και R_Y (μαύρο) αυξάνονται με τη

μείωση του μεγέθους κόκκων των πληρωτικού υλικού, ενώ ο δείκτης κιτρινισμού b^* μειώνεται με τη μείωση του μεγέθους κόκκων. Η καλυπτικότητα ή αδιαφάνεια (opacity) των χρωμάτων που εκφράζεται από την αναλογία χρωματικών αντιθέσεων (Contrast Ratio) των χρωμάτων αυξάνεται και αυτή με τη μείωση του μεγέθους κόκκων παράλληλα με τη γυαλάδα (Gloss). Τα διαγράμματα 6.28 έως και 6.34 περιγράφουν μεταβολή ανάλογη με τα διαγράμματα 6.21 έως 6.27, καθώς αποτελούν τις οπτικές ιδιότητες της συνταγής No1 για φιλμ χρώματος 300 μm .

Εν συνεχεία τα διαγράμματα 6.35 και 6.36 δείχνουν τις μηχανικές ιδιότητες των χρωμάτων σε συνάρτηση με το μέγεθος κόκκων των πληρωτικών υλικών που αυτά περιέχουν. Η πυκνότητα του φιλμ μειώνεται με τη μείωση του μεγέθους κόκκων. Και η αντίσταση σε απότριψη εν υγρώ ελαττώνεται με τη μείωση του μεγέθους κόκκων. Συμπεραίνεται λοιπόν πως οι μηχανικές ιδιότητες ενός χρώματος εξασθενούν με τη μείωση του μεγέθους κόκκων. Όμως αυτό αντιμετωπίζεται προσθέτοντας στα χρώματα πιο ισχυρά συνδετικά υλικά.

Στα διαγράμματα 6.37 έως και 6.43, παρίστανται οι οπτικές ιδιότητες των χρωμάτων της συνταγής No2 για φιλμ χρώματος 150 μm . Οι μεταβολές εδώ είναι ανάλογες με αυτές των διαγραμμάτων 6.21 έως 6.27, με τη διαφορά ότι οι τιμές των οπτικών ιδιοτήτων είναι μικρότερες, εφόσον τα χρώματα δεν περιέχουν λευκή χρωστική.

7.3 Η επίδραση του ιστού του CaCO_3 στα χρώματα

Τα πληρωτικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη αυτή μπορεί να αποτελούνταν από ανθρακικό ασβέστιο, όμως ο ιστός παίζει σημαντικό ρόλο και προσδίδει διαφορετικές ιδιότητες στο χρώμα. Είναι γνωστό πως το ανθρακικό ασβέστιο απαντάται είτε με τη μορφή του ασβεστόλιθου, είτε της κρητίδας, είτε του μαρμάρου. Υπάρχει και το χημικά καταβυθισμένο ανθρακικό ασβέστιο, γνωστό και ως PCC. Αυτές οι μορφές του ανθρακικού ασβεστίου χρησιμοποιούνται ως πληρωτικά υλικά και η σύγκριση μεταξύ αυτών αποτελεί σημαντικό αντικείμενο μελέτης.

Έτσι από τα διαγράμματα 6.44 έως και 6.50, φαίνεται η επίδραση του ιστού του ανθρακικού ασβεστίου στις οπτικές ιδιότητες του χρώματος. Συγκεκριμένα το PCC υπερτερεί, στη συνέχεια το μάρμαρο και ο ασβεστίτης παρουσιάζουν μικρές διαφορές, ενώ η κρητίδα έχει τις υποδεέστερες ιδιότητες και δεν συνίσταται για πληρωτικό υλικό στα χρώματα.

7.4 Τα κυριότερα ανταγωνιστικά πληρωτικά υλικά στα χρώματα

Εκτός από το ανθρακικό ασβέστιο στη βιομηχανία χρωμάτων χρησιμοποιούνται και άλλα πληρωτικά υλικά. Ανταγωνιστικά του ασβεστίτη είναι ο δολομίτης και ο καολίνης. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε έρευνα ώστε να συγκριθούν και να αξιολογηθούν τα υλικά αυτά. Χρησιμοποιήθηκε συνταγή χρώματος δίχως πιγμέντα (TiO_2) στο ίδιο κοκκομετρικό μέγεθος και μετρήθηκαν οι οπτικές ιδιότητες του φιλμ των χρωμάτων.

Στα διαγράμματα 6.51 έως 6.57 παρίστανται οι οπτικές ιδιότητες του ασβεστίτη, του δολομίτη και του καολίνη. Πιο λευκό πληρωτικό υλικό και με χαμηλότερο δείκτη κιτρινισμού είναι με μεγάλη διαφορά ο ασβεστίτης. Παρόλα αυτά πιο καλυπτικό υλικό φαίνεται να είναι ο καολίνης, δίνοντας παράλληλα και πιο γυαλιστερό φιλμ.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Αφοί Γιαννίδη Α.Ε (2001). *Τεχνικές σημειώσεις πάνω στο χρώμα*.
2. IONIAN KALK A.E. (2003). *Τεχνικές σημειώσεις πάνω στην επεξεργασία ανθρακικού ασβεστίου*.
3. Καλιαμπάκος, Δ. και Δαμίγος, Δ. (2004). *Τεχνολογία και επιχειρηματικότητα (Η εταιρία IONIAN KALK A.E.), Σημειώσεις από διατμηματικό μάθημα στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα*
4. Μιγκίρος, Γ.Π. (1996). *Βασικές αρχές και έννοιες στη Γεωλογία*, ACCESS Pre Press, Αθήνα.

Διεθνής Βιβλιογραφία

1. Geyssant, J. (2001). *Calcium Carbonate: from the Cretaceous Period into the 21st century, chapter I, Geology of Calcium Carbonate*, edited by F.W. Tegetohff, J. Rohleder and E. Kroker, Birkhäuser Verlag, Basel, Switzerland.
2. Huwald, E. (2001). *Calcium Carbonate: from the Cretaceous Period into the 21st century, chapter III, Calcium Carbonate-A modern resource, Calcium Carbonate-Pigment and filler*, edited by F.W. Tegetohff, J. Rohleder and E. Kroker Birkhäuser Verlag, Basel, Switzerland.
3. Naydowski, C. (2001). *Calcium Carbonate: from the Cretaceous Period into the 21st century, chapter IV, Calcium Carbonate and its Industrial Application, Paper*, edited by F.W. Tegetohff, J. Rohleder and E. Kroker Birkhäuser Verlag, Basel, Switzerland.

4. Strauch, D. (2001). *Calcium Carbonate: from the Cretaceous Period into the 21st century, chapter IV, Calcium Carbonate and its Industrial Application, Surface Coatings*, edited by F.W. Tegethoff, J. Rohleder and E. Kroker Birkhäuser Verlag, Basel, Switzerland.

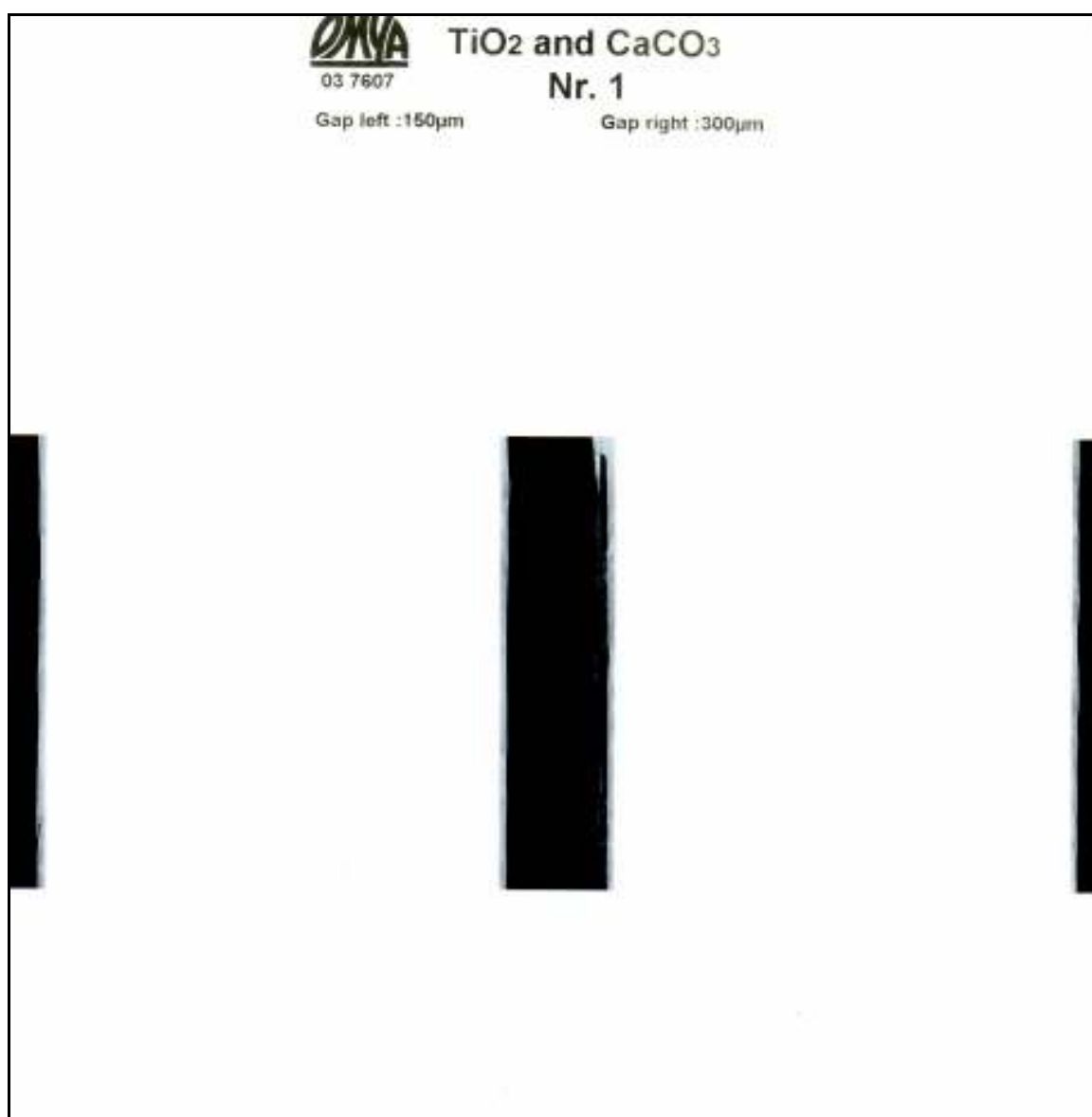
Ηλεκτρονικές Διευθύνσεις

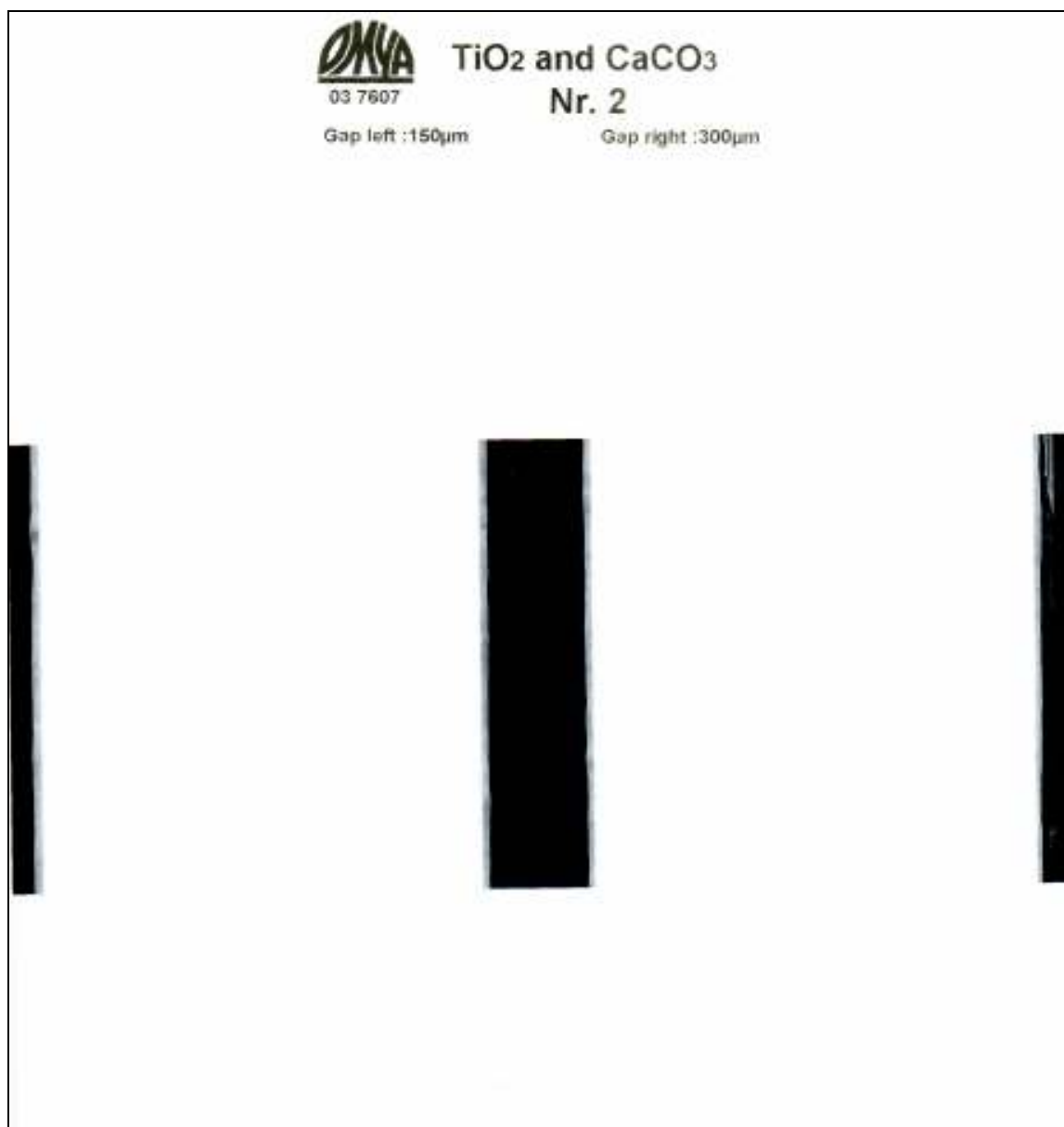
1. <http://www.datacolor.com/>
2. <http://www.specialchem4coatings.com/>
3. <http://www.bykgardner.com/>
4. <http://www.geo.auth.gr/>
5. <http://www.paint.org/>
6. <http://www.pra.org.uk/>
7. <http://www.omya.com/>
8. <http://www.cilas.com/>
9. <http://www.cis.rit.edu/>
10. <http://www.apme.org/>
11. <http://www.coatingsworld.com/>
12. <http://www.paintsandcoatings.com/>
13. <http://www.kunststoffweb.de/>
14. <http://www.coatings.site.de>.

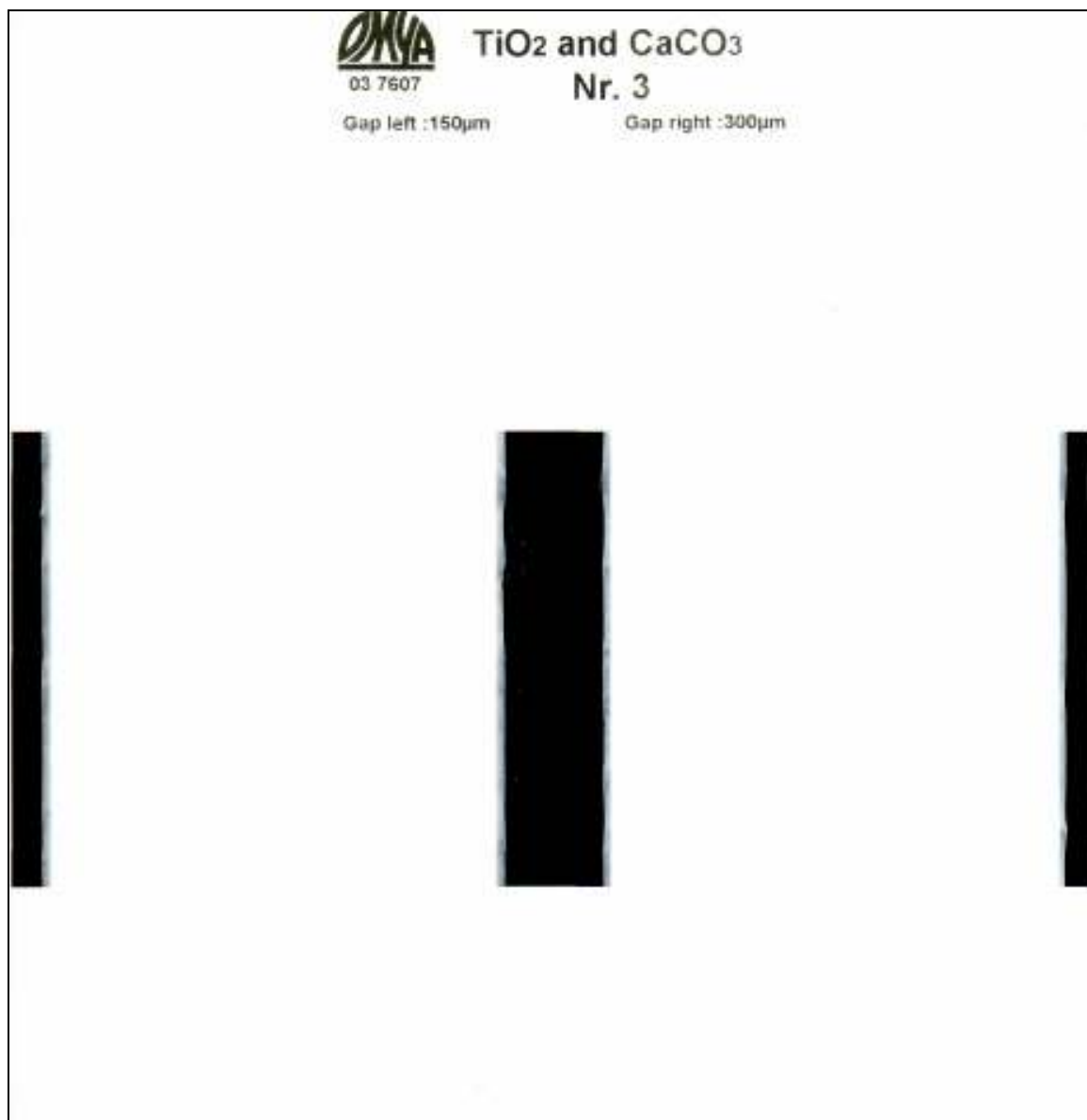
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α, Καρτέλες Χρωμάτων

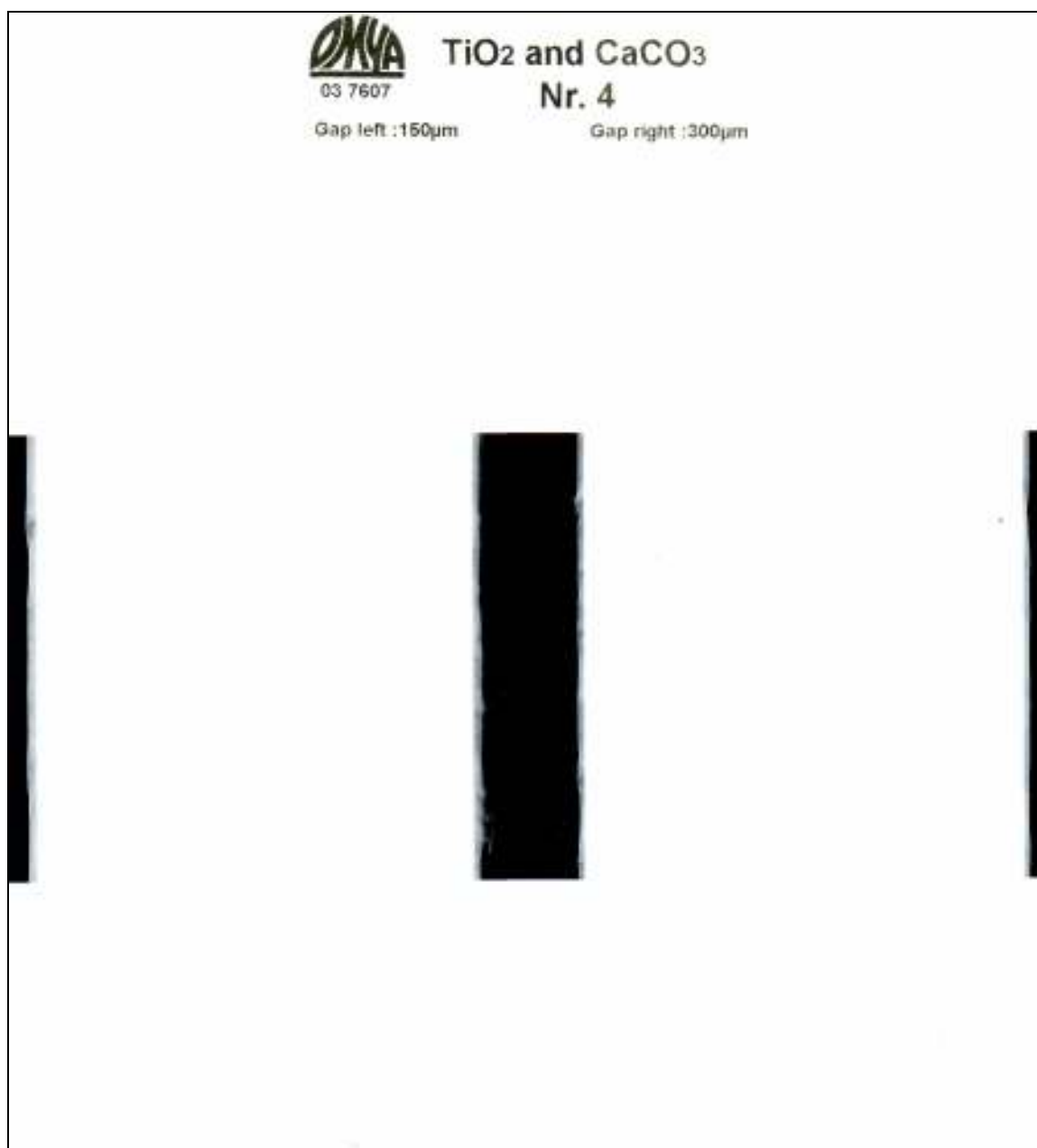
A1. Ανθρακικό ασβέστιο και διοξείδιο του τιτανίου.

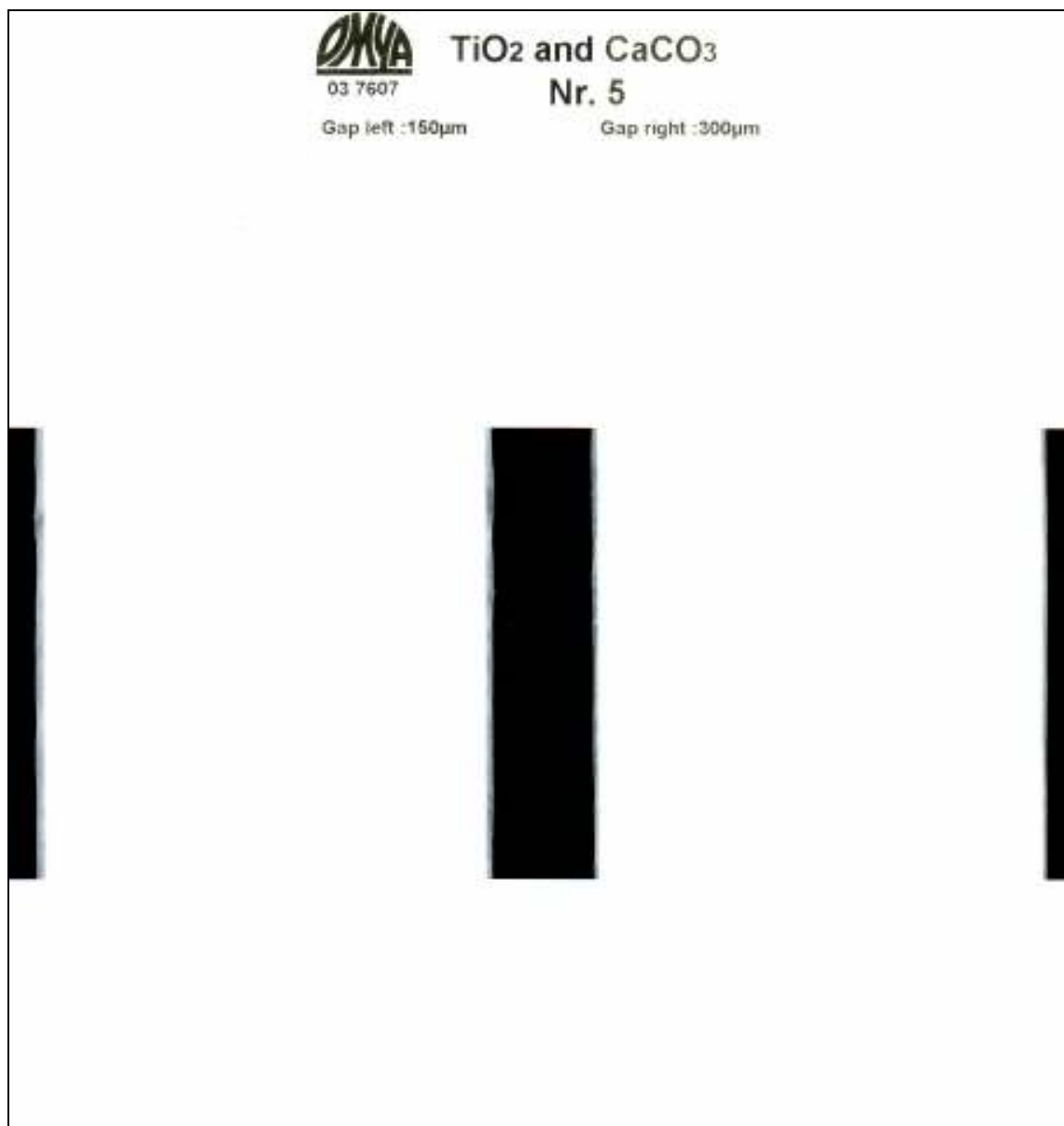
Καρτέλες χρωμάτων με φιλμ 150 μm και 300 μm αντίστοιχα.

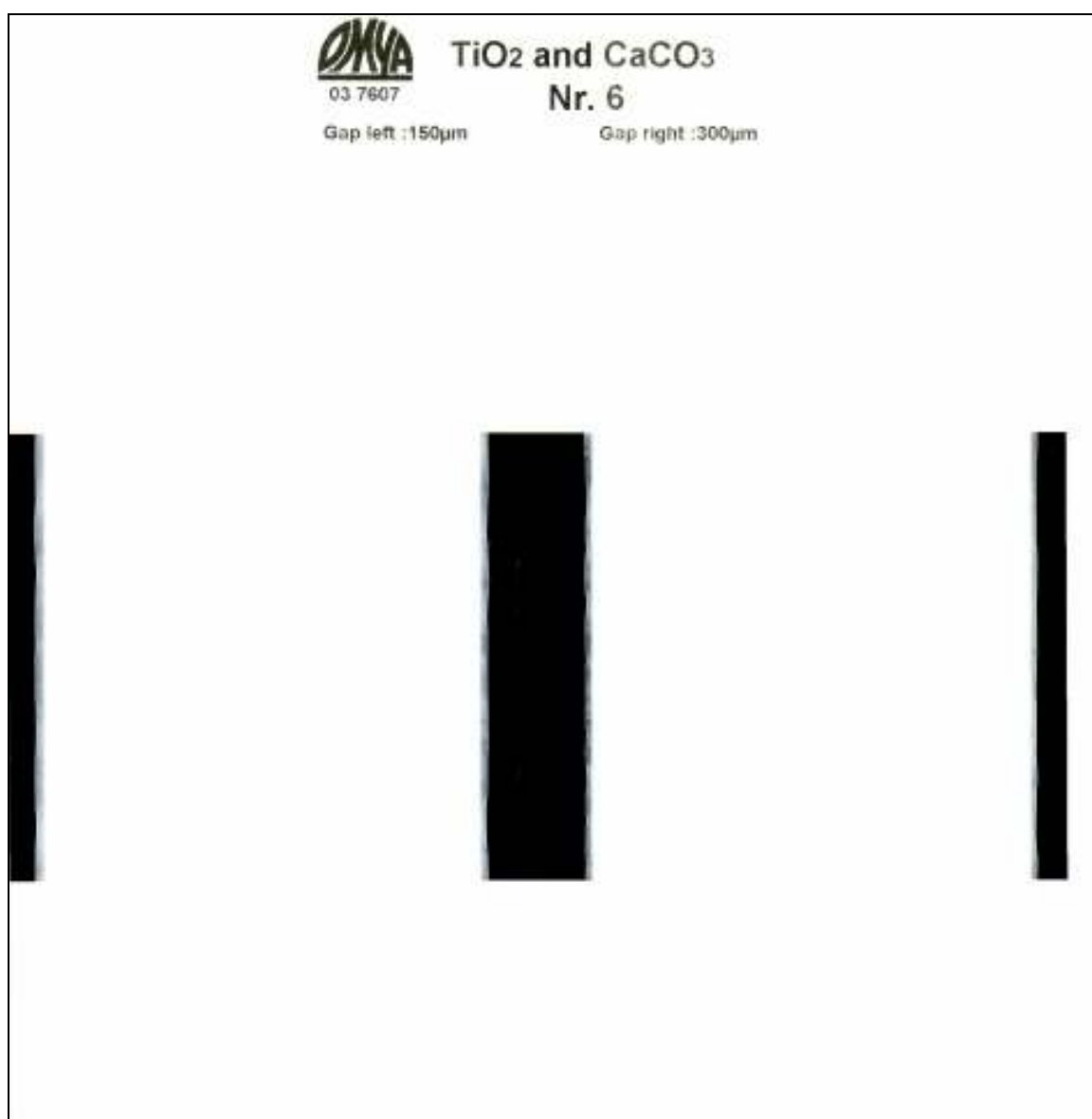


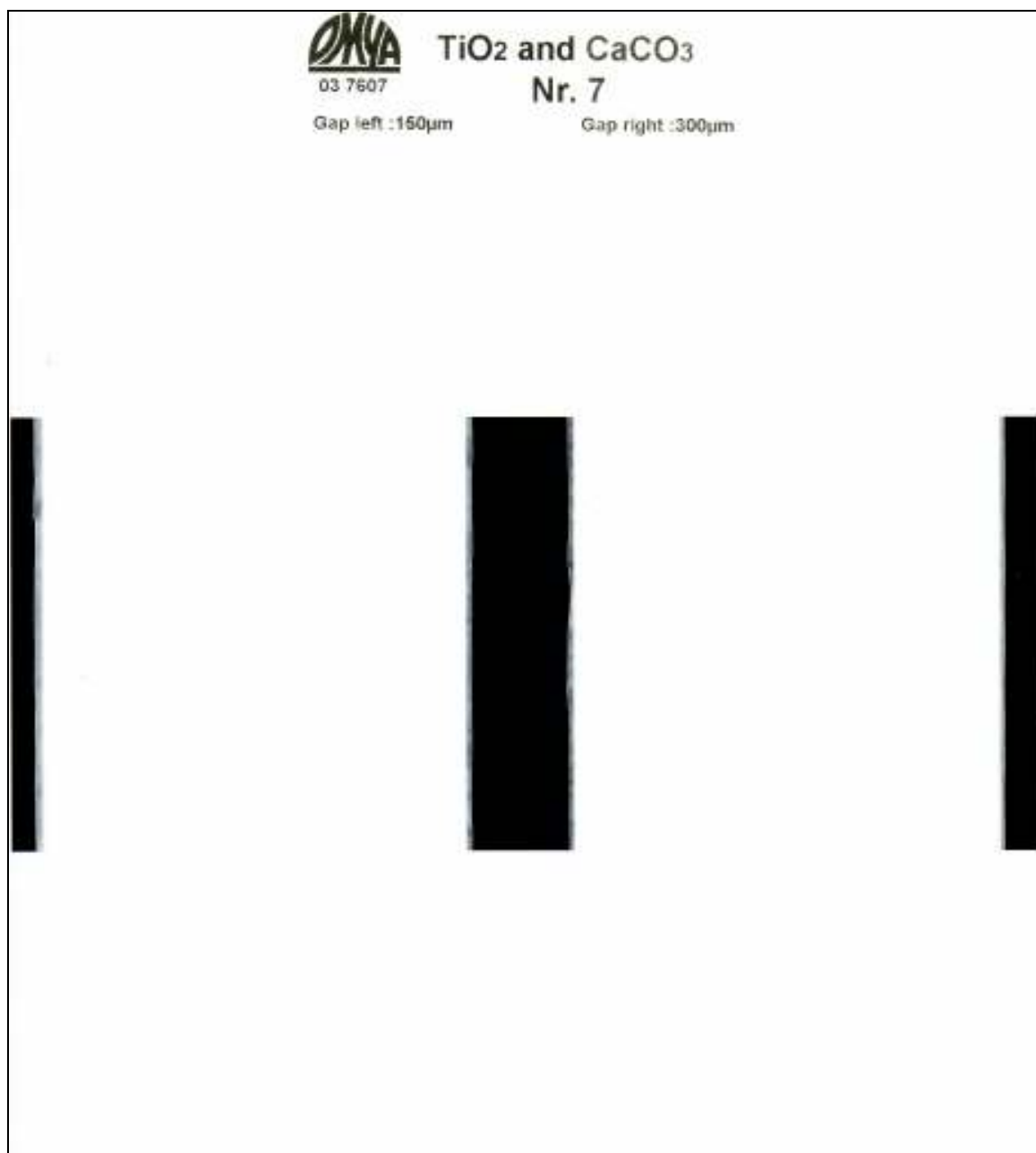


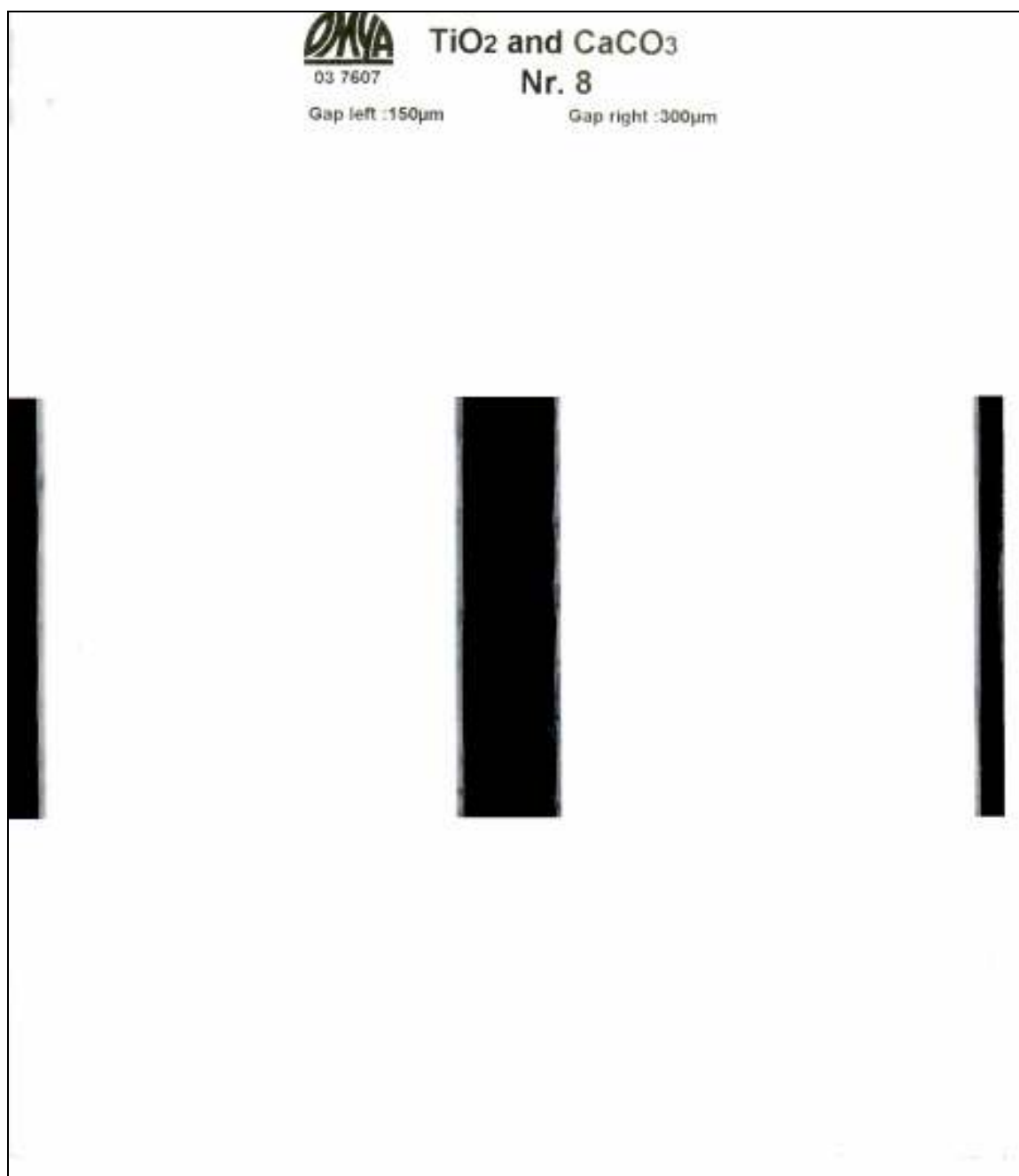


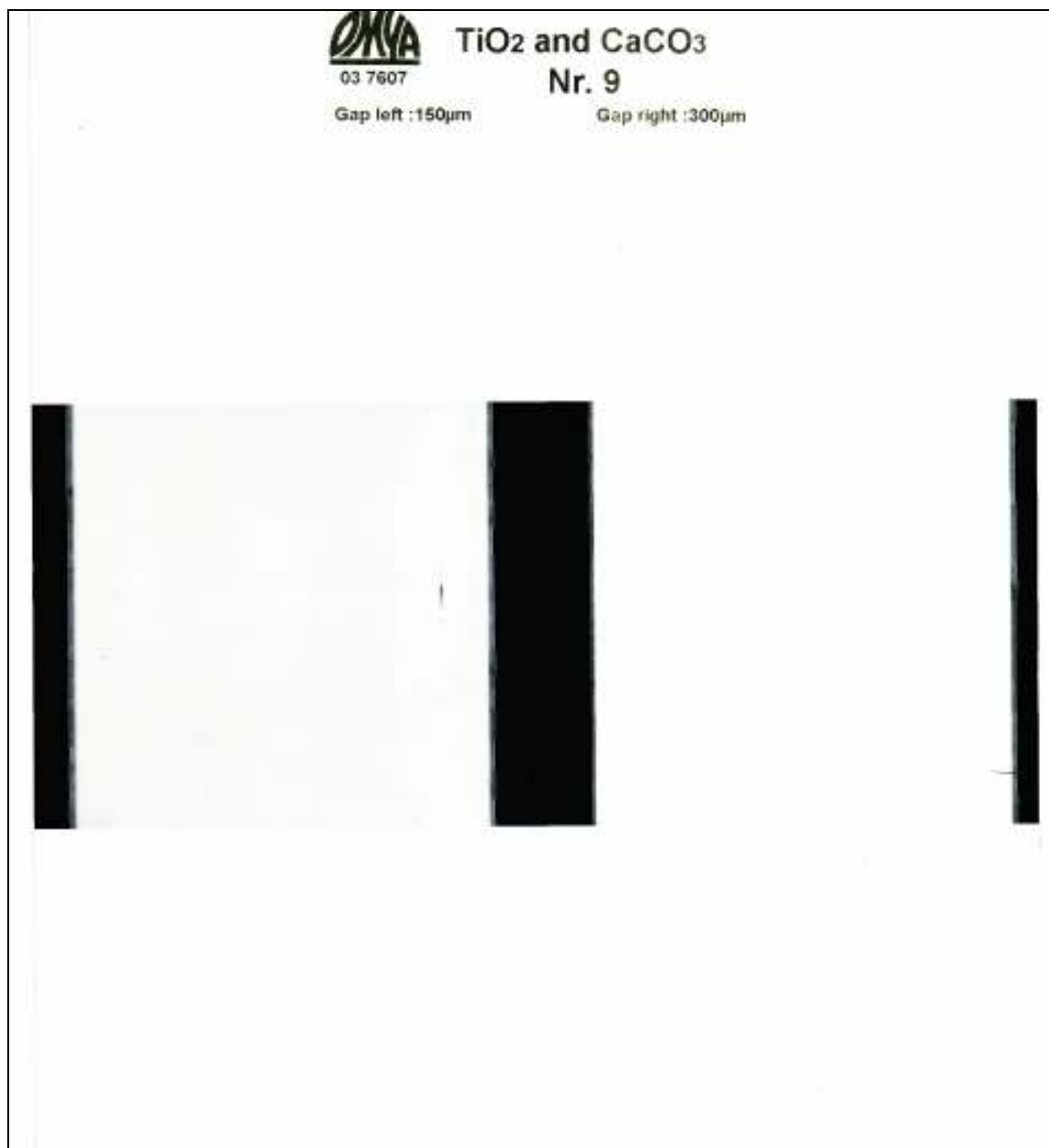












A2. Η κατανομή μεγέθους του ανθρακικού ασβεστίου στα πλαστικά χρώματα.

Συνταγή Νο1. Καρτέλες χρωμάτων με φιλμ 150 μm και 300 μm αντίστοιχα.

