



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Διδακτορική διατριβή

**Σύνθεση μουλλιτικών, σπινελικών και κορδιεριτικών μαζών από
Ελληνικές ορυκτές πρώτες ύλες**

ΘΩΜΑΪΔΗΣ Π. ΕΥΣΤΡΑΤΙΟΣ
Διπλ. Μηχανικός Ορυκτών Πόρων, ΜΔΕ

Χανιά, 2015

Συμβουλευτική Επιτροπή

Κωστάκης Γεώργιος, Ομοτ. Καθηγητής του Πολυτεχνείου Κρήτης (επιβλέπων)

Κομνίτσας Κωνσταντίνος, Καθηγητής του Πολυτεχνείου Κρήτης

Σταμπολιάδης Ηλίας, τ. Καθηγητής του Πολυτεχνείου Κρήτης

Εξεταστική Επιτροπή

Κωστάκης Γεώργιος, Ομότιμος Καθηγητής του Πολυτεχνείου Κρήτης (επιβλέπων)

Κομνίτσας Κωνσταντίνος, Καθηγητής του Πολυτεχνείου Κρήτης

Σταμπολιάδης Ηλίας, τέως Καθηγητής του Πολυτεχνείου Κρήτης

Ανεζίρης Χρήστος, Καθηγητής του Πολυτεχνείου του Freiberg

Χρησιτίδης Γεώργιος, Καθηγητής του Πολυτεχνείου Κρήτης

Γκότσης Αλέξανδρος, Καθηγητής του Πολυτεχνείου Κρήτης

Αλεβίζος Γεώργιος, Επίκουρος Καθηγητής του Πολυτεχνείου Κρήτης

*Στην οικογένεια μου
για όσα μου έχουν προσφέρει..*

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διατριβή έχει ως στόχο να συμβάλει στη διερεύνηση δυνατοτήτων αξιοποίησης ορυκτών πρώτων υλών του Ελληνικού χώρου, για την παραγωγή κεραμικών μαζών, οι οποίες θα αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες και θα έχουν παράλληλα και άλλες ικανοποιητικές ιδιότητες που να επιτρέπουν τη χρήση τους ως προϊόντα προστιθέμενης αξίας.

Τα πειράματα και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων, Κεραμικών και Υάλου, Μηχανικής Πετρωμάτων και του εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης καθώς και στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου του Πολυτεχνείου του Freiberg.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Ομότιμο καθηγητή κ. Γεώργιο Κωστάκη, για την επιλογή του θέματος, για τη βοήθεια και καθοδήγησή που μου παρείχε σε όλα τα στάδια της εργασίας και τη συμπαράστασή του σε προσωπικό επίπεδο τόσο κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας αλλά και καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Τους Καθηγητές κ. Κ. Κομνίτσα και κ. Η. Σταμπολιάδη για το χρόνο τον οποίο διέθεσαν για τις διορθώσεις της παρούσας διατριβής καθώς και για τις συμβουλές και τις πολύτιμες επισημάνσεις τους. Επίσης πολύ σημαντική ήταν η βοήθεια του Καθηγητή του Πολυτεχνείου του Freiberg της Γερμανίας, κύριου Χρήστου Ανεζίρη, που φρόντισε για την πραγματοποίηση σημαντικών πειραμάτων της εργασίας αυτής και για τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσε για τη διόρθωση της εργασίας καθώς και για τις εύστοχες παρατηρήσεις του. Εξίσου σημαντική ήταν η συμβολή των μελών της εξεταστικής επιτροπής κ.κ. Γ., Χρηστίδη, Α. Γκότση και Γ. Αλεβίζου, τους οποίους ευχαριστώ για τις διορθώσεις και συμβουλές τους.

Επίσης ευχαριστώ τους υπεύθυνους των εταιριών «Αλουμίνιον της Ελλάδος», «S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε.» και του ατμοηλεκτρικού σταθμού της ΔΕΗ της Μελίτης – Αχλάδας για την παραχώρηση δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στη διατριβή.

Τέλος ευχαριστώ θερμά το Δρ. Α. Στρατάκη για τη βοήθεια την οποία μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας και για τη συνδρομή του στην προετοιμασία δειγμάτων για ορυκτολογική και χημική ανάλυση. Τη Δρ. Αν. Κρητικάκη για τη βοήθειά της κατά το στάδιο της προετοιμασίας των δειγμάτων και της διεξαγωγής των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου, το διπλ. Μεταλλειολόγο Μηχανικό κ. Στ. Μαυριγιαννάκη για το χρόνο και τη

βοήθεια του κατά την εκτέλεση των δοκιμών θλίψης, που έγιναν στο εργαστήριο Μηχανικής Πετρωμάτων, την κ. Όλ. Παντελάκη μέλος ΕΤΕΠ του Πολυτεχνείου Κρήτης και το διπλ. Μηχ/κό Ορυκτών Πόρων κ. Β. Πετράκη για τη βοήθεια τους κατά το στάδιο της προετοιμασίας των δειγμάτων και διεξαγωγής των πειραμάτων στο εργαστήριο Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	ix
ABSTRACT	xi
I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1. Αργιλοπυριτικές, μαγνησιοπυριτικές και μαγνησιακές πρώτες ύλες για την παραγωγή πυριμάχων.....	1
1.1. Βωξίτες.....	2
1.1.1. Πυρίμαχοι βωξίτες.....	4
1.1.2. Ελληνικοί βωξίτες	4
1.2. Καολίνες	6
1.2.1. Ελληνικοί καολίνες	8
1.3. Περιδοτίτες.....	10
1.3.1 Ελληνικοί Περιδοτίτες.....	12
1.4. Μαγνησίτης	14
1.4.1 Ελληνικοί Μαγνησίτες	16
1.5. Ιπτάμενη Τέφρα.....	18
1.5.1. Ελληνικές Ιπτάμενες τέφρες.....	19
2. Πυρίμαχα	23
2.1. Όξινα πυρίμαχα	27
2.2. Ουδέτερα πυρίμαχα	44
2.3. Βασικά πυρίμαχα.....	45
II. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	51
3.1. Περιθλασιμετρία ακτίνων -X.....	51
3.2. Φασματοσκοπία ακτίνων -X φθορισμού.....	55
3.3. Θερμαινόμενο μικροσκόπιο οριζόντιου άξονα	56
3.4. Δοκιμές περιορισμού της περιεκτικότητας σε σίδηρο στην ιπτάμενη τέφρα.....	57
και το βωξίτη	57
3.5. Δημιουργία και έγψηση δοκιμίων	59
3.6. Συρρίκνωση - Πορώδες - Πυκνότητα.....	60
3.7. Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη.....	61

3.8. Πυριμαχικότητα υπό φορτίο.....	62
3.9. Διαστολομετρία	62
3.10. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	63
III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	65
4. Εισαγωγή.....	65
4.1. Δειγματοληψία	65
4.2. Χαρακτηρισμός των πρώτων υλών	68
4.2.1. Ορυκτολογικές αναλύσεις.....	68
4.2.2. Χημικές αναλύσεις	72
4.2.3. Θερμαινόμενο μικροσκόπιο οριζόντιου άξονα	74
4.3. Δοκιμές περιορισμού της περιεκτικότητας σε σίδηρο στην ιπτάμενη τέφρα.....	75
και το βωξίτη	75
4.3.1. Ιπτάμενη τέφρα.....	75
4.3.2. Βωξίτης.....	83
4.4. Παραγωγή και εξέταση κεραμικών μαζών.....	85
4.5. Συνθέσεις μουλιτικών μαζών από βωξίτη – καολίνη – ιπτάμενη τέφρα.....	85
4.5.1. Ορυκτολογική σύσταση των κεραμικών μαζών.....	89
4.5.2. Συρρίκνωση - Πορώδες - Πυκνότητα	93
4.5.3. Μηχανικές Αντοχές.....	110
4.5.4. Σύνοψη αποτελεσμάτων	112
4.6. Συνθέσεις κορδιεριτικών και σπινελικών μαζών από βωξίτη – καολίνη –....	114
σερπεντινίτη / ολιβινίτη.....	114
4.6.1. Ορυκτολογική σύσταση των κεραμικών μαζών.....	118
4.6.2. Συρρίκνωση - Πορώδες – Πυκνότητα	119
4.6.3. Αντοχή σε θλίψη	128
4.6.4. Θερμική διαστολή	131
4.6.5. Σύνοψη αποτελεσμάτων	132
4.7. Συνθέσεις κορδιεριτικών μαζών από βωξίτη – καολίνη – μαγνησίτη	134
4.7.1. Ορυκτολογική σύσταση των κεραμικών μαζών.....	137
4.7.2. Συρρίκνωση - Πορώδες – Πυκνότητα.....	138
4.7.3. Αντοχή σε θλίψη	145
4.7.4. Θερμική διαστολή	146
4.7.5. Σύνοψη αποτελεσμάτων	148

4.8. Συνθέσεις κορδιεριτικών μαζών από βωξίτη – καολίνη – μαγνησίτη με.....	150
προσθήκη ιπτάμενης τέφρας	150
4.8.1. Ορυκτολογική σύσταση των κεραμικών μαζών.....	151
4.8.2. Συρρίκνωση - Πορώδες – Πυκνότητα.....	152
4.8.3. Θερμική διαστολή	155
4.8.4. Σύνοψη αποτελεσμάτων.....	156
 IV. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	157
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	157
6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	159
 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	160
Ελληνική:.....	160
Ξενόγλωσση:	162
Πρότυπα	169
Ηλεκτρονική.....	170
 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α	172
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β	187
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ	235

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η διατριβή έχει ως στόχο να συμβάλει στη διερεύνηση των δυνατοτήτων αξιοποίησης ορυκτών πρώτων υλών του Ελληνικού χώρου, πλούσιων σε Al_2O_3 , SiO_2 και MgO , δηλαδή βωξιτών, καολινών, σερπεντινίτη / ολιβινίτη και μαγνησίτη, για την παραγωγή κεραμικών μαζών με υψηλά ποσοστά α) μουλλίτη, β) σπινελίων / μουλλίτη και γ) κορδιερίτη, οι οποίες θα είναι κατάλληλες για εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών.

Μετά από στοχευμένη δειγματοληψία καολίνη στις περιοχές Λευκόγεια του Ν. Δράμας, σερπεντινίτη / ολιβινίτη στο Βούρινο του Ν. Κοζάνης, την προμήθεια δειγμάτων βωξίτη από την εταιρία «Αλουμίνιον της Ελλάδος», καολίνη της Μήλου από την εταιρία «S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε.», μαγνησίτη Μαντουδίου από το εργαστήριο Εμπλουτισμού των Μεταλλευμάτων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, και ιπτάμενης τέφρας (Ι.Τ.) από τον ατμοηλεκτρικό σταθμό (ΑΗΣ) της ΔΕΗ στη Μελίτη - Αχλάδα ακολούθησε προσδιορισμός της σύστασης των δειγμάτων. Μετά τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής και χημικής σύστασης των παραπάνω δειγμάτων, εξετάστηκαν διάφορες συνθέσεις, οι οποίες αποσκοπούσαν στην πειραματική σύνθεση κεραμικών προϊόντων με υψηλά ποσοστά μουλλίτη, σπινελίων / μουλλίτη και κορδιερίτη.

Από τις παραπάνω συνθέσεις παρασκευάστηκαν σειρές δειγμάτων τα οποία στη συνέχεια ψήθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες μεταξύ 1225 και 1525°C. Σε κεραμικές μάζες που προέκυψαν με αυτόν τον τρόπο πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογικές ποιοτικές και σε ορισμένες ποσοτικές αναλύσεις και προσδιορίστηκαν η συρρίκνωση, το πορώδες, η πυκνότητα, η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη και, κατά περίπτωση, ο συντελεστής θερμικής διαστολής και η πυριμαχικότητα υπό φορτίο, ενώ παράλληλα εξετάστηκε και η μικροδομή τους.

Από τις συνθέσεις που σχεδιάστηκαν με βάση το βωξίτη, τον καολίνη και την ιπτάμενη τέφρα προέκυψαν μάζες αποτελούμενες κυρίως από μουλλίτη των οποίων η πυριμαχικότητα έφθασε τους 1500°C, ενώ η συρρίκνωση κυμάνθηκε από -0,2 έως 17,4%. Το πορώδες τους κυμάνθηκε από 0,2 έως 34,1% και η πυκνότητα από 1,77 έως 3,08g/cm³ ενώ τέλος η αντοχή σε θλίψη από 40 έως 91MPa. Ορισμένες από τις συνθέσεις αυτές παρουσιάζουν, κατά περίπτωση, προοπτικές για την παραγωγή πυρότουβλων ή τροφοδοτών.

Από τις συνθέσεις που σχεδιάστηκαν με βάση το βωξίτη και σερπεντινίτη ή ολιβινίτη προέκυψαν μάζες αποτελούμενες κυρίως από σπινελίους και μουλλίτη των οποίων η πυριμαχικότητα έφθασε τους 1350°C, ενώ η συρρίκνωση τους κυμάνθηκε από 4,5 έως 7,5%. Το πορώδες τους κυμάνθηκε από 1,00 έως 25,20% και η πυκνότητα από 2,46 έως 2,95g/cm³ ενώ τέλος η αντοχή σε θλίψη από 43,2 έως 49,4MPa.

Από τις συνθέσεις που σχεδιάστηκαν με βάση το βωξίτη, τον καολίνη και το σερπεντινίτη / ολιβινίτη ή μαγνησίτη, προέκυψαν μάζες αποτελούμενες κυρίως από κορδιερίτη, των οποίων η πυριμαχικότητα έφθασε έως τους 1350°C, ενώ η συρρίκνωση κυμάνθηκε από 0,11 έως 9,87%. Το πορώδες τους κυμάνθηκε από 0,6%, έως 38,5% και η πυκνότητα από 1,43 έως 2,59g/cm³ ενώ τέλος η αντοχή σε θλίψη κυμάνθηκε από 13,1 έως 31,0MPa. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής κυμάνθηκε από 2,19 έως 4,11*10⁻⁶/°C. Ορισμένες από τις συνθέσεις αυτές παρουσιάζουν, κατά περίπτωση, προοπτικές για την παραγωγή διαφόρων εξαρτημάτων κλιβάνων ή καταλυτικών μετατροπών και κεραμικών φίλτρων.

ABSTRACT

There is a variety of Greek minerals rich in Al_2O_3 , SiO_2 and MgO which potentially can be used for the production of ceramics materials suitable for high temperature applications. The aim of this thesis was to identify the most suitable mixtures which after all the appropriate processing steps may be used for the production of ceramic products.

To accomplish this, ceramics containing a) mullite b) spinel / mullite and c) cordierite have been developed using raw materials obtained from different regions of Greece. Kaolin collected from Lefkogeia region (Drama) and serpentinite / olivinite from Vourino region (Kozani). Bauxite was supplied from “Aluminium of Greece” and kaolin from “S&B Industrial Minerals.” Magnesite was obtained from the Laboratory of Ore Processing (Technical University of Crete) and finally fly ash from Achlada - Melitis thermal power plant in Western Macedonia.

After appropriate processing, different compositions have been investigated to produce ceramics containing mullite, spinel/mullite or cordierite phases. All samples were sintered in temperatures ranging between 1225 and 1525°C. The obtained ceramics were analyzed by XRD to identify the crystalline phases. XRF analysis was used to determine the chemical composition of the raw materials and produced ceramics. For ceramics shrinkage, porosity, density, refractoriness, thermal expansion coefficient and compressive strength were also identified. Microstructure analysis of ceramics was performed using SEM.

In ceramics produced from bauxite, kaolin and fly ash, mullite phases have been detected. All samples exhibited high refractoriness (1500°C) while porosity varied from 0,2 to 34,1%, density from 1,77 to 3,08 g/cm^3 and shrinkage from -0,2 to 17,4%. Mechanical strength was also high, in the range of 40 to 91MPa. Ceramics produced from specific compositions can be considered as candidate materials for the production of refractory blocks and feeders.

In ceramics prepared from bauxite, serpentinite or olivinite, spinels and mullite phases have been detected. All samples exhibited high refractoriness (1350°C) while porosity varied from 1,00 to 25,2%, density from 2,46 to 2,95 g/cm^3 and shrinkage from 4,5 to 7,5%. Mechanical strength was also high, in the range of 43,2 to 49,4MPa.

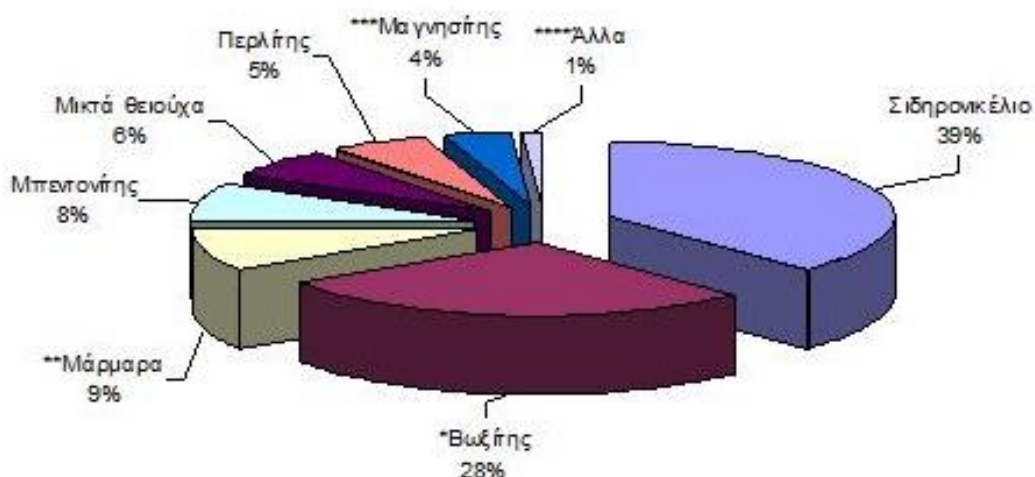
In ceramics prepared from bauxite kaolin and serpentinite / olivinite or magnesite cordierite phases have been detected. All samples exhibited high refractoriness (1300 to 1350°C) while porosity varied from 0,6 to 38,5%, density from 1,43 to 2,59 g/cm^3 and shrinkage from 0,11 to 9,87%. Mechanical strength was also high, in the range of 13,1 to 31,0MPa. Thermal expansion coefficient varied from 2,19 to $4,11 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$. These results

indicate that ceramics with attractive properties for producing ceramic and honeycomb filters can be obtained.

I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Αργιλοπυριτικές, μαγνησιοπυριτικές και μαγνησιακές πρώτες ύλες για την παραγωγή πυριμάχων

Αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η διερεύνηση δυνατοτήτων αξιοποίησης ορυκτών πρώτων υλών του Ελληνικού χώρου, για την παραγωγή κεραμικών μαζών οι οποίες θα αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες και θα έχουν παράλληλα και άλλες ικανοποιητικές φυσικές ιδιότητες, που να επιτρέπουν τη χρησιμοποίησή τους στη βιομηχανία. Οι κυριότερες ορυκτές πρώτες ύλες είναι ο βωξίτης, ο καολίνης, ο τάλκης και ορισμένα άλλα αργιλοπυριτικά, ολιβινίτης, μαγνησίτης, χρωμίτες, χαλαζίτες, κορούνδιο κ.α. Από μια πρώτη εκτίμηση των βιβλιογραφικών δεδομένων σχετικά προς τη χημική και ορυκτολογική σύσταση των γνωστών κοιτασμάτων των αναφερθεισών πρώτων υλών, κρίθηκε ότι στον Ελληνικό χώρο ανάμεσα στις ορυκτές πρώτες ύλες, που έχουν ενδιαφέρον σήμερα όσον αφορά δυνατότητες αξιοποίησης τους για χρήσεις υψηλών θερμοκρασιών, είναι οι βωξίτες, οι καολίνες, οι σερπεντινίτες / ολιβινίτες και οι μαγνησίτες (Μαρίνος και Μαστραντώνης 1960). Οι χαλαζίτες των μεταμορφωμένων και ιζηματογενών πετρωμάτων που υπάρχουν στον Ελληνικό χώρο δεν είναι κατάλληλοι για την παραγωγή πυριμάχων, οι χρωμίτες έχουν πλέον περιορισμένη σημασία λόγω των δυσμενών επιπτώσεων του χρωμίου στο περιβάλλον, οι εμφανίσεις τάλκη που υπάρχουν στη Κρήτη είναι σε περιορισμένη ποσότητα ενώ τα κοιτάσματα κορούνδιου και σμύριδας της Νάξου, έχουν σχεδόν εξαντληθεί.



Εικόνα 1.1: Εξαγωγές βιομηχανικών ορυκτών πετρωμάτων και μεταλλευμάτων το 2009

* (αλουμίνα+αλουμίνιο), ** (+ανθρακικό ασβέστιο), *** (+δίπτυρη-καυστική μαγνησία, +πυρίμαχες μάζες), **** (κίσσηρη, χουντίτης, άστριοι, χαλαζίας, γύψος, ολιβίνης, αταπουλγίτης).

Όπως φαίνεται στην εικόνα 1.1, που δείχνει το σύνολο των εξαγωγών των βιομηχανικών πετρωμάτων και των μεταλλευμάτων, που για το 2009, έφθασαν στο ποσό των 608 εκατ. ευρώ (www.oryktosploutos.net), ο βωξίτης και ο μαγνησίτης αποτελούν κύρια εξαγωγικά προϊόντα πράγμα που δε συμβαίνει με τον καολίνη και με το σερπεντινίτη / ολιβινίτη. Πέρα από το οικονομικό όφελος από την εξαγωγή αυτών των ορυκτών πρώτων υλών μια εγχώρια παραγωγή προϊόντων μετά από μια κατεργασία τους, θα είχε πολύ μεγαλύτερο οικονομικό όφελος για τη χώρα, λόγω της προστιθέμενης αξίας.

Για το λόγο αυτό στην παρούσα εργασία εξετάστηκαν, με βάση την ορυκτολογική και χημική τους σύσταση, συνθέσεις μαζών από διάφορους συνδυασμούς βωξίτη, καολίνη, σερπεντινίτη / ολιβινίτη, μαγνησίτη, προκειμένου να διερευνηθούν οι δυνατότητες σύνθεσης συγκεκριμένων τύπων πυρίμαχων υλικών που θα μπορούσαν να προκύψουν, μετά από έψηση σε διάφορες θερμοκρασίες. Πέραν αυτών των πρώτων υλών σε ένα μέρος των συνθέσεων χρησιμοποιήθηκε και ιπτάμενη τέφρα (I.T.) του ατμοηλεκτρικού σταθμού (ΑΗΣ) Μελίτης – Αχλάδας (έχει υψηλή περιεκτικότητα σε Al_2O_3).

1.1. Βωξίτες

Οι βωξίτες είναι μεταλλεύματα που χρησιμοποιούνται κυρίως για την παραγωγή αλουμίνας. Ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού των κοιτασμάτων βωξίτη, και τα πετρώματα από τα οποία προέρχονται διακρίνονται σε: α) λατεριτικούς ή πυριτικούς β) ασβεστολιθικούς (καρστικούς) και γ) ιζηματογενείς βωξίτες (**Lefond 1983, Σκουνάκης 1991**).

α) Η κύρια μάζα των λατεριτικών βωξιτών αποτελείται από γκιπσίτη ή υδραργυλίτη $\gamma-Al(OH)_3$, ενώ η περιεκτικότητά τους σε σίδηρο ποικίλει, κατά περίπτωση, από πολύ περιορισμένη, οπότε ο βωξίτης έχει ανοικτό σχεδόν λευκό χρώμα, έως πολύ υψηλή. Η περιεκτικότητά τους σε SiO_2 , αλκάλια και αλκαλικές γαίες είναι πολύ χαμηλή, ενώ περιέχουν Ti σε ποσοστό που αυξάνεται με αυξανόμενο το Al . Οι πυριτικοί βωξίτες προέρχονται από πυριτικά πετρώματα (μαγματικά και μεταμορφωμένα, άργιλοι, σχιστόλιθοι). Μεγάλα κοιτάσματα λατεριτικών βωξιτών βρίσκονται στην Αυστραλία, τη Γουινέα, την Ινδία, τη Βραζιλία, τις ΗΠΑ την Κίνα και την Τζαμάικα.

β) Οι ασβεστολιθικοί (καρστικοί) βωξίτες αποτελούνται κατά κύριο λόγο από βαιμίτη $\gamma-AlO(OH)$ ή διάσπορο $\alpha-AlO(OH)$. Είναι αρχικά αρκετά πλούσιοι σε Fe , εν τούτοις μερικές φορές ο σίδηρος έχει απομακρυνθεί μέσω επίδρασης όξινων διαλυμάτων και έχει δημιουργηθεί καθαρότερος ως προς το σίδηρο βωξίτης. Οι καρστικοί βωξίτες απαντούν σε κενά καρστικοποιημένων ασβεστόλιθων, τα οποία και γεμίζουν. Έχουν ακανόνιστη μορφή, συνήθως θύλακες, φακούς, ή πολύπλοκες συμφύσεις. Ασβεστολιθικοί βωξίτες

απαντώνται κυρίως στη Γαλλία, Ισπανία, πρώην Γιουγκοσλαβία, Ελλάδα, Τουρκία, Ουγγαρία, Ρουμανία.

γ) Οι ιζηματογενείς βωξίτες απαντώνται λιγότερο συχνά και εμφανίζονται με τη μορφή στρωματοειδών συγκεντρώσεων σε ιζηματογενείς ακολουθίες. Αποτελούνται από θραύσματα άλλων λατεριτικών στρωμάτων που διαβρώθηκαν και μεταφέρθηκαν σε νέες θέσεις.

Στους βωξίτες απαντώνται, εκτός των ορυκτών που έχουν ήδη αναφερθεί, ένας μεγάλος αριθμός ορυκτών, όπως ο αιματίτης Fe_2O_3 , ο γκαιτίτης $\alpha\text{-FeO(OH)}$, ο λεπιδοκροκίτης $\gamma\text{-FeO(OH)}$, ο καολινίτης $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ο μαγνητίτης Fe_3O_4 , ο αλοϋσίτης $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 2, 3$), ο χαλαζίας SiO_2 , ο ασβεστίτης CaCO_3 , ο δολομίτης $(\text{MgCa})\text{CO}_3$, ο μαγνησίτης MgCO_3 , ο ανατάσης, το ρουτίλιο, ο βρουκίτης TiO_2 και ο ιλμενίτης FeTiO_3 . Επιπλέον σε μικρές ποσότητες μπορεί να υπάρχουν οξείδια του μαγγανίου, σουλφίδια σιδήρου καθώς επίσης και V, Ga, P, F, Cr, Ni, U ως ιχνοστοιχεία (Whittington 1996).



Εικόνα 1.2: Σημαντικότερα κοιτάσματα βωξίτη παγκοσμίως (www.qed.princeton.edu).

Το 88% του βωξίτη που εξορύσσεται χρησιμοποιείται για παραγωγή αλουμινίου, το 6% στη χημική βιομηχανία (ως συλλίπασμα και ρυθμιστικό ιζώδους σε μεταλλουργικές σκωρίες) και στην παραγωγή τσιμέντου (αλουμινούχων και τύπου Portland) και το υπόλοιπο ~6% σε πυρίμαχα και λειαντικά.

1.1.1. Πυρίμαχοι βωξίτες

Για την παραγωγή πυριμάχων η περιεκτικότητα του βωξίτη σε Fe_2O_3 και TiO_2 πρέπει να είναι χαμηλή, ενώ μετά από πύρωση πρέπει να έχει πολύ υψηλή φαινόμενη πυκνότητα και πολύ χαμηλό πορώδες. Προκειμένου ο βωξίτης να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή πυριμάχων πρέπει να προσδιοριστούν, μετά από πύρωση σε διάφορες θερμοκρασίες, η βέλτιστη τιμή της φαινόμενης πυκνότητας και του πορώδους, η σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και άλλες μηχανικές ιδιότητες. Λόγω της ποικιλίας των χρήσεων, το εύρος των ορίων της περιεκτικότητας σε Al_2O_3 και SiO_2 είναι μεγάλο (πίν. 1.1, **Lefond 1983**).

Πίνακας 1.1: Χαρακτηριστική χημική σύσταση (% κ.β.) ψημένου βωξίτη για πυρίμαχα (**Lefond 1983**).

	Κίνα	USA	Κίνα	Κίνα	Γουιάνα
Al_2O_3	63,5	70,5	84,5	89,0	88,3
SiO_2	32,4	25,3	9,9	6,0	6,5
TiO_2	2,2	2,7	3,8	3,3	3,2
Fe_2O_3	1,5	1,4	1,6	1,2	1,8
Φαινόμενη πυκνότητα (g/cm^3)	0,15	-	0,20	0,05	0,25
Α.Π.	2,70	2,85	2,80	3,15	3,10

Α.Π.: απώλεια πύρωσης

Για τα προϊόντα υψηλού βαθμού πυριμαχικότητας που παράγονται μέσω πύρωσης (calcining) του βωξίτη, τα όρια είναι συνήθως $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 88\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 2\%$ και $\text{TiO}_2 \leq 3,8\%$. Παράλληλα η περιεκτικότητα σε K_2O και Na_2O πρέπει να είναι πολύ χαμηλή, ενώ ένα χαμηλό ποσοστό $\text{CaO} + \text{MgO}$ είναι επιθυμητό.

1.1.2. Ελληνικοί βωξίτες

Στην Ελλάδα τα σημαντικότερα κοιτάσματα εμφανίζονται στην περιοχή Παρνασσού – Γκιώνας – Ελικώνα. Κοιτάσματα μικρότερου οικονομικού ενδιαφέροντος βρίσκονται στις περιοχές Καλλίδρομο, Λοκρίδα, νοτιοανατολική Θεσσαλία, βόρεια Εύβοια, Σκόπελο, Αμοργό, Ναύπακτος, Χίος, Χαλκιδική και Βροντερό Φλώρινας (**Σκουνάκης 1991**). Η χημική σύσταση των βωξιτών παρουσιάζει μεγάλο εύρος. Στον πίνακα 1.2 παρατίθενται χημικές συστάσεις από διάφορους ελληνικούς βωξίτες.

Τα βωξιτικά κοιτάσματα της περιοχής Παρνασσού – Γκιώνας – Ελικώνα θεωρείται ότι έχουν σχηματιστεί κατά τη λατεριτική αποσάθρωση οφιολίθων και άλλων αργιλοπυριτικών πετρωμάτων και στη συνέχεια μεταφορά και απόθεση των αποσαθρωμένων υλικών σε αβαθείς ασβεστολιθικές λεκάνες. Εμφανίζονται δε σε τρεις κύριους βωξιτικούς ορίζοντες. Ο παλαιότερος βωξιτικός ορίζοντας φιλοξενείται ασύμφωνα σε ασβεστόλιθους του Μέσου Ιουρασικού και καλύπτεται από ασβεστόλιθους του Κιμμεριδίου. Ο δεύτερος βωξιτικός ορίζοντας φιλοξενείται σε Άνω Ιουρασικούς ασβεστόλιθους και καλύπτεται από Άνω Ιουρασικούς - Κάτω Κρητιδικούς ασβεστόλιθους. Ο τρίτος βωξιτικός ορίζοντας φιλοξενείται σε ασβεστόλιθους του Κενομανίου και καλύπτεται από ασβεστόλιθους του Τουρωνίου-Σενωνίου. Ο νεότερος αυτός ορίζοντας περιέχει τις κυριότερες βωξιτικές αποθέσεις από άποψη εκμεταλλευσιμότητας και όγκου αποθεμάτων. Τέλος, αναφέρονται μικρές νεότερες βωξιτικές αποθέσεις των οποίων το κάλυμμα έχει διαβρωθεί (**Κατερινόπουλος και Σταματάκης 1995**).

Πίνακας 1.2: Τυπική διακύμανση (κυριότερων οξειδίων, % κ.β.) διαφόρων ελληνικών βωξιτών.

	Παρνασσού – Γκιώνας			Λούτσα Ελευσίνας (Σκουνάκης 1991)	Βροντερό Φλώρινας (Βγενόπουλος 1983)
	(Σκουνάκης 1991)		(Ποντίκης 2007)		
	Αν. Ορίζοντας	Κατ. Ορίζοντας			
Al ₂ O ₃	58,21	53,58	35 – 65	53,18	29,5- 49,9
Fe ₂ O ₃	22,07	22,84	2 – 30	27,89	2,89 – 22,6
SiO ₂	2,65	8,84	0,5 – 10	2,75	1,64 – 31,8
TiO ₂	2,72	2,42	0,5 – 8	2,61	1,71 – 2,62
CaO	0,62	0,15	0,5	0,74	0,07 – 1,67
A.Π.	13,12	11,68	δ.α	12,45	-
Σύνολο	99,39	99,51	-	99,62	-

Οι βωξίτες αυτοί συνίστανται κυρίως από διάσπορο και βαιμίτη και εμφανίζουν αυξημένη περιεκτικότητα σε σίδηρο (**Σκουνάκης 1991, Ποντίκης 2007**). Οι βωξίτες της περιοχής Παρνασσού – Γκιώνας παρεμβάλλονται με μορφή φακών, θυλάκων ή και ακανόνιστων μαζών μέσα σε ασβεστολιθικούς σχηματισμούς κάτω από νεότερα ιζήματα (ασβεστόλιθους, ηφαιστειακά πετρώματα) ενώ λόγω των υψηλότερων πιέσεων που επεκράτησαν κατά το σχηματισμό τους είναι συνήθως συμπαγείς.

Η εξόρυξη διεξάγεται από επιφανειακά αλλά και από υπόγεια κοιτάσματα, τα κύρια κέντρα μεταλλείας για την εκμετάλλευση είναι τοποθετημένα στις περιοχές των βουνών

Παρνασσού - Γκιώνας - Ελικώνα. Εντούτοις, παρά την αφθονία των κοιτασμάτων, σημαντικό ποσοστό του βωξίτη που χρησιμοποιείται στην παραγωγή αλουμίνας στην Ελλάδα εισάγεται. Ο λόγος είναι ότι η διάσπαση, με τη μέθοδο Bayer, του διασπορικού βωξίτη (ελληνικοί βωξίτες) απαιτεί υψηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με τη θερμοκρασία διάσπασης των γκιπσιτικών βωξιτών. Ο βωξίτης που χρησιμοποιείται στην Ελλάδα είναι ένα μείγμα διασπορικού και γκιπσιτικού βωξίτη με το τελευταίο να εισάγεται. Η συνολική παραγωγή βωξίτη για το 2011 ανήλθε στους $1,81 \cdot 10^6$ τον., ενώ οι εξαγωγές ελληνικού βωξίτη ξεπερνούν τα 30 εκατ. € ετησίως (www.ypeka.gr). Στη παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν δύο δείγματα βωξίτη από το κοιτάσμα Παρνασσού – Γκιώνας και ένα δείγμα εισαγόμενου βωξίτη που χρησιμοποιεί η εταιρία «Αλουμίνιον της Ελλάδας».

1.2. Καολίνες

Οι καολίνες είναι πετρώματα με χρώμα λευκό έως υπόλευκο που αποτελούνται κυρίως από το ορυκτό καολινίτη $Al_2[(OH)_4/Si_2O_5]$. Στους καολίνες μπορούν επίσης να υπάρχουν και άλλα ορυκτά της ομάδας του καολινίτη όπως ο αλουνίτης, ο νακρίτης και ο δικίτης, καθώς επίσης, σε ένα μικρό ποσοστό, περιέχουν συνήθως ιλλίτη, αλλοϋσίτη, αστρίους, χαλαζία, χριστοβαλίτη και οπάλιο (SiO_2) (Kuzvart 1984, Θεοδωρίκας 2002).

Οι γεωλογικές διεργασίες κατά τις οποίες σχηματίζονται τα περισσότερα αργιλικά ορυκτά της ομάδας του καολινίτη είναι η αποσάθρωση και η υδροθερμική εξαλλοίωση από επίδραση θερμών διαλυμάτων σε μαγματικά πετρώματα πλούσια σε αργίλιο και πυρίτιο, όπως είναι οι γρανίτες, οι γνεύσιοι και οι ηφαιστίτες, οπότε και επέρχεται εξαλλοίωση των καλιούχων αστρίων (καολινιτίωση). Τα συνήθη αυτά πρωτογενή κοιτάσματα καολίνη περιέχουν καολινίτη σε ποσοστό 10 - 60%. Ως προς τη γένεση μπορούμε να διακρίνουμε τους καολίνες στους παρακάτω τύπους:

α) Τους υπολειμματικούς καολίνες (πρωτογενείς καολίνες). Οι καολίνες αυτοί έχουν σχηματιστεί *in situ* μέσω εξωγενούς αποσάθρωσης. Έχουν συνήθως μεγάλη έκταση, ενώ το πάχος των σπάνια υπερβαίνει τα 100m. Μεγάλα κοιτάσματα της κατηγορίας αυτής υπάρχουν π.χ. στην Ουκρανία, την Τσεχία, τη Σλοβακία και τη Γερμανία.

β) Δευτερογενείς καολίνες (ιζηματογενείς, καολινιτικές άργιλοι). Τα κοιτάσματα των καολίνων αυτού του τύπου έχουν δημιουργηθεί από τη μεταφορά και απόθεση προϋπαρχόντων καολινιτών και βρίσκονται συχνά πάνω στη ζώνη της αποσάθρωσης, όπως π.χ. στην Ισπανία και τις ΗΠΑ.

γ) Τους υδροθερμικούς καολίνες. Αυτοί οι καολίνες καταλαμβάνουν περιορισμένες εκτάσεις και σχηματίζουν συχνά σωληνοειδή σώματα βάθους μερικών εκατοντάδων μέτρων. Αποτελούν συνήθως μικρά κοιτάσματα, όπως π.χ. στην Ουγγαρία, Ρουμανία.

δ) Τους πνευματολυτικούς καολίνες. Καολίνης του τύπου αυτού υπάρχει στην Κορνουάλλη, όπου σχηματίστηκε μέσα σε γρανίτη σαν αποτέλεσμα πνευματολυτικής επιδράσεως μέσω ρωγμών, περιέχει χαλαζία και διατηρεί τον ιστό του γρανίτη

Οι καολίνες βρίσκονται επίσης με τη μορφή φακών και ασυνεχών στρωμάτων μέσα σε ιζηματογενή πετρώματα (θαλάσσιων ή λιμναίων). Το πάχος και η εξάπλωση τέτοιων κοιτασμάτων ποικίλλουν. Κοιτάσματα πάχους 30m είναι συνηθισμένα, ενώ είναι γνωστά κοιτάσματα καολίνη που εκτείνονται σε έκταση μεγαλύτερη των 2km. Οι περισσότεροι καολίνες είναι μαλακοί και πλαστικοί όταν υπάρχει φυσική υγρασία ή όταν προστεθεί νερό στο ξηρό υλικό. Ο ξηρός καολίνης είναι συνήθως εύθρυπτος. Εκτεταμένα κοιτάσματα καολίνη απαντώνται σε χώρες όπως το Μεξικό, την Αργεντινή, τη Βραζιλία, τη Βενεζουέλα, την Πρώην Σοβιετική Ένωση, τη Βουλγαρία, την Πολωνία, την Ιταλία, τη Γαλλία, την Πορτογαλία, τη Νότια Αφρική την Ινδία, την Ιαπωνία, την Κορέα, την Κίνα, την Αυστραλία κ.α.

Οι κυριότερες χρήσεις των καολινών είναι στη βιομηχανία χαρτιού, τα κεραμικά και τη βιομηχανία ελαστικών. Το 70% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής καολίνη απορροφάται από τη χαρτοβιομηχανία για επικάλυψη και πλήρωση του χαρτιού, καθώς και για τον έλεγχο της διαπερατότητάς του. Απαιτείται υψηλή ποιότητα υλικού που καθορίζεται από αυστηρές προδιαγραφές. Χρησιμοποιούνται, επίσης, σε μεγάλη κλίμακα, στη βιομηχανία κεραμικών. Ο καολίνης αποτελεί το κύριο συστατικό για την παρασκευή της παγκόσμια γνωστής κινεζικής πορσελάνης. Η υψηλή θερμοκρασία τήξεως και το λευκό του χρώμα μετά από φρύξη είναι χαρακτηριστικά που τον καθιστούν ιδιαίτερα κατάλληλο για την παρασκευή της κοινής πορσελάνης και των πυρίμαχων υλικών. Ο καολίνης που προορίζεται για την παραγωγή πυριμάχων κεραμικών πρέπει να περιέχει όσο το δυνατόν μεγαλύτερο ποσοστό σε Al_2O_3 και όσο το δυνατόν λιγότερα αλκάλια και συστατικά που προσδίδουν χρώμα στο ψημένο προϊόν (π.χ. Fe_2O_3 , TiO_2). Το καστανωπό χρώμα που έχουν ορισμένοι καολίνες οφείλεται στην παρουσία χουμικών οξέων και δε θεωρείται ενοχλητικό δεδομένου ότι εξαφανίζεται κατά τη διάρκεια του ψησίματος (**Kuzvart 1984**). Η χημική σύσταση των καολινών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή πυριμάχων παρουσιάζονται στον πίνακα 1.3.

Πίνακας 1.3: Χημική σύσταση (κύρια στοιχεία, % κ.β.) πυρωμένων καολινών για πυρίμαχα (**Schulle 1990**).

(%)	Πρώην ΕΣΣΔ	Γαλλία	Η.Π.Α.	Γερμανία
SiO_2	40,8 - 53,0	53,2 - 59,6	53,90	53,80
Al_2O_3	44,2 - 56,0	35,2 - 42,9	42,6	42,6
TiO_2	0,9 - 1,7	1,6 - 1,8	2,4	0,8
Fe_2O_3	0,9 - 1,2	1,6 - 1,8	0,5	1,3

Τέλος, ο καολίνης βρίσκει εφαρμογές και στην τσιμεντοβιομηχανία, για την παρασκευή λευκού τσιμέντου, καθώς και στη βιομηχανία χρωμάτων ενώ σημαντικές είναι και οι ποσότητες που χρησιμοποιούνται και στην κατεργασία των ελαστικών, ώστε να βελτιωθεί η μηχανική αντοχή τους και η αντίσταση στη φθορά λόγω τριβής. Μικρές σχετικά ποσότητες χρησιμοποιούνται και σε άλλες εφαρμογές όπως: σε καλλυντικά, στη μελάνη, σε οργανικά πλαστικά, στη φαρμακευτική, σε υλικά χυτεύσεως, σε μουσαμάδες, σε απορροφητικά υλικά, σαν βάση για εντομοκτόνα κ. ά.

1.2.1. Ελληνικοί καολίνες

Στην Ελλάδα κοιτάσματα καολίνη υπάρχουν στη Μήλο, Δράμα, Λέσβο, Κίμωλο και τη Θήρα. Στη Μήλο έχουμε εξαλλοιωμένα, σε ποικίλο βαθμό, ηφαιστειακά πετρώματα, τα οποία έχουν αναπτυχθεί κάτω από τη συνεπίδραση και των υδροθερμικών ρευστών, με αποτέλεσμα, εκτός από εμφανίσεις διαφόρων μεταλλικών ορυκτών, την παρουσία και μη μεταλλικών ορυκτών, αργιλικών κοιτασμάτων καολίνη και μπεντονίτη (**Μαυρονύχη 1990, Μαυρονύχη και Τσώλη-Καταγά 1991, Κατερινόπουλος και Σταματάκης 1995**).

Ο σχηματισμός των καολινών στη Μήλο δεν παρουσιάζει κάποια προτίμηση ως προς το μητρικό πέτρωμα ούτε ως προς την ηλικία του. Οι καολίνες και μπεντονίτες που απαντούν στο νησί της Μήλου, έχουν προέλθει από την υδροθερμική εξαλλοίωση των ρυοδακτιτικών και ανδεσιτικών λαβών, καθώς και των τόφφων και τοφφιτών. Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα αργιλικά ορυκτά βρίσκονται κοντά ή μέσα στο μητρικό τους υλικό, σχηματίζοντας ακανόνιστες, φακοειδείς ή σπανιότερα φλεβικές μορφές, υποδεικνύοντας ότι τα δευτερογενή αυτά υλικά δεν υπέστησαν δευτερογενή μετακίνηση.

Οι εμφανίσεις με μορφή φλεβών, θυλάκων ή με ακανόνιστο σχήμα εκτείνονται σε βάθος μέσα στο μητρικό πέτρωμα. Λόγω της μορφής αυτής των κοιτασμάτων, η εκμετάλλευση τους γίνεται εκλεκτικά, με αποτέλεσμα να παραμένει ανεκμετάλλευτο μεγάλο μέρος υλικού κατώτερης ποιότητας. Έτσι, παρόλο που οι εμφανίσεις καολίνη στη Μήλο είναι σημαντικές σε μέγεθος δεν έχει γίνει προσπάθεια για πλήρη αξιοποίηση των αποθεμάτων του. Τα κοιτάσματα καολίνη στη Μήλο είναι γενικά φτωχά και περιέχουν υψηλό ποσοστό πυριτίου, ένα μέρος του οποίου βρίσκεται σε κolloειδή μορφή και επομένως είναι δύσκολο να απομακρυνθεί. Ο καολινίτης βρίσκεται μαζί με πολύμορφα του SiO_2 (χαλαζία τριδυμίτη χριστοβαλίτη οπάλιο), μπεντονίτη και λιγότερο αλουνίτη. Σε μικρότερα ποσοστά μπορεί να συμμετέχουν ακόμη βαρύτης, σελαδονίτης, ασβεστίτης, δολομίτης και υπολειμματικοί κρύσταλλοι K-αστρίων και πλαγιокλάστων (**Μαρίνος και Μαστραντώνης 1960, Μαυρονύχη 1990**). Η χημική σύσταση του καολίνης διαφέρει σημαντικά ακόμα και σε δείγματα που έχουν παρθεί από την ίδια περιοχή (πίν 1.4).

Πίνακας 1.4: Χημική σύσταση (% κ.β.) δειγμάτων καολίνη Μήλου (Κρεμμύδας 2005).

	1	2	3	4
Al ₂ O ₃	35,53	23,30	16,29	32,13
SiO ₂	43,36	49,69	71,10	48,87
TiO ₂	0,418	0,403	0,413	0,419
Fe ₂ O ₃	0,030	0,090	0,170	0,060
MnO	0,001	-	0,001	0,001
MgO	0,070	0,120	0,720	0,310
CaO	0,010	0,020	0,18 0	0,150
Na ₂ O	0,400	0,720	0,610	0,920
K ₂ O	0,070	0,07	0,060	0,055
P ₂ O ₅	0,092	0,095	0,121	0,191
A.Π.	δ.α	δ.α	δ.α	δ.α
Σύνολο	79,981	74,508	89,665	83,106

δ.α: δεν αναφέρεται

1, 2 - Καολίνης περιοχής Κοντάρο, Μήλος.

3, 4 - Καολίνης περιοχής Ραλάκι, Μήλος.

Σημαντικά κοιτάσματα καολίνη υπάρχουν, όπως προαναφέρθηκε, στα Λευκόμενα του Ν. Δράμας. Η ευρύτερη περιοχή στην οποία βρίσκονται τα κοιτάσματα καολίνη των Λευκογείων ανήκει γεωτεκτονικά στη μάζα της Ροδόπης και είναι τμήμα της ανώτερης τεκτονικής ενότητας που αποτελείται κυρίως από μεταμορφωμένα πετρώματα.

Η δομή των πετρωμάτων είναι γνευσιακή και ο ιστός του κατακλαστικός. Η παραγένεσή τους χαρακτηρίζεται από την παρουσία χαλαζία (30 - 40%), πλαγιόκλαστων καλιούχων αστρίων (15 - 25%) και μοσχοβίτη (10 - 20%). Επίσης πιθανή είναι και η παρουσία ορυκτών όπως ο βιοτίτης (5 - 10%) και το επίδοτο (2 - 5%) ενώ σε μικρότερα ποσοστά μπορεί να υπάρχουν ζirkόνιο και απατίτης. Τα πετρώματα αυτά έχουν αποσαθρωθεί με αποτέλεσμα της αποσάθρωσης αυτής τον καολίνη της περιοχής των Λευκογείων.

Οι καολίνες των Λευκογείων εκτείνονται σε μια έκταση 20km² το πάχος τους κυμαίνεται από 1 – 50m ανάλογα με την τοπογραφία. Οι καολίνες είναι χρώματος λευκού έως υπόλευκου και κατά τόπους χρωματισμένοι από οξείδια του σιδήρου. Από τον πίνακα 1.5 παρατηρούμε ότι ο καολίνης των Λευκογείων Δράμας παρουσιάζει ένα αρκετά σημαντικό εύρος στη σύσταση του με το Al₂O₃ να κυμαίνεται από 13,72 έως 22,58% και το SiO₂ 62,25 έως 76,88%, ενώ σημαντικά είναι και τα ποσοστά σε K₂O που φτάνουν έως και 4,7% (Παπούλης 2003).

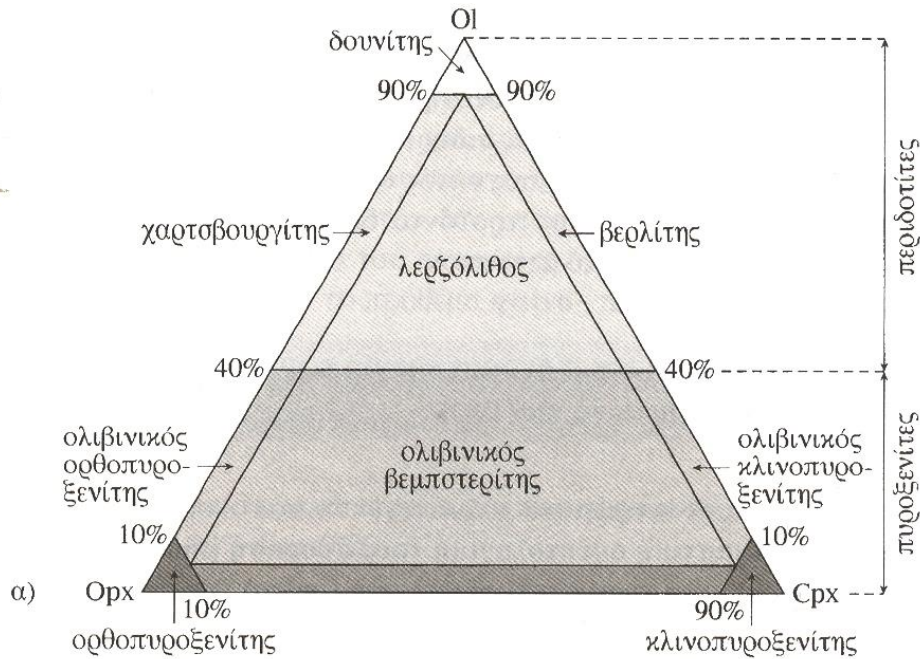
Πίνακας 1.5: Χημική σύσταση (κύριων στοιχείων, % κ.β.) καολινιτιωμένων πετρωμάτων των Λευκογείων (**Παπούλης 2003**).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	A.Π.	Συν.
L1	74,64	13,72	2,59	0,46	0,21	0,03	2,24	0,31	0,03	5,57	99,80
L2	69,60	18,27	1,29	0,34	0,25	0,04	1,35	0,30	0,02	8,04	99,50
L4	72,21	14,65	2,24	0,44	0,30	2,63	3,37	0,34	0,03	2,97	99,18
L6	76,88	14,51	0,43	0,15	0,20	0,48	0,89	0,30	0,02	5,80	99,66
L8	71,95	16,90	0,62	0,17	0,13	0,36	4,73	0,28	0,02	4,70	99,86
L9	68,01	18,93	1,13	0,32	0,16	0,05	2,83	0,29	0,03	8,23	99,98
L10	73,12	16,87	0,79	0,21	0,15	0,06	2,32	0,28	0,01	6,15	99,96
L11	65,88	19,11	2,13	0,29	0,20	0,09	3,76	0,26	0,04	8,08	99,84
L12	72,38	15,93	0,90	0,27	0,21	1,72	3,97	0,29	0,02	4,46	100,15
L13	68,81	16,96	1,14	0,33	0,16	0,17	3,26	0,24	0,02	8,79	99,88
L14	62,25	22,58	1,54	0,03	0,24	0,03	0,78	0,38	0,03	11,67	99,53
L21	72,43	14,92	1,16	0,39	0,48	4,91	3,03	0,24	0,02	1,50	99,08

Στη παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν δύο δείγματα καολίνη από την περιοχή Καστριανή της Μήλου και ένα δείγμα από την περιοχή Λευκόγεια του Ν Δράμας.

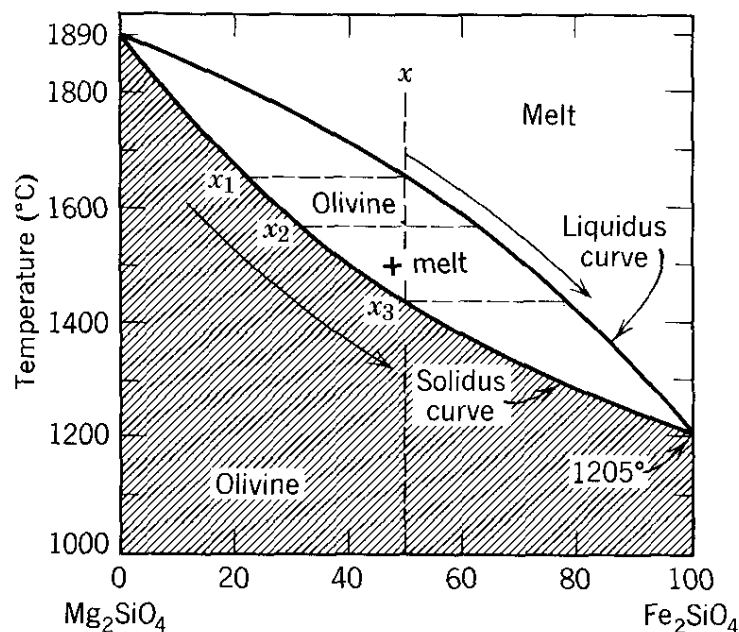
1.3. Περιδοτίτες

Οι περιδοτίτες είναι υπερβασικά πετρώματα που αποτελούνται >40% από ορυκτά της ομάδας των ολιβινών και διακρίνονται σε δουνίτες (ολιβίνη>90%), χαρτσβουργίτες, λερζόλιθους και βερλίτες, ενώ σε μικρότερα ποσοστά περιέχουν ορυκτά της ομάδας του σερπεντίνη, πυρόξενους, χρωμίτη κ.α. Η ταξινόμηση και η ονομασία των υπερβασικών πετρωμάτων που συνίστανται από ορθοπυρόξενο (Opx), κλινοπυρόξενο (Cpx) και ολιβίνη (Ol) παρουσιάζεται στην εικόνα 1.3. Οι ολιβίνες σχηματίζουν μια σειρά μεικτών κρυστάλλων του γενικού χημικού τύπου (Mg,Fe)₂SiO₄, με ακραία μέλη το φορστερίτη (Mg₂SiO₄) και το φαυαλίτη (Fe₂SiO₄). Έχουν υψηλό σημείο τήξεως που εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε Mg – Fe (εικ. 1.4) και κυμαίνεται από 1890 (φορστερίτη) έως 1205°C (φαυαλίτη). Ενδιαφέρον για την παραγωγή πυριμάχων παρουσιάζουν πλούσιοι σε Mg ολιβίνες (πιν. 1.6), ενώ εμπορεύσιμοι πυρίμαχοι ολιβίνες θεωρούνται συνήθως όσοι τήκονται σε θερμοκρασίες άνω των 1650°C (**Δάβη 1998, Dana 1999, Θεοδωρίκας 2002**).



Εικόνα 1.3: Η Ταξινόμηση και η ονομασία υπερβασικών πετρωμάτων κατά την IUGS (Θεοδωρίκας 2002).

Τα σημαντικότερα ποσοστά ολιβινών ευρίσκονται στους δουνίτες, οι οποίοι συνήθως περιέχουν ολιβίνη, πυρόξενο χρωμίτη, μαγνητίτη κ.α. Οι περισσότεροι δουνίτες που περιέχουν εκμεταλλεύσιμο ολιβίνη εμφανίζονται σε Ιαπωνία, Η.Π.Α., Νορβηγία, Σουηδία, Ζιμπάμπουε, Νέα Ζηλανδία, Καναδά, Ιταλία, Ελλάδα, Ισπανία, Ινδία και Βραζιλία.



Εικόνα 1.4: Καταστατικό διάγραμμα του συστήματος φαυαλίτη (Fe_2SiO_4) /φορστερίτη (Mg_2SiO_4) (ατμοσφαιρική πίεση) (Dana 1999).

Σημαντικά κοιτάσματα σερπεντινωμένου ολιβίνη υπάρχουν στην Αυστρία, τη Σκωτία την Ισπανία και την Ιταλία. Οι ολιβίνες εξαλλοιώνονται κατά κύριο λόγο προς σερπεντίνη και σε μικρότερη ένταση σε βρουσίτη, τάλκη και οξείδια του σιδήρου.

Πίνακας 1.6: Χημική σύσταση (% κ.β.) πυρίμαχων ολιβινιτών από διάφορα κοιτάσματα (Lefond 1983).

	1	2	3	4	5	6
MgO	47,5	44,5	49,0	47,7	46,4	46,9
SiO ₂	40,4	29,5	42,6	40,8	42,5	40,8
Fe ₂ O ₃	9,0	7,6	6,0	8,0	8,0	9,4
Λοιπά	2,5	0,7	1,8	2,4	2,4	3,2
A.Π	0,8	0,6	0,5	0,5	0,6	-

1. St. Anne de Monts, Quebec, Καναδάς.

2. Leoben, Αυστρία.

3. Anaheim, Νορβηγία.

4. Norda, Νορβηγία.

5. Burnsville, Η.Π.Α.

6. Hamilton, Η.Π.Α.

Οι σερπεντινίτες αποτελούνται κατά κύριο λόγο από ορυκτά της ομάδας του σερπεντίνη, και σε μικρότερα ποσοστά μπορεί να περιέχουν ολιβίνες, πυρόξενους αμφίβλους κ.λπ. Τα ορυκτά της ομάδας του σερπεντίνη είναι ο αντιγορίτης, ο χρυσοτίλης και ο λιζαρδίτης τα οποία έχουν τον ίδιο χημικό τύπο $Mg_3[(OH)_4/Si_2O_5]$, ενώ παρουσιάζουν μικροδιαφορές στην κρυσταλλική τους δομή. Σχηματίζονται μέσω υδροθερμικής εξαλλοίωσης υπερβασικών πετρωμάτων, τα οποία όπως αναφέρθηκε, έχουν ως κύριο συστατικό τους ολιβίνες.

Υπό μορφή αμιάντου ο χρυσοτίλης χρησιμοποιείται κυρίως ως μονωτικό υλικό υψηλών θερμοκρασιών, ειδικών προϊόντων από τσιμέντο κ.α. Μεγάλα οικονομικά εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα υπάρχουν στον Καναδά, Ροδεσία κ.α.

1.3.1 Ελληνικοί Περιδοτίτες

Στην Ελλάδα σημαντικές συγκεντρώσεις πετρωμάτων πλούσιων σε ολιβίνες εμφανίζονται στις περιοχές Βούρινου Κοζάνης, Περιβολιού Πίνδου, Βάβδου Χαλκιδικής, δυτικής Όρθρου, Αταλάντης. Οι Ελληνικοί ολιβινίτες εμφανίζουν μεγάλη σκληρότητα και συνοχή, με χρώμα ανοικτό ελαιοπράσινο με εξαίρεση τον ολιβινίτη της Όρθρου ο οποίος είναι τεφρομέλανος. Στους ολιβινίτες του Βούρινου έχει παρατηρηθεί ολιβίνης έως και άνω του 70%, πικοτίτης ή χρωμίτης ενώ σε μικρότερα ποσοστά αντιγορίτης, ασβεστίτης και τάλκης. Μια τυπική χημική σύσταση Ελληνικών ολιβινών της περιοχής του Βούρινου αλλά και άλλων περιοχών της χώρας δίνεται στον πίνακα 1.7. (Μαρίνος

και Μαράτου 1957, Μαρίνος και Μαστραντώνη 1960, Κασιώτης 2008). Η παραγωγή του ολιβινίτη, στην Ελλάδα για το 2012 έφτασε τους 20.285 τον., με το μεγαλύτερο ποσοστό του να εξάγεται (www.ypeka.gr).

Πίνακας 1.7: Χημική σύσταση (% κ.β.) Ελληνικών ολιβινιτών (Μαρίνος και Μαστραντώνη 1960).

	1	2	3	4	5	6
MgO	44,75	45,70	47,60	46,13	40,00	44,52
SiO ₂	44,94	36,40	43,00	38,09	43,50	43,90
Al ₂ O ₃	0,07	2,00	0,10	0,84	2,30	ι
Fe ₂ O ₃	1,90	3,70	1,35	1,61	1,90	2,91
FeO	7,00	4,10	7,25	6,74	7,46	7,60
MnO	0,08	-	-	0,10	0,09	0,10
CaO	0,10	-	0,30	0,85	2,60	0,00
Na ₂ O	0,06	-	-	0,26	0,30	0,45
K ₂ O	0,01	-	-	0,45	0,40	0,40
TiO ₂	0,00	-	-	0,00	0,07	0,20
P ₂ O ₅	0,02	-	-	0,10	0,02	0,05
NiO	0,35	-	-	0,32	0,26	0,29
Cr ₂ O ₃	0,05	-	-	0,85	0,25	0,01
H ₂ O-	0,00	-	-	0,33	0,10	0,00
H ₂ O+ CO ₂	0,45	7,00	0,20	3,55	1,44	0,72
SO ₃	-	-	1,00	-	-	-
Σύνολο	99,78	98,90	99,80	100,22	100,69	100,15

ι= ίχνη

1- Ολιβινίτης Πίνδου, Περιβόλι.

4- Ολιβινίτης Βάβδου Χαλκιδικής, Αγκίδα.

2- Ολιβινίτης Βούρινου Μακεδονίας, Βοϊδόλλακος.

5- Ολιβινίτης Δ. Όρθρου, Άγγελαις.

3- Ολιβινίτης Βούρινου Μακεδονίας, Χρώμιο.

6- Ολιβινίτης Αταλάντης, Μεγ. Πλάτανος.

Οι περιδοτίτες σε κατάσταση προηγμένης σερπεντινίωσης, αφθονούν σε όλη την Ελλάδα. Στο μικροσκόπιο διακρίνονται, συνήθως εντός της σερπεντινικής μάζας του πετρώματος υπολείμματα του αρχικού ολιβίνη ή πυροξένου, εκ των οποίων προέκυψε ο σερπεντίνης. Μια τυπική χημική σύσταση των Ελληνικών σερπεντινωμένων περιδοτιτών, που έχουν προκύψει από την εξαλλοίωση ολιβινιτών, σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας δίνεται στον πίνακα 1.8. Στην Ελλάδα είναι συχνοί στα κοιτάσματα λευκόλιθων κυρίως

αλλά και σε περιοχές με συγκεντρώσεις βασικών και υπερβασικών πυριγενών πετρωμάτων.

Πίνακας 1.8: Χημική σύσταση (% κ.β.) Ελληνικών σερπεντινωμένων περιδοτιτών (Μαρίνος και Μαστραντώνη 1960).

	1	2	3	4	5
MgO	31,10	40,30	36,80	37,10	32,10
SiO ₂	40,75	41,95	40,80	40,00	42,20
TiO ₂	0,05	0,07	0,20	-	-
Al ₂ O ₃	1,00	3,80	2,25	2,36	1,40
Fe ₂ O ₃	8,25	2,15	3,35	2,90	3,04
FeO	5,55	4,65	2,50	4,32	3,17
MnO	0,09	0,08	0,15	0,08	0,10
CaO	3,10	0,30	2,70	-	1,35
K ₂ O	0,10	0,10	ι	0,54	0,63
Na ₂ O	0,20	0,30	ι	0,62	0,25
P ₂ O ₅	0,04	0,01	ι	-	-
H ₂ O-	1,25	0,80	0,80	0,13	0,15
H ₂ O+	8,79	5,75	10,50	11,75	14,37
Σύνολο	100,33	100,27	100,35	100,10	99,37

ι= ίχνη

1- Λαμία, χωριό Σταυρός. Περιδοτίτης σερπεντινωμένος.

2- Αγγεΐαι, δυτική Όρθρυς. Περιδοτίτης μερικώς σερπεντινωμένος.

3- Βούρινου Μακεδονίας. Περιδοτίτης σερπεντινωμένος,

4-5- Σουφλί Θράκης. Περιδοτίτης σερπεντινωμένος

Δείγματα σερπεντινίτη και ολιβινίτη από την περιοχή Βούρινο του Ν. Κοζάνης χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα εργασία.

1.4. Μαγνησίτης

Ο μαγνησίτης ή λευκόλιθος (MgCO₃) είναι ένα ορυκτό που απαντάται σε πολλούς γεωλογικούς σχηματισμούς σε μερικούς από τους οποίους συμμετέχει σε υψηλές αναλογίες σχηματίζοντας ενδιαφέρουσες οικονομικά συγκεντρώσεις. Ο μαγνησίτης εμφανίζεται σε δύο μορφές που διαφέρουν μεταξύ τους ως προς την υφή:

α) τον “κρυσταλλικό” μαγνησίτη και β) το στιφρό (κρυπτο-κρυσταλλικό) μαγνησίτη. Ο κρυσταλλικός μαγνησίτης αποτελείται από κόκκους οι οποίοι είναι μακροσκοπικά διακριτοί και μπορεί να περιέχει, σε μικρές ποσότητες, δολομίτη, γραφίτη, σιδηροπυρίτη, χλωρίτη κ.α. υπό μορφή προσμίξεων που βρίσκονται κυρίως μεταξύ των κόκκων του μαγνησίτη και δευτερευόντως ως εγκλείσματα των τελευταίων. Οι κρυσταλλικοί μαγνησίτες περιέχουν συνήθως μικρή ποσότητα Fe, όχι μόνο υπό μορφή σιδηροπυρίτη αλλά υπό μορφή μικτών κρυστάλλων $MgCO_3 - FeCO_3$. Ο μαγνησίτης αυτού του τύπου έχει σχηματισθεί μετασωματικά από πετρώματα όπως ο δολομίτης.

Ο κρυσταλλικός μαγνησίτης εμφανίζεται σε ιζηματογενή και μεταμορφωμένα πετρώματα. Τις περισσότερες φορές τα κοιτάσματα αυτού του τύπου συνδέονται με δολομιτικά πετρώματα. Αποτελούν εμφανίσεις πολύ διαδεδομένες σ' όλο τον κόσμο. Τα περισσότερα κοιτάσματα είναι μέσα σε πετρώματα Παλαιozoικής ηλικίας (π.χ. Αυστρία) και Πρωτεροζωικά (Πρώην Σοβιετική Ένωση). Τα μεγαλύτερα από αυτά είναι στην Αυστρία, πρώην Σοβιετική Ένωση, Κορέα, Βραζιλία, Καναδά, Νεπάλ, όλα κοντά ή μέσα σε δολομίτες (**Lefond 1983, Κατερινόπουλος και Σταματάκης 1995**).

Τα γεωλογικά περιβάλλοντα και οι συνθήκες που οδήγησαν στη γένεση του ποικίλουν. Έτσι μπορούμε να έχουμε σχηματισμό μαγνησίτη σε περιβάλλον κλειστών θαλασσών, λιμναίων λεκανών σε υπερβασικά ή/και δολομιτικά υπόβαθρα, φλέβες μαγνησίτη σε σερπεντινίτες με οπάλιο χαλκηδόνιο και χαλαζία, στην άλω μεταμόρφωσης σερπεντινιτών με παραγένεση μαγνησίτη - τάλκη - χλωρίτη, ή μετασωματικό μαγνησίτη σε ασβεστόλιθο και δολομίτη.

Τα περισσότερο ενδιαφέροντα από οικονομική άποψη κοιτάσματα μαγνησίτη είναι αυτά του κρυπτοκρυσταλλικού μαγνησίτη. Η αξία του μαγνησίτη αυτού οφείλεται στο ότι περιέχει ελάχιστο σίδηρο. Εμφανίσεις μαγνησίτη αυτού του τύπου υπάρχουν σε πολλά μέρη του κόσμου αλλά λίγες είναι εκμεταλλεύσιμες λόγω του μικρού μεγέθους των κοιτασμάτων. Εκτός από μεγάλη καθαρότητα ο μαγνησίτης αυτού του τύπου χαρακτηρίζεται και από εξαιρετικά μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών, καθώς και από μεγάλο πορώδες που μπορεί να κυμαίνεται από 5 - 25%. Εμφανίζεται με μορφή φλεβών από μερικά εκατοστά έως και 2 μέτρα, με μορφή πλέγματος φλεβιδίων (stockwork) ή με μορφή κονδύλων μεγάλης καθαρότητας. Συναντάται σε ζώνες υπερβασικών πετρωμάτων μέσα σε σερπεντινίτες. Τη γένεση του μαγνησίτη αυτού ακολουθεί σχηματισμός δολομίτη, χαλαζία, χαλκηδόνιου, και ασβεστίτη που εμφανίζονται στις παρειές των φλεβών. Τα περισσότερα από τα κρυπτοκρυσταλλικά αποθέματα μαγνησίτη απαντώνται σε σερπεντινιωμένα υπερβασικά πετρώματα. Μαγνησίτες του είδους αυτού βρίσκονται σε ρωγμές, ρήγματα, διατμητικές ζώνες, και δομές stockwork στην Αυστρία, Ιταλία, Τσεχία και Σλοβακία, με δολομίτη ασβεστίτη και αραγωνίτη. Η Ελλάδα έχει επίσης μεγάλα αποθέματα κρυπτοκρυσταλλικού μαγνησίτη.

Η παρουσία πολλών προσμίξεων στο μαγνησίτη καθιστά συνήθως δύσκολη την κατεργασία του και επηρεάζει αρνητικά την πυριμαχικότητα του υλικού. Ιδιαίτερα επιβλαβείς είναι οι προσμίξεις CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 και Al_2O_3 όταν αυτές βρίσκονται σε μεγάλο ποσοστό.

Το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής του μαγνησίτη χρησιμοποιείται στη βιομηχανία παραγωγής πυριμάχων. Το κύριο συστατικό των πυριμάχων αυτών είναι το MgO (περίκλαστο), που παρουσιάζει υψηλό σημείο τήξεως και επιδεικνύει μεγάλη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, στην προσβολή από οξείδια του σιδήρου, αλκάλια και ασβεστούχες σκωρίες. Για πρώτης ποιότητας πυρίμαχα το ποσοστό σε MgO κυμαίνεται από 96-99% και $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,2\%$, ενώ για δεύτερης ποιότητας πυρίμαχα το ποσοστό σε MgO να είναι τουλάχιστον 95% ενώ το $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 1,0\%$. Ο μαγνησίτης μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για κεραμικά, λιπάσματα, σε διάφορες μεταλλουργικές φαρμακευτικές και χημικές χρήσεις κ.α. (Chatsidimitriadis and Kelepertsis 1983, Κοντόπουλος 1983, Kuzvart 1984, Sand 2006).

1.4.1 Ελληνικοί Μαγνησίτες

Στην Ελλάδα τα κυριότερα κοιτάσματα μαγνησίτη βρίσκονται στην Εύβοια και στη Χαλκιδική. Η Μυτιλήνη επίσης παρουσιάζει κοιτασματολογικό ενδιαφέρον ενώ μικρότερη σημασία, αναφορικά με το μαγνησίτη, παρουσιάζουν οι περιοχές Ερμιόνης, Κοζάνης, Γρεβενών και Αταλάντης. Τα Ελληνικά κοιτάσματα μαγνησίτη είναι φλεβικού τύπου και απαντούν σχεδόν αποκλειστικά στα υπερβασικά μέλη των οφιολιθικών συμπλεγμάτων. Οι βλαπτικές προσμίξεις στον ελληνικό μαγνησίτη, εκφραζόμενες σε οξείδια των ασβεστίου, πυριτίου, σιδήρου, αλουμινίου και βορίου, βρίσκονται σε πολύ χαμηλά ποσοστά γεγονός που τον καθιστά κατάλληλο για την παραγωγή πυριμάχων.

Ο μαγνησίτης της Β. Εύβοιας είναι κρυπτοκρυσταλλικός, λευκός και συχνά ονομάζεται άμορφος ή συμπαγής. Οι συγκεντρώσεις του μαγνησίτη φιλοξενούνται μέσα σε περιδοτίτες – σερπεντινίτες, αποσαθρωμένους, εξαλλοιωμένους ή καλά διατηρημένους ενώ συνήθως έχει ως σύνδρομα σερπεντίνη, χαλαζία, σепιόλιθο δολομίτη κ.α. (Gartzos 1986, Καρανίκα και Φραγκίσκος 1996).

Οι συγκεντρώσεις του μαγνησίτη εμφανίζονται υπό μορφή:

- Φλεβών.
- Διασταυρουμένων φλεβών.
- Ακανόνιστων έως φακοειδών σωρών διαφόρων διαστάσεων.
- Επιγενετικών κονδύλων μέσα σε υπερβασικά κορήματα (Μαρίνος και Μαστραντώνης 1960, Gartzos 1986).

Οι αποθέσεις αυτές περιορίζονται σε μικρά βάθη (μέγιστο βάθος είναι περίπου 200m) και στην πλειοψηφία τους εκτείνονται σε μία ζώνη παράλληλα στην επιφάνεια. Οι εμφανίσεις μαγνησίτη στη Β. Εύβοια συγκεντρώνονται σε δύο ευρείες περιοχές. Η πρώτη τοποθετείται μεταξύ των χωριών Λίμνης, Τρούπι, Πήλιο και Μαντούδι. Η δεύτερη περιοχή τοποθετείται μεταξύ των χωριών Κερασιά, Βασιλικά, Λουτρό και Μουρτιάς. Ο μαγνησίτης της περιοχής αυτής χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα χαμηλές περιεκτικότητες προσμίξεων οξειδίων σιδήρου, ασβεστίου και πυριτίου γεγονός που τον καθιστά κατάλληλο για την παραγωγή πυριμάχων.

Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις των πετρωμάτων που φιλοξενούν το μαγνησίτη στη Β. Εύβοια δίνονται στο πίνακα 1.9, οι διαφορές στις περιεκτικότητες τους σε CaO, SiO₂ και MgO αποδίδονται κυρίως στις διαφορετικές περιεκτικότητες των πετρωμάτων σε ορθοπυρόξενο/κλινοπυρόξενο, ολιβίνη.

Πίνακας 1.9: Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις (% κ.β.) μαγνησίτη Β. Εύβοιας (Λαμπροπούλου 2003).

	1	2
MgO	45,56	46,78
SiO ₂	0,25	0,10
TiO ₂	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	0,03	0,02
Fe ₂ O ₃ (tot)	0,02	0,34
MnO	0,005	0,045
CaO	3,36	0,64
Na ₂ O	0,00	0,00
K ₂ O	0,01	0,05
P ₂ O ₅	0,00	0,00
Cr ₂ O ₃	0,01	0,00
NiO	0,00	0,00
CO ₂	50,75	52,03
Σύνολο	100,00	100,00

Τα βασικά πυρίμαχα υλικά τα παραγόμενα από ελληνικούς λευκόλιθους, έχουν καθιερωθεί στη διεθνή αγορά λόγω του χαμηλού ποσοστού επιβλαβών προσμίξεων. Ανεξάρτητα από τις δευτερεύουσες εφαρμογές που έχουν τα προϊόντα του ελληνικού μαγνησίτη, η παραγωγή των πυριμάχων υλικών στηρίχτηκε στη δίπυρο μαγνησία, ένα προϊόν με κύριο ορυκτολογικό συστατικό το περίκλαστο που παράγονταν στο Μαντούδι Ευβοίας. Μέχρι τη δεκαετία το 1980 η Ελλάδα ήταν πρώτη σε εξαγωγές μαγνησίτη και

προϊόντων μαγνησίτη στον κόσμο, ενώ στη συνέχεια οι εξαγωγές μειώθηκαν σημαντικά. Έτσι η παραγωγή ακατέργαστου μαγνησίτη (2012) ανήλθε σε 351.000 τον. (<http://www.ypeka.gr>).

Η εταιρία Ελληνικοί Λευκόλιθοι Α.Ε. ανακοίνωσε το 2010 (**Newman 2010**) ότι έχει αρχίσει την επανεπεξεργασία παλαιών αποθεμάτων με την εγκατάσταση μιας νέας δευτερεύουσας γραμμής επεξεργασίας για την παραγωγή καυστικής μαγνησίας, για προϊόντα που προορίζονται κυρίως για εφαρμογές χαμηλού κόστους (π.χ. γεωργικές εφαρμογές). Μαγνησίτης από το Μαντούδι της Εύβοιας χρησιμοποιήθηκε για τις ανάγκες της εργασίας.

1.5. Ιπτάμενη Τέφρα

Οι λιγνιτικές τέφρες είναι στερεά κατάλοιπα τα οποία παράγονται από την καύση των λιγνιτών στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς και διακρίνονται στην ιπτάμενη και στην υγρή τέφρα ή τέφρα δαπέδου.

Η ιπτάμενη τέφρα (Ι.Τ.) είναι ένα λεπτόκοκκο, χαλαρό υλικό το οποίο παράγεται από την καύση κονιοποιημένου καυσίμου στις εστίες καύσης και κατακρατείται στους αποκονιωτές των απαερίων των μονάδων καύσης. Η (Ι.Τ.) προέρχεται από τα ανόργανα συστατικά και τις οργανικές ενώσεις του λιγνιτικού καυσίμου. Τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας (Ι.Τ.) αποτελούνται από:

- ορυκτά,
- άμορφες φάσεις,
- νεοσχηματισθείσες κρυσταλλικές φάσεις,
- άκαυστο λιγνίτη (**Κωστάκης 1996**).

Η υγρή τέφρα (Υ.Τ.) ή τέφρα δαπέδου αποτελείται από χονδρόκοκκα ορυκτά που συνοδεύουν το λιγνιτικό καύσιμο, τετηγμένες φάσεις (σκουριά) που σχηματίζονται κατά την καύση, καθώς επίσης και από κόκκους λιγνίτη που δεν κάηκαν. Η (Υ.Τ.) κατακρημνίζεται στη σχάρα της εστίας καύσης του λέβητα.

Οι ιπτάμενες τέφρες ανάλογα με τη σύσταση τους έχουν ιδιότητες από τις οποίες εξαρτώνται τόσο οι δυνατότητες αξιοποίησής τους, όσο και αλληλεπιδράσεις με περιβαλλοντικούς παράγοντες. Η ορυκτολογική και χημική σύσταση των λιγνιτικών τεφρών, εξαρτάται από τη σύσταση και τα χαρακτηριστικά του καυσίμου. Πολλές φορές όμως ιπτάμενες τέφρες που παράγονται από το ίδιο καύσιμο και έχουν παρόμοια χημική σύσταση, δύναται να έχουν διαφορετική ορυκτολογική σύσταση. Αυτό συμβαίνει επειδή η χρησιμοποιούμενη τεχνολογία καύσης μπορεί να είναι διαφορετική. Από τη διαδικασία καύσης που χρησιμοποιείται εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό το ποσοστό του κρυσταλλικού υλικού σε σχέση με το υαλώδες. Σύμφωνα με το **ASTM**

C618 οι ιπτάμενες τέφρες γενικά, υποδιαιρούνται όσον αφορά τις υδραυλικές τους ιδιότητες σε τρεις κατηγορίες:

- Κατηγορία F: Με ποζολανικές ιδιότητες.
- Κατηγορία C: Εκτός των ποζολανικών ιδιοτήτων οι Ι.Τ. της κατηγορίας αυτής παρουσιάζουν και υδραυλικές ιδιότητες.
- Κατηγορία N: οι οποίες περιλαμβάνουν ακατέργαστες ποζολάνες με τουλάχιστον 70% SiO₂, Al₂O₃ και Fe₂O₃ (www.flyash.gr).

Επιπλέον μια άλλη διαφοροποίηση των ιπτάμενων τεφρών σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο **EN197-1** διαχωρίζει τις τέφρες σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- Στις πυριτικές τέφρες (V), οι οποίες περιέχουν λιγότερο από 10% CaO.
- Στις ασβεστολιθικές τέφρες (W), η οποίες περιέχουν 10 - 35% CaO.

Οι κυριότερες εφαρμογές ιπτάμενης τέφρας σε παγκόσμιο επίπεδο σήμερα είναι:

- Στην παραγωγή τσιμέντου, στα τσιμεντοπροϊόντα και στο σκυρόδεμα.
- Στην κατασκευή κεραμικών, δομικών στοιχείων.
- Στην οδοποιία είτε ως υλικό βάσης είτε ως πρόσθετο υλικό στον ασφαλτοτάπητα.
- Στη μεταλλουργία για ανάκτηση μετάλλων.
- Στην εξυγίανση βιομηχανικών αποβλήτων.
- Στην αποκατάσταση εδαφών.
- Στην παραγωγή συνθετικών ζεόλιθων (**Τσικαρδάνη κ.α. 2005, Εθνικό Κέντρο Έρευνας & Τεχνολογικής Ανάπτυξης 2006**).

1.5.1. Ελληνικές Ιπτάμενες τέφρες

Η εκμετάλλευση των λιγνιτικών κοιτασμάτων στην Ελλάδα γίνεται στην ευρύτερη περιοχή της Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου (είναι το μεγαλύτερο λιγνιτικό κέντρο με την ετήσια παραγωγή να αγγίζει τους 49εκ. τόνους) και στη Μεγαλόπολη.

Στο Λιγνιτικό Κέντρο Πτολεμαΐδας - Αμυνταίου λειτουργούν σήμερα τέσσερα λιγνιτωρυχεία: Το Ορυχείο Νοτίου Πεδίου, το Ορυχείο Καρδιάς, το Ορυχείο Κυρίου Πεδίου και το Ορυχείο Αμυνταίου (συμπεριλαμβανομένου και του ορυχείου στη Φλώρινα). Επίσης στο Λιγνιτικό Κέντρο ανήκουν το Εργοστάσιο Λιγνιτοπλίνθων και ο ατμοηλεκτρικός σταθμός ΛΗΠΤΟΛ. Ο λιγνίτης που εξορύσσεται στο ΛΚΠ-Α τροφοδοτεί τις 18 ατμοηλεκτρικές μονάδες συνολικής εγκατεστημένης ισχύς 4.438MW.

Η Ι.Τ. που παράγεται ετησίως, από την καύση του λιγνίτη, αγγίζει τα 10 εκ. τόνους περίπου (7,6 εκ. περιοχή Πτολεμαΐδας και 2,4 εκ, περιοχή Μεγαλόπολης). Στους παρακάτω πίνακες περιλαμβάνονται δείγματα, με τη χημική (πιν. 1.10) και ορυκτολογική (πιν. 1.11) σύσταση, από όλους τους ΑΗΣ της περιοχής Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου. Οι Ι.Τ. των ΑΗΣ Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου χαρακτηρίζονται, σύμφωνα με το πρότυπο

EN197-1, ως ασβεστολιθικές τέφρες, ενώ η Ι.Τ. του ΑΗΣ Μελίτης – Αχλάδας ως πυριτική τέφρα.

Πίνακας 1.10: Χημική σύσταση (εύρος % κ.β.) 25 εβδομαδιαίων δειγμάτων των ΑΗΣ Αγ. Δημητρίου Καρδιάς, Πτολεμαΐδας ΛΙΠΤΟΛ, Αμυνταίου και 7 ημερήσιων από των ΑΗΣ Μελίτης - Αχλάδας (**Kostakis 2009**).

	Αγ. Δημήτριος	Καρδιά	Πτολεμαΐδα μονάδα Ι	ΛΙΠΤΟΛ	Αμύνταιο	Μελίτη- Αχλάδα
Α.Δ.	5	4	7	7	2	7
SiO ₂	27,06–29,72	25,35–30,59	27,38–35,30	22,98–38,27	42,50–41,85	47,27–47,86
Al ₂ O ₃	10,00–12,05	9,22–11,72	11,09–13,51	10,22–14,45	13,53–14,30	30,29–30,76
Fe ₂ O ₃	4,98–5,42	6,00–6,35	5,15–5,88	5,68–6,82	7,15–7,33	7,33–7,55
CaO	37,78–40,30	35,54–41,00	29,10–36,66	24,07–41,84	21,97–22,67	3,93–4,17
MgO	4,05–4,74	4,24–4,76	2,85–3,37	4,51–6,00	3,58–3,63	2,42–2,49
Na ₂ O	0,42–0,53	0,35–0,46	0,42–0,62	0,26–0,50	1,11–1,20	0,98–1,43
K ₂ O	0,96–1,17	0,92–1,04	1,04–1,49	0,98–1,42	1,67–1,72	1,57–1,66
TiO ₂	0,47–0,52	0,47–0,57	0,62–0,77	0,48–0,68	0,73–0,77	1,05–1,16
MnO	–	–	–	–	–	0,13
SO ₃	3,55–5,04	3,72–4,63	4,52–6,92	4,92–7,82	4,22–4,89	1,83–1,86
P ₂ O ₅	0,23–0,27	0,25	0,19–0,20	0,27–0,32	0,20	0,10
A	0,90–1,58	1,19–1,58	1,52–2,09	1,05–1,28	0,92–0,93	δ.α.
Α.Π..	3,38–4,69	4,39–6,12	4,62–6,17	3,01–4,30	2,08–2,28	δ.α.

Α.Δ: αριθμός δειγμάτων δ.α: δεν αναλύθηκαν

A: Άνθρακας Α.Π: απώλεια πύρωσης

Παρατηρούμε ότι η Ι.Τ. της Μελίτης - Αχλάδας, έχει μια εντελώς διαφορετική σύσταση (πιν. 1.10) από τις υπόλοιπες τέφρες, εμφανίζει χαμηλά ποσοστά σε CaO (<4,2%), υψηλά ποσοστά σε Al₂O₃ (~30%) και SiO₂ (~47,5%). Οι υπόλοιπες Ι.Τ. της περιοχής δεν ξεπερνούν σε Al₂O₃ το 15%, ενώ και το SiO₂ κυμαίνεται από ~23 (Ι.Τ. ΛΙΠΤΟΛ) έως ~42% (Ι.Τ. Αμυνταίου). Παρουσιάζουν όμως πολύ υψηλά ποσοστά σε CaO από 22% (Ι.Τ. Αμυνταίου) έως και 41% (Ι.Τ. Καρδιάς).

Η διαφορετικότητα της συγκεκριμένης τέφρας φαίνεται και από την ορυκτολογική σύσταση η οποία δίδεται στο πίνακα 1.11. Η Ι.Τ. της Μελίτης - Αχλάδας είναι πλούσια σε: μουλλίτη (Al_{4,5}Si_{1,5}O_{9,75}), αστρίους [(Ca,Na)(Al₁₋₂Si₂₋₃O₈)], χαλαζία (SiO₂), ερκυνίτη (FeAl₂O₄), αιματίτη (Fe₂O₃), μαγνητίτη (Fe₃O₄) και περιέχει επίσης πολύ υψηλά ποσοστά άμορφων φάσεων (**Kostakis 2009**).

Πίνακας 1.11: Ορυκτολογική σύσταση (μέσος όρος και τυπική απόκλιση) 54 ημερήσιων δειγμάτων των ΑΗΣ Αγ. Δημητρίου Καρδιάς, Πτολεμαΐδας (μονάδες I, II και IV) ΛΙΠΤΟΛ, Αμυνταίου και Μελίτης-Αχλάδας (**Kostakis 2009**).

	Αγ. Δημήτριος	Καρδιά	Πτολεμαΐδα 3 μονάδες	ΛΙΠΤΟΛ	Αμύνταιο	Μελίτη- Αχλάδα
Α.Δ.	7	7	19	7	7	7
Ανυδρίτης	4,8 ±0,7	6,5 ±0,3	8,3 ±1,7	7,4 ± 2,9	6,4 ± 0,5	–
Άσβεστος	12,8 ±1,7	12,9 ±0,5	7,6 ±2,0	6,2 ± 2,8	6,9 ± 1,2	–
Περίκλαστο	2,1 ±0,2	2,3 ±0,2	1,1 ±0,1	1,8 ± 0,5	1,1 ± 0,1	–
Αιματίτης	0,9 ±0,3	0,9 ±0,1	1,0 ±0,1	1,3 ± 0,2	1,9 ± 0,3	0,5 ±0,1
Γκελενίτης	8,8 ±1,0	6,8 ±0,6	4,9 ±1,3	2,5 ± 1,2	8,4 ± 0,6	–
Μαγνητίτης	–	–	–	–	–	1,1 ±0,2
Ερκυνίτης	–	–	–	–	–	2,6 ±0,3
Ca ₂ SiO ₄	4,3 ±0,4	5,2 ±0,7	2,1 ±0,6	2,2 ± 2,0	3,2 ± 0,8	–
Μπραουνμυλ- λερίτης	6,4 ±1,0	11,1 ±0,6	4,4 ±0,7	4,2 ± 1,8	3,5 ± 0,8	–
Μαγιενίτης/ Μερβινίτης	1,4 ±0,7	1,8 ±0,3	0,9 ±0,2	1,6 ± 0,2	1,1 ± 0,5	–
Μουλλίτης	–	–	–	–	–	8,5 ±0,4
Ασβεστίτης	3,1 ±1,0	3,4 ±0,8	6,8 ±3,3	4,5 ± 1,2	1,4 ± 0,6	–
Χαλαζία	5,6 ±0,5	3,7 ±0,3	6,9 ±0,7	11,8 ± 3,2	5,5 ± 0,9	5,8 ±0,6
Άστριοι	12,7 ±2,7	6,8 ±0,9	8,9 ±2,6	10,7 ± 3,8	13,9 ± 1,7	5,5 ±0,8
Μοσχοβίτης						
/Ιλλίτης	2,9 ±0,5	1,2 ±0,6	3,1 ±0,7	2,9 ± 1,5	–	–
Πυρόξενοι	–	–	–	–	4,8 ± 0,9	–
Άμορφα	34,0 ±6,5	37,5 ±1,4	43,9 ±3,9	44,2 ±7,5	41,2 ± 0,9	74,8 ±1,5

Α.Δ: αριθμός δειγμάτων

Η δημιουργία του αιματίτη και του μαγνητίτη, στην Ι.Τ. της Μελίτης – Αχλάδας, οφείλεται κυρίως στην οξείδωση του σιδηροπυρίτη. Δεδομένου ότι ο λιγνίτης της λεκάνης της Φλώρινας από όπου προέρχεται το καύσιμο του ΑΗΣ Μελίτης – Αχλάδας περιέχει υψηλό ποσοστό χαλαζία, καολινίτη, καθώς και μετα-αλουμινίτη [Al₂[(OH)₄/SO₄]*5H₂O], σιδηροπυρίτη και σιδηρίτη (**Papanicolaou et al. 2004**), έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία του μουλλίτη και του ερκυνίτη στην Ι.Τ.

Η διαφορετικότητα στη σύσταση (χημική και ορυκτολογική) της Ι.Τ. της Μελίτης – Αχλάδας και κυρίως τα υψηλά ποσοστά σε Al₂O₃ και SiO₂ πιθανόν την καθιστούν κατάλληλη ως πρόσθετο σε αργιλομαγνησιοπυριτικές πρώτες ύλες, οι οποίες μετά την έψηση να είναι κατάλληλες για υλικά σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών. Για το λόγο

αυτό η Ι.Τ. της Μελίτης – Αχλάδας είναι η μόνη, από τις ελληνικές ιπτάμενες τέφρες, η οποία θα είχε προοπτικές να αξιοποιηθεί ως πρόσθετο σε υλικά που προορίζονται για τέτοιου είδους υλικά.

2. Πυρίμαχα

Τα πυρίμαχα υλικά αποτελούν ένα μέρος του φάσματος των κεραμικών υλικών. Ως κεραμικό υλικό εννοούμε σήμερα κάθε ανόργανο μη μεταλλικό υλικό, που έχει υποστεί θερμική κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες είτε κατά το στάδιο της επεξεργασίας του είτε κατά το στάδιο της εφαρμογής του (American Ceramic Society, www.ceramics.org). Σύμφωνα με αυτό τον ορισμό, τα κεραμικά υλικά καλύπτουν ένα ευρύτατο φάσμα χημικών και ορυκτολογικών συστάσεων με αποτέλεσμα να εμφανίζουν πολυποίκιλες μηχανικές, ηλεκτρικές, ηλεκτρονικές, μαγνητικές οπτικές και άλλες ιδιότητες βρίσκοντας ένα πλήθος εφαρμογών (Kingery et al. 1976).

Ως πυρίμαχα ορίζονται συνήθως τα μη μεταλλικά υλικά με υψηλό σημείο τήξεως, κατάλληλα για την κατασκευή ή την επένδυση καμίνων που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες, ή για τη μόνωση και προστασία υλικών από υψηλές θερμοκρασίες.

Πέρα από τη βασική ιδιότητα των πυριμάχων, που είναι η φυσική και χημική σταθερότητα σε ψηλές θερμοκρασίες, ανάλογα με τη συγκεκριμένη εφαρμογή, τα πυρίμαχα πρέπει, κατά περίπτωση, να έχουν και άλλες ιδιότητες, όπως:

- αντοχή στη χημική διάβρωση από στερεά, τήγματα και ατμούς με τα όποια έρχονται σε επαφή,
- αντοχή στη μηχανική διάβρωση,
- αντοχή σε απότομες εναλλαγές θερμοκρασίας,
- ικανότητα να φέρουν φορτίο εν θερμώ και αντοχή σε εκτριβή (Κοντόπουλος 1983, Φτίκος 1997, Taikabutsu 1998, Callister 2008).

Σύμφωνα με το Japanese Industrial Standard (JIS) R 2001-1985, ως πυρίμαχα υλικά χαρακτηρίζονται μορφοποιημένες μάζες (π.χ. πυρότουβλα) οι οποίες είναι ανθεκτικές σε υψηλές θερμοκρασίες ($> 1500^{\circ}\text{C}$), καθώς και μη διαμορφωμένα υλικά (όπως οι πυρίμαχες άμμοι και τα πυροχώματα), για θερμοκρασία λειτουργίας $>800^{\circ}\text{C}$. Τα πυρίμαχα προσφέρονται στη βιομηχανία σε διάφορες μορφές όπως:

Πυρίμαχοι πλίνθοι (πυρότουβλα), μορφοποιημένοι σε συγκεκριμένα σχήματα. Είναι η πιο συνηθισμένη εμπορική μορφή των βιομηχανικών πυριμάχων. Παράγονται σε μια ποικιλία σχημάτων και διαστάσεων.

Πυρίμαχα κονιάματα Χρησιμοποιούν για τη σύνδεση των πυρότουβλων κατά το χτίσιμο της επένδυσης και για επιδιορθώσεις, κλείσιμο οπών κ.α.

Πυρίμαχα μονολιθικών επενδύσεων. Διακρίνονται σε πλαστικά πυρίμαχα (plastic refractories), υλικά ramming (ramming materials), χυτευόμενα πυρίμαχα (castables), μίγματα εκτοξεύσεως (gunning mixes) και χονδρόκοκκα υλικά (granular materials).

Διάφορα πυρίμαχα σχήματα. Πρόκειται περί προϊόντων μεγάλης ποικιλίας απλών ή πολύπλοκων σχημάτων από πυρίμαχα υλικά τα οποία διατίθενται για ειδικές χρήσεις όπως πώματα (stoppers) κάδους απόχυσης, σε εγκαταστάσεις συνεχούς χύτευσης π.χ. τροφοδότες (feeders), χιτώνια (sleeves) κ.α. (**Κοντόπουλος 1983**).

Μια επιπλέον διάκριση γίνεται ανάλογα με τη χρήση για την οποία προορίζονται σε:

Θερμομονωτικά τα οποία είναι αργιλοπυριτικά πυρίμαχα που περιέχουν και άλλα υλικά, όπως δολομίτης, περλίτης, βερμικουλίτης πυριτικές ίνες κλπ για να αυξηθεί το πορώδες τους και με αυτό τον τρόπο να μειωθεί η θερμική τους αγωγιμότητα.

Ειδικά πυρίμαχα, τα οποία προορίζονται για ειδικές χρήσεις υπάρχουν πυρίμαχα τούβλα που περιέχουν οξειδίο ή πυριτικό άλας του ζirkονίου (ZrO_2), καρβίδιο του πυριτίου, άνθρακα, μουλλίτη, σιλλιμανίτη, γραφίτη, χρωμίτη, χρωμιομαγνησίτη, δολομίτη, αλουμίνα, βωξίτη, βηρύλλιο κ.α.

Κεραμομέταλλα (cerments) ονομάζονται ειδικά πυρίμαχα, που προκύπτουν από την ανάμειξη πυρίμαχων υλικών (οξειδία, καρβίδια, νιτρώδεις, βαριούχες, πυριτικές ενώσεις) αφ' ενός, και μετάλλων (βολφράμιο, χρώμιο, τιτάνιο, μολυβδαίνιο, σίδηρος) αφ' ετέρου. (**Κατερινόπουλος και Σταματάκης 1995**). Η τυπική σύσταση ορισμένων πυρίμαχων αναγράφεται στο πίνακα 2.1.

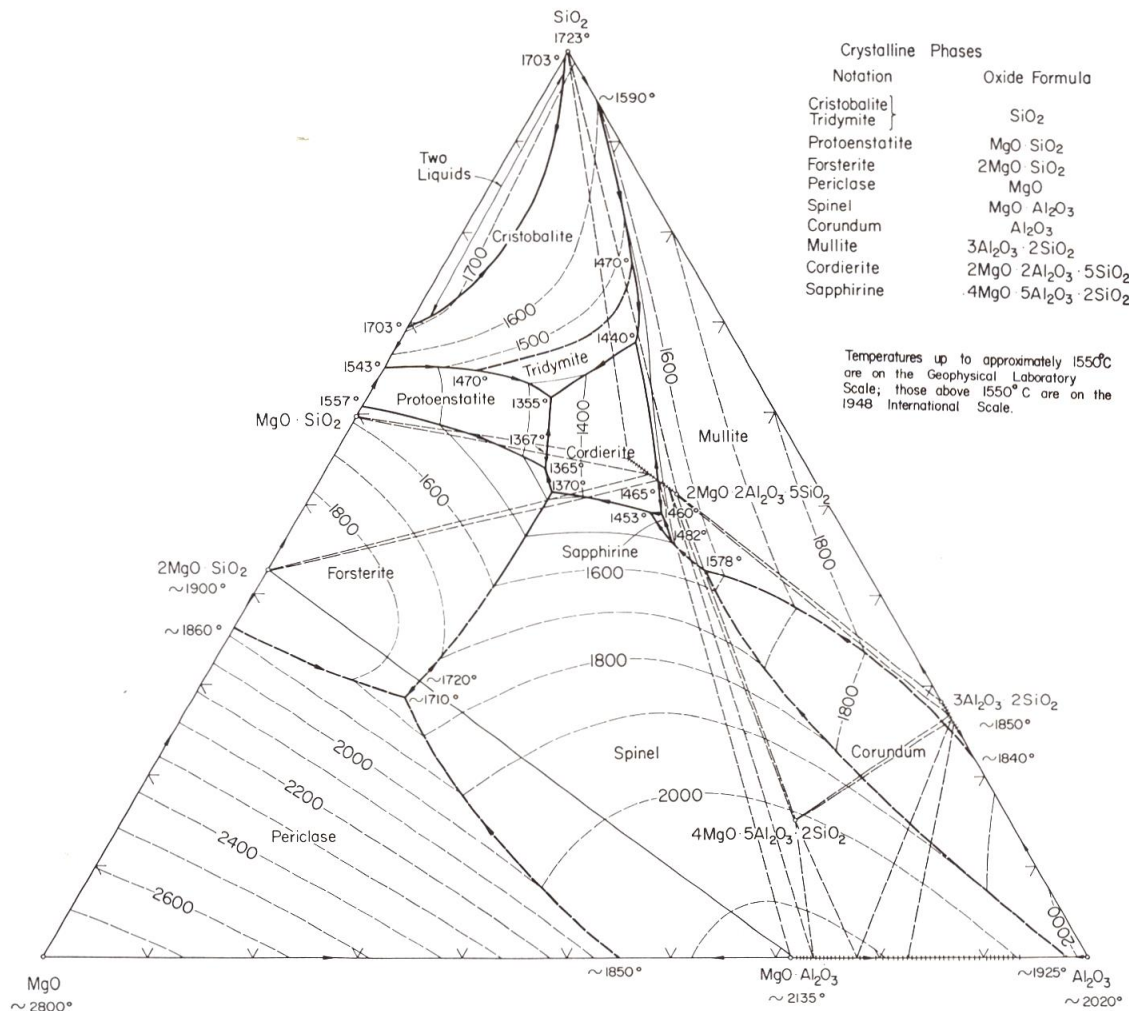
Πίνακας 2.1: Τυπικές συστάσεις πυριμάχων (**Κοντόπουλος 1983**).

Τύπος	Σύσταση (% κ.β.)							Φαινόμενο Πορώδες
	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Cr_2O_3	Fe_2O_3	CaO	TiO_2	(%)
Χρωμικά	30,0	5,3	19,0	30,5	13,5	0,7	-	22
Χρωμομα- γνησιακά	19,0	6,0	40,0	22,0	11,0	1,2	-	25
Μαγνησιο- χρωμικά	9,0	5,0	73,0	8,2	2,0	2,2	-	21
Μαγνησιακά	1,0	3,0	90,0	0,3	3,0	2,5	-	22
Πισσοδεμένα Δολομιτικά	0,3	0,4	40,0	0,3	0,3	56,0	-	20
Φορστεριτικά	1,0	33,3	54,5	0,7	9,1	1,0	-	23
Πυριτικά	0,2	96,3	0,6	-	-	2,2	-	25
Πυρίμαχης Αργίλου	25-40	50-70	0-1	-	0-1	0-1	1-2	10-25
Αργιλοπυριτικά	50-90	10-45	0-1	-	0-1	0-1	1-4	18-25

Οι ιδιότητες που χαρακτηρίζουν ένα πυρίμαχο υλικό ως υψηλής ποιότητας και άμεσα εφαρμόσιμο εξαρτώνται πάντα από την εκάστοτε εφαρμογή, δεδομένου ότι οι συνθήκες

στις οποίες εκτίθενται τα πυρίμαχα ποικίλλουν αρκετά από εφαρμογή σε εφαρμογή (**Κοντόπουλος 1983, Taikabutsu 1998**). Πρέπει δηλαδή να επιλέγεται κάθε φορά ένα πυρίμαχο υλικό με τις καταλληλότερες ιδιότητες για τη συγκεκριμένη εφαρμογή, ανάλογα πάντα με τις συνθήκες στις οποίες πρόκειται να εκτεθεί.

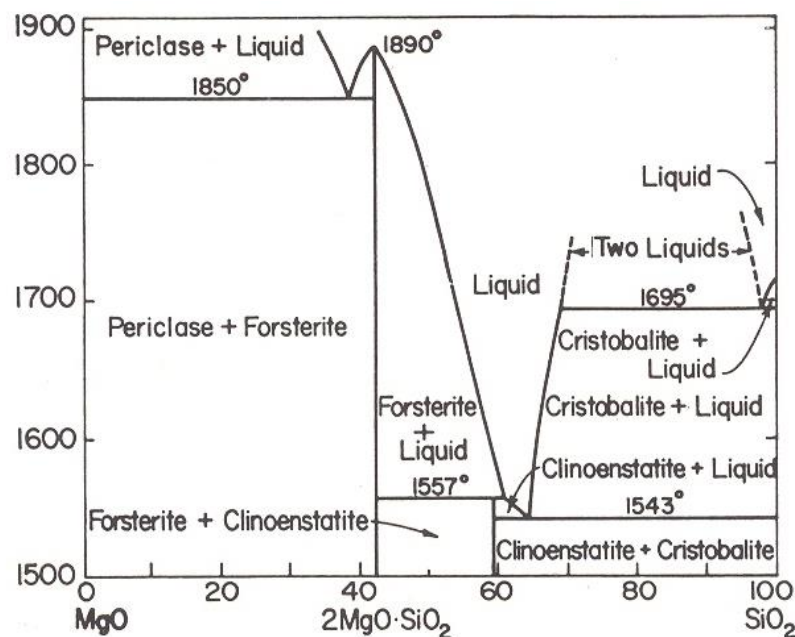
Τα πυρίμαχα στην πλειονηφία τους είναι πολυφασικά υλικά, επομένως δεν έχουν ένα συγκεκριμένο σημείο τήξεως. Γι' αυτό χαρακτηρίζονται με την περιοχή μαλακύνσεως, που μετράται συγκριτικά ως προς μία σειρά πρότυπων κώνων [(σειρά κώνων Seger, SK, κατά τα Γερμανικά, και σειρά PCE (Pyrometric Cone Equivalent) κατά τα Αμερικάνικα πρότυπα)] (**Κοντόπουλος 1983**) ή με τη βοήθεια του θερμαινόμενου μικροσκοπίου οριζόντιου άξονα. Από την άποψη της χημικής σύστασης, τα πυρίμαχα (refractories) που χρησιμοποιούνται στις διάφορες βιομηχανίες κατατάσσονται σε: **όξινα** (acid), **ουδέτερα** (neutral) και **βασικά** (basic).



Εικόνα 2.1: Τριαδικό σύστημα MgO - Al₂O₃ - SiO₂, (E. F. Osborn and Arnulf Muan, Revised and redrawn "Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems," Plate 3, Published by the American Ceramic Society and the Edward Orton, Jr., Ceramic Foundation, 1960, in: **Levin et al. 1964**).

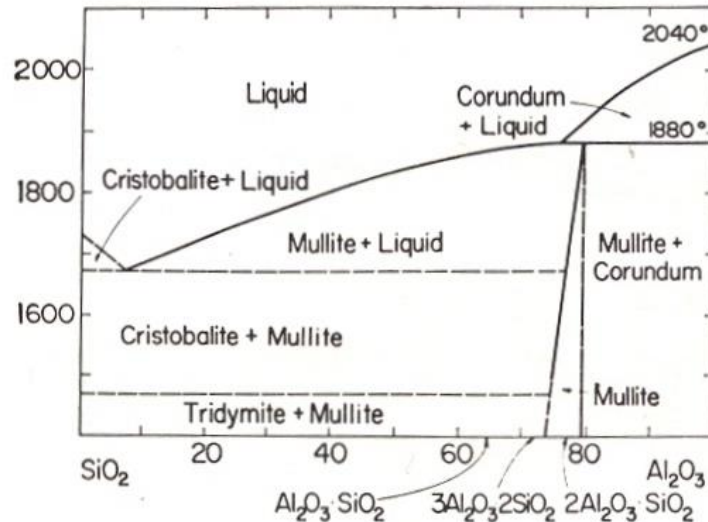
Βασικός παράγοντας στον οποίο οφείλεται η διαφοροποίηση των παραπάνω τριών κατηγοριών των πυριμάχων είναι η περιεκτικότητά τους σε MgO - Al_2O_3 - SiO_2 . Όπως φαίνεται στην εικ. 2.1 που παρουσιάζει το τριαδικό σύστημα MgO - Al_2O_3 - SiO_2 , τα σημεία τήξεως του MgO , Al_2O_3 και SiO_2 , είναι $\sim 2800^\circ\text{C}$, $\sim 2020^\circ\text{C}$ και 1723°C .

Στο δυαδικό σύστημα MgO - SiO_2 , (εικ. 2.2) σχηματίζονται δύο ενδιάμεσες φάσεις ο φορστερίτης (Mg_2SiO_4) με σημείο τήξης $\sim 1900^\circ\text{C}$ και ο ενστατίτης (MgSiO_3) με σημείο τήξης τους $\sim 1560^\circ\text{C}$. Στο δυαδικό σύστημα Al_2O_3 - SiO_2 (εικ. 2.3) σχηματίζεται ως ενδιάμεση φάση μουλλίτης ($\text{Al}_2[\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x}]\text{O}_{10-x}$ (μεικτοί κρύσταλλοι). Στο δυαδικό σύστημα MgO - Al_2O_3 (εικ. 2.4), σχηματίζεται ως ενδιάμεση φάση σπινέλιος (MgAl_2O_4) με σημείο τήξης $\sim 2135^\circ\text{C}$.

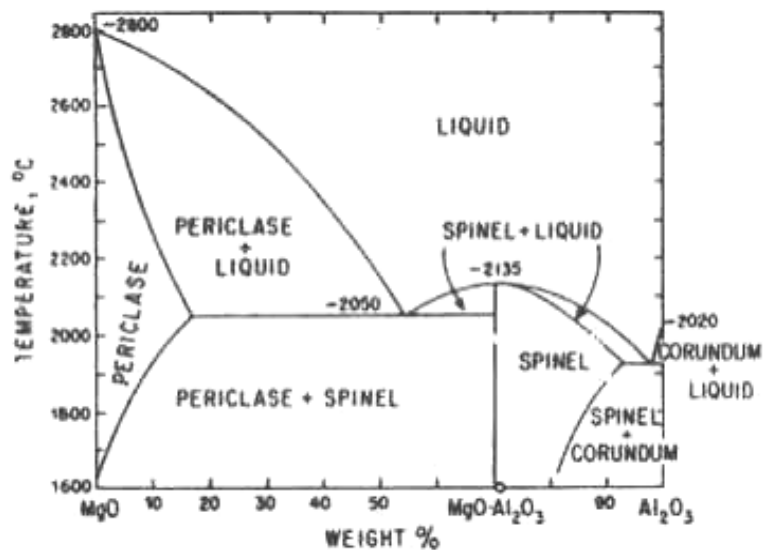


Εικόνα 2.2: Δυαδικό σύστημα MgO - SiO_2 , (N. L. Bowen and Olaf Andersen, Am. J. Sci. [4], 37, 488 (1914); Modified by J.W. Grieg, ibid. [5] 13, 133 - 54 (1927) in: **Levin et al. 1964**).

Τα ευτηκτικά σημεία που φαίνονται στο διάγραμμα της εικ. 2.1 είναι το υψηλότερο στους $\sim 1710^\circ\text{C}$ (στη πλουσιότερη σε MgO πλευρά του τριγωνικού διαγράμματος) και τα χαμηλότερα στη φτωχότερη σε MgO πλευρά, διάφορα σημεία από $\sim 1460^\circ\text{C}$ έως $\sim 1355^\circ\text{C}$. Τα διαγράμματα αφορούν συνθέσεις που μπορεί να περιέχουν το πολύ τα τρία οξείδια MgO , Al_2O_3 , SiO_2 . Η παρουσία και άλλων χημικών στοιχείων, όπως ο σίδηρος το τιτάνιο το κάλιο και άλλα, που είναι δυνατόν να εμπεριέχονται σε φυσικές πρώτες ύλες από τις οποίες παράγονται τα πυρίμαχα υλικά του αναφερομένου φάσματος μπορούν να επηρεάσουν την πυριμαχικότητα των τελευταίων.



Εικόνα 2.3: Δυναμικό σύστημα Al_2O_3 - SiO_2 , J. W. Welch, Nature, 186 [4724] 546 (1960); also Trans. Intern. Ceram. Congr., 7th London, 1960, 1961, pp. 197-206. See also: G. Tromel, K.-H. Obst, K. Konopicky, H. Bauer, and I. Patzak, Ber. deut. keram. Ges., 34 [12] 401 (1957); E. C. Shears and W. Archibald, Iron & Steel, 27 [26] 61 (1954); N. L. Bowen and J. W. Greig, J. Am. Ceram. Soc, 7 [4] 242 (1924) in: **Levin et al. 1964**).



Εικόνα 2.4: Δυναμικό σύστημα MgO - Al_2O_3 (www.modlab.lv).

2.1. Όξινα πυρίμαχα

Τα όξινα πυρίμαχα είναι η πρώτη κατηγορία πυριμάχων που προκύπτει από τη κατάταξη τους, βάση της χημικής σύστασης και περιλαμβάνουν τα πυριτικά και τα αργιλοπυριτικά.

A) Τα πυριτικά (silica 93-97% SiO_2 και 0,5-3% Al_2O_3). Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν υψηλή αντοχή υπό φορτίο στις ψηλές θερμοκρασίες και χρησιμοποιούνται συχνά στις τοξωτές στέγες των κλιβάνων παρασκευής χάλυβα και υάλου. Η παρουσία ακόμη και χαμηλών συγκεντρώσεων Al_2O_3 στα πυρίμαχα αυτά έχει δυσμενή επίπτωση στην απόδοση τους και πρέπει να κρατείται στο ελάχιστο, μεταξύ 0,2 και 1,0%. Τα πυρίμαχα αυτά υλικά, είναι επίσης ανθεκτικά σε όξινη σκωρία (σκουριά με αυξημένα ποσοστά SiO_2) προσβάλλονται όμως σε μεγάλο βαθμό από βασικές σκωρίες (μεγάλο ποσοστό CaO ή/και MgO) (**Callister 2008**).

Από τα κυριότερα ορυκτολογικά συστατικά των πυριτικών πυριμάχων είναι, ο χαλαζίας, ο τριδυμίτης και ο χριστοβαλίτης. Ο χαλαζίας στους 870°C , μετασχηματίζεται σε τριδυμίτη ο οποίος είναι σταθερός έως τους 1470°C , όπου και μετασχηματίζεται σε χριστοβαλίτη ο οποίος στους 1713°C (εικ. 2.3), τήκεται (**Schulle 1990**). Το πορώδες των χαλαζιτικών πετρωμάτων μετά την έψηση τους για την παραγωγή των πυριμάχων κυμαίνεται από περίπου 3% έως 14%. Οι διαφορές επίσης στην πυκνότητα των διαφόρων φάσεων του SiO_2 (χαλαζίας $\sim 2,65\text{g/cm}^3$, χριστοβαλίτης $\sim 2,32\text{g/cm}^3$ και τριδυμίτης $\sim 2,27\text{g/cm}^3$) θεωρείται επιζήμια για τα πυρίμαχα (**Baugmart et al. 1984**). Χημική σύσταση και τυπικές ιδιότητες διαφόρων πυριμάχων τούβλων παρατίθενται στον πίνακα 2.2. Όπως φαίνεται στον πίνακα 2.2 τα πυριτικά πυρίμαχα τούβλα μπορούν να φτάσουν μια πυριμαχικότητα έως 33SK (1730°C) και πυριμαχικότητα υπό φορτίο έως 1650°C , ενώ παρουσιάζουν χαμηλή θερμική διαστολή. Η αντοχή σε θλίψη κυμαίνεται από 35 έως 40MPa και πυκνότητα τους δεν είναι ιδιαίτερα υψηλή $\sim 2,32\text{g/cm}^3$.

Πίνακας 2.2: Χημική σύσταση και ιδιότητες πυριτικών πυριμάχων τούβλων (**Taikabutsu 1998**).

Πυριμαχικότητα (SK)	33	32	32	33	33
Φαινόμενο πορώδες (%)	21,0	20,0	21,0	19,0	20,0
Πυκνότητα (g/cm^3)	2,33	2,32	2,32	2,32	2,32
Αντοχή σε θλίψη εν ψυχρώ (MPa)	40	40	35	40	40
Πυριμαχικότητα υπό φορτίο ($^\circ\text{C}$)	1620	1620	1610	1640	1650
Θερμική διαστολή στους 1000°C (%)	1,22	1,20	1,18	1,26	1,28
Χημική σύσταση					
SiO_2	95,0	94,5	94,5	96,0	96,0
Al_2O_3	0,7	1,1	1,1	0,5	0,3
Fe_2O_3	1,1	1,1	1,2	1,1	0,7

Β) Τα αργιλοπυριτικά, στα οποία ανήκουν: Τα κορουνδιακά (90-100% Al_2O_3 και 0-10% SiO_2), τα βωξιτικά (75-90% Al_2O_3 και 3-20% SiO_2), τα μουλλιτικά (65-75% Al_2O_3 και 20-30% SiO_2), τα σιλλιμανιτικά (45-65% Al_2O_3 , 30-50% SiO_2) και η πυρίμαχη άργιλος (25-45% Al_2O_3 και 40-60% SiO_2) (**Κοντόπουλος 1983**).

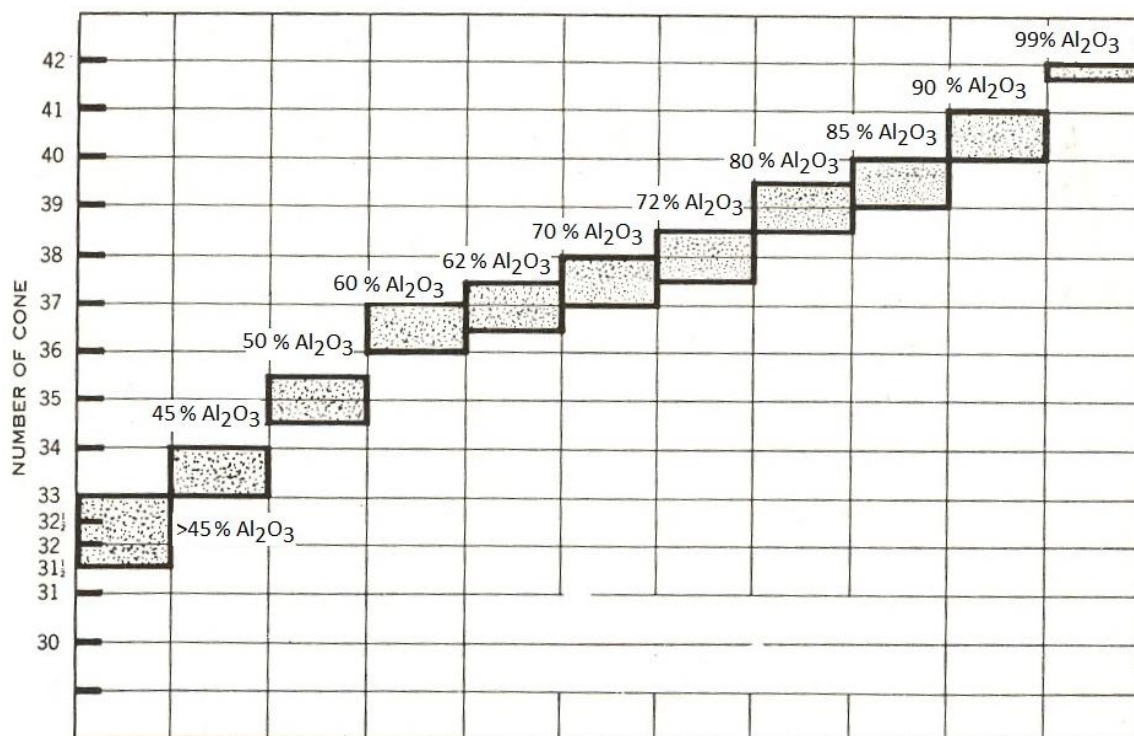
Το κύριο πλεονέκτημα των πυριμάχων αυτών είναι το χαμηλό κόστος των πρώτων υλών. Ορισμένα από αυτά όπως π.χ. η πυρίμαχη άργιλος, ο βωξίτης, ο ανδαλουσίτης, ο κυανίτης και ο σιλλιμανίτης απαντώνται στη φύση. Από αυτά τα τρία τελευταία αναμειγνυόμενα με πυριτία (SiO_2) και με έψηση στους 1250 - 1500°C προκύπτουν μουλλιτικές μάζες που περιέχουν μικρές ποσότητες πυριτίας (**Φτίκος 1997**).

Ιδιότητες διαφόρων αργιλοπυριτικών μαζών σαμώτ (ή σαμότ) παραθέτονται στον πίνακα 2.3. Παρατηρούμε ένα μεγάλο εύρος τόσο στη πυριμαχικότητα 15 SK (1425°C) έως 36 SK (1805°C) όσο και στο πορώδες από 1,9 έως 24,0%, ενώ η πυκνότητα κυμαίνεται από 1,92 έως 2,65g/cm³.

Πίνακας 2.3: Ιδιότητες διαφόρων αργιλοπυριτικών μαζών σαμώτ (**Taikabutsu 1998**).

Προέλευση		Φουκουόκα	Γκιφού	Ναγκασάκι	N. Κορέα	Η.Π.Α.
Χημική σύσταση (κ.β %)	A.Π.	2,90	-	-	0,09	0,12
	SiO_2	53,48	66 >	47,36	53,02	49,52
	Al_2O_3	37,41	30 <	36,81	43,10	47,52
	Fe_2O_3	2,14	2,5>	2,09	1,79	0,93
	TiO_2	2,12	1,0>	0,24	0,33	2,08
	CaO	0,32	-	0,66	0,35	0,08
	MgO	0,26	-	12,16	0,31	0,09
	K_2O	0,92	3,0>	0,16	0,43	0,13
	Na_2O	0,27	0,3>	0,28	0,28	0,09
Πυριμαχικότητα (SK)		33-	32	15	35 ⁺	36
Πυκνότητα (g/cm ³)		2,05	2,15<	1,92	2,51	2,65
Φαινόμενο πορώδες (%)		20,1	2>	24,0	1,9	2,9
Ορυκτολογική Σύσταση		Μουλλίτης Χριστοβα- λίτης Χαλαζίας	Χαλαζίας Μουλλίτης Χριστοβα- λίτης	Μουλλίτης Κορδιερίτης	Μουλλίτης Χριστοβα- λίτης	Μουλλίτης Χριστοβα- λίτης Χαλαζίας

Τα αργιλοπυριτικά είναι τα πιο διαδεδομένα πυρότουβλα στην πράξη, και καλύπτουν μία ευρύτατη περιοχή συστάσεων και ιδιοτήτων. Η πυριμαχικότητα τους, όπως εκφράζεται με το PCE, ανεβαίνει όσο αυξάνεται ή περιεκτικότητα σε Al_2O_3 (εικ. 2.5).



Εικόνα 2.5: Άνοδος της πυριμαχικότητας αργιλοπυριτικών και αργίλικών πυρότουβλων συναρτήσει της περιεκτικότητας σε Al_2O_3 (Κοντόπουλος 1983).

Στον πίνακα 2.4 παρουσιάζονται σημαντικές ιδιότητες αργιλοπυριτικών κεραμικών, που χρησιμοποιούνται ως φίλτρα καθαρισμού τήγματος μετάλλων, ενώ στον πίνακα 2.5 παραδείγματα πυριμάχων που χρησιμοποιούνται σε επενδύσεις κλιβάνων.

Πίνακας 2.4: Ιδιότητες υλικών της εταιρίας Induc ceramic (www.induc ceramic.com).

Υλικό	Al_2O_3 (%)	Σχήμα καναλιών	Μέγεθος Πόρων (μm)	Συντελ. θερμικής διαστολής (* $10^{-6}/\text{C}$)	Θερμ. Μαλάκυνσης ($^{\circ}\text{C}$)	Αντοχή σε θλίψη (MPa)
Κορδιερίτης	37	Κυκλικό/ τετρα- γωνικό	2~3	≤ 1.8	1390	≥ 12
Μουλλίτης	46		2~3	≤ 4.0	1550	≥ 15
Κορούνδιο - μουλλίτης	70		2~3	≤ 5.5	1700	≥ 15

Όπως φαίνεται στον πίνακα 2.5 τα πυρίμαχα, που χρησιμοποιούνται στις επενδύσεις κλιβάνων, έχουν χημική σύσταση που κυμαίνεται, για το SiO_2 από 4,1 έως 36,0% και για το Al_2O_3 από 53,5 έως 95,3%. Μπορούν να φτάσουν μια πυριμαχικότητα έως 40SK ($\sim 1900^{\circ}\text{C}$) και πυριμαχικότητα υπό φορτίο έως 1740°C , ενώ παρουσιάζουν χαμηλή θερμική διαστολή.

Πίνακας 2.5: Παραδείγματα πυριμάχων για επενδύσεις κλιβάνων (**Taikabutsu 1998**).

Πυρίμαχο	Τήγμα μουλλίτη	Πυρωμένη Αλούμινα	Αλούμινα	Κορδιερίτης	Μουλλίτης
Πυριμαχικότητα (SK)	40	Max. 1750°C	40+	-	38
Πυκνότητα (g/cm ³)	2,66	1,57	2,99	2,85	2,38
Φαινόμενο πορώδες (%)	16,1	51,4	19,5	28,9	19,6
Αντοχή σε θλίψη εν ψυχρώ (MPa)	93	23	64	39	58
Τελική συρρίκνωση (%)	1700°C -0,05	1700°C -0,3	1700°C -0.1	1350°C -0.1	1500°C 0
Θερμική διαστολή (%)	0,52	0,58	0,68	0,30	0,52
Πυριμαχικότητα υπό φορτίο 0.2 MPa, °C	> 1740	> 1700	>1700	-	1675
Χημική σύσταση					
Al ₂ O ₃	78,5	86,8	95,3	53,5	69,8
SiO ₂	21,3	12,5	4,1	36,0	27,7
Εφαρμογές	Κλίβανος	Κλίβανος	Κλίβανος	Διάφορα Εξαρτήματα	Κλίβανος

Στα αργιλοπυριτικά πυρίμαχα περιλαμβάνεται και η πυρίμαχη άργιλος. Η πυρίμαχη άργιλος είναι ένα μέλος μιας σειράς αργιλοπυριτικών συστάσεων, με κύρια συστατικά το SiO₂ και το Al₂O₃. Χημική σύσταση και τυπικές ιδιότητες τούβλων πυρίμαχης άργιλου καθώς και διάφορες εφαρμογές αυτών παρουσιάζονται στον πίνακα 2.6. Όπως φαίνεται στον πιν. 2.6 η περιεκτικότητα τους σε SiO₂ κυμαίνεται συνήθως από 52 έως 69% και σε Al₂O₃ από 32 έως 46%, ενώ η πυριμαχικότητα τους φτάνει έως 34SK (1755°C), η πυριμαχικότητα υπό φορτίο έως 1420°C και η αντοχή σε θλίψη κυμαίνεται από 14,7 έως 44,1MPa.

Ανάμεσα στα κυριότερα ορυκτολογικά συστατικά των αργιλοπυριτικών πυριμάχων είναι ο μουλλίτης, ο κορδιερίτης, ο σιλλιμανίτης και το κορούνδιο, των οποίων οι ιδιότητες είναι καθοριστικές για τις αντίστοιχες κεραμικές μάζες.

Πίνακας 2.6: Χημική σύσταση και τυπικές ιδιότητες τούβλων πυρίμαχης αργίλου και εφαρμογές τους (**Taikabutsu 1998**).

Χαρακτηριστικά		Αντίσταση στη μαλάκυνση	Αντίσταση σε αναγωγική Ατμόσφαιρα	Διάφορα πυρίμαχα τούβλα στη βιομηχανία τσιμέντου			Αντοχή στη τριβή	Spalling
Πεδία εφαρμογών		Επενδύσεις κλιβάνων	Κλίβανοι Αιθάλης	Εργοστάσια τσιμέντου (προθερμαντήρες)			Κλίβανοι αποτέφρωσης	Τροφοδότες - Χιτώνια
Πυριμαχικότητα	(<SK)	34<	34<	34<	34<	32<	32<	30<
Πυκνότητα	(g/cm ³)	2,20-2,25	2,15-2,25	2,05-2,15	2,15-2,25	2,00-2,10	2,00-2,15	1,90-2,05
Φαινόμενο πορώδες	(%)	17,0-20,0	15,0-17,0	20,0-23,0	15,0-17,0	20,0-23,0	16,0-20,0	22,0-26,0
Αντοχή σε θλίψη	(MPa)	44,1<	39,2<	29,4<	39,2<	24,5<	29,4<	14,7<
Πυριμαχικότητα υπό φορτίο	(°C)	1420<	1420<	1410<	1420<	1370<	1360<	-
Θερμική διαστολή	1000°C (%)	0,4-0,6	0,5-0,6	0,5-0,6	0,5-0,6	0,5-0,6	0,5-0,6	0,5-0,6
Μεταβολή διαστάσεων κατά την αναθέρμανση	(%)	±0,2 1400°C	±0,2 1400°C	±0,2 1400°C	±0,2 1400°C	±0,2 1350°C	±0,2 1350°C	±0,3 1350°C
Χημική σύσταση								
SiO ₂	(κ.β.%)	-	52-56	50-55	56-60	60-64	60-64	65-69
Al ₂ O ₃		40-45	40-44	40-44	40-44	32-36	32-36	27-31
Fe ₂ O ₃		-	0,9-1,4	1,5-2,5	1,5-2,5	1,5-2,5	1,5-2,0	1,5-2,5

1) μουλλιτικές μάζες

Ο μουλλίτης (mullite) έχει το γενικό χημικό τύπο $(Al_2[Al_{2+2x}Si_{2-2x}]O_{10-x})$. Στη φύση σχηματίζεται κυρίως από εγκλείσματα αργίλων σε βασालτικά πετρώματα σε υψηλές θερμοκρασίες. Έχει βρεθεί σε φυσική κατάσταση στο νησί Mull της Σκωτίας, από όπου προέρχεται και το όνομά του, αλλά συνήθως παράγεται με τεχνητό τρόπο από την ένωση αργιλοπυριτικών ενώσεων (Κοντόπουλος 1983, Κωστάκης 2005, Santana et al. 2014).

Η χημική σύσταση του μουλλίτη κυμαίνεται μεταξύ $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ και $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$, δεδομένου ότι σχηματίζεται μια πλήρης σειρά μεικτών κρυστάλλων μεταξύ των δύο χημικών τύπων. Πέραν τούτων στη κρυσταλλική δομή του μουλλίτη δύναται η ενδόμηση Fe^{3+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , ενώ ιόντα με μεγαλύτερη ακτίνα, όπως Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} και Fe^{2+} , συνεπάγονται την καταστροφή της κρυσταλλικής του δομής. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας τήξεως του μουλλίτη και της βελονοειδούς μορφής των κρυστάλλων του αποτελεί ένα πολύ σημαντικό συστατικό πυρίμαχων προϊόντων. Υψηλά ποσοστά μουλλίτη συνεπάγονται, εξάλλου, υψηλές αντοχές σε υψηλές θερμοκρασίες (Schulle 1990, Gong et al. 2013). Απαντάται ως συστατικό της πορσελάνης (πολλές φορές αναφέρεται στη βιβλιογραφία με τον όρο “porcelanite”) και γενικότερα αποτελεί ένα σπουδαιότατο συστατικό διαφόρων κεραμικών και πυρίμαχων υλικών. Τέλος ο μουλλίτης εμφανίζεται και σε διάφορα παραπροϊόντα (σκωρίες, τέφρες) βιομηχανικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι σημαντικότερες ιδιότητες του μουλλίτη αναφέρονται στον πίνακα 2.7 (Φτίκος 1997).

Πίνακας 2.7: Ιδιότητες του μουλλίτη.

Θεωρητική πυκνότητα (g/cm ³)	3,16 - 3,22
Σκληρότητα (Mohs)	7,5
Σχήμα κρυστάλλων	Βελονοειδές
Θερμοκρασιακά όρια χρήσης (°C)	
στον αέρα	1800
στο κενό	1500-1700
Σημείο τήξης (°C)	1850
Σταθερότητα σε αναγωγικές συνθήκες	Μέτρια
// σε όξινες σκωρίες	Καλή
// σε οξέα	Αδιάλυτος
Τριβή σε 8,27 MN/m ² , 1100 °C (m/h)	9,8x10 ⁻⁹
Παραμόρφωση υπό φορτίο (%)	
0,172 MN/m ² στους 1850°C	2
0,345 MN/m ² στους 1450°C	0
Διαστολή (x10 ⁻⁶) 25-1500 °C	5,6
Θερμική αγωγιμότητα (W/mK) 1200°C	0,543

Καθαρός μουλλίτης παρασκευάζεται βιομηχανικά με σύντηξη αλουμίνας και άμορφης πυριτίας (silica gel). Οι κρύσταλλοι του προϊόντος που παράγεται έχουν κοκκώδες ή βελονοειδές σχήμα. Η παρουσία της υαλώδους φάσης οδηγεί αναπόφευκτα στο σχηματισμό των βελονοειδών κρυστάλλων, που είναι και η μορφή με την οποία βρίσκεται το υλικό στα σκεύη αγγειοπλαστικής. Μια μεγάλη κατηγορία υλικών στην οποία μεγάλο ρόλο έχει τόσο η πυριμαχικότητα όσο και το ποσοστό της πορώδους δομής και η σύσταση του αποτελείται σε μεγάλο βαθμό από μουλλίτη είναι τα πυρίμαχα τούβλα, οι τροφοδότες (feeders), χιτώνια (sleeves) και τα πορώδη υλικά (Torrecillas et al. 1999, She et al 2002, Schneider et al. 2008, Bai et al. 2014). Τυπικές εφαρμογές μουλλιτικών πυριμάχων στις διάφορες βιομηχανίες παρουσιάζονται στον πίνακα 2.8.

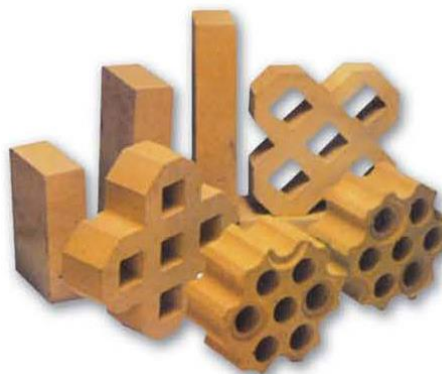
Πίνακας 2.8: Τυπικές εφαρμογές μουλλιτικών (65-75% Al_2O_3) πυριμάχων (Κοντόπουλος 1983).

Βιομηχανία	Μονάδα	Τοποθεσία
Χυτοσιδήρου	Υψικάμινος	Φρέαρ
	Αναγεννητές ΥΚ	Θάλαμος καύσεως, κ.α.
Χάλυβα	Κάδοι	Οροφή
	ΗΚΤ	Ζώνη διαβρώσεως
Υαλουργία	Tank Furnaces	Διάφορες θέσεις
Τσιμεντοβιομηχανία	Περιστρ. Κλίβανοι	Ζώνη καύσεως

Παραδείγματα πυρότουβλων μουλλιτικής – σιλλιμανιτικής σύστασης που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία χάλυβα, στις υψικαμίνους για τη χύτευση σιδήρου, στις περιστροφικές καμίνους των τσιμεντοβιομηχανιών καθώς και ως φίλτρα για τον καθαρισμό αερίων αλλά και υγρών, παρουσιάζονται στην εικόνα 2.6. ενώ στον πίνακα 2.9 περιέχονται οι βασικές ιδιότητες μουλλιτικών πυρότουβλων.

Πίνακας 2.9: Ιδιότητες μουλλιτικών πυρότουβλων πριν την πύρωση και μετά την πύρωσή τους (Taikabutsu 1998).

Ιδιότητες		άψητα			Ψημένα		
		A	B	C	A	B	C
Σύσταση (% κ.β.)	Μουλλίτης	81	81	81	81	81	81
	Πυρωμένη αλούμινα	10	5	0	10	5	0
	Πυρίμαχη άργιλος	5	10	15	5	10	15
	Ανόργανο συνδετικό	4	4	4	4	4	4
Φαινόμενο πορώδες (%)		15,3	13,1	11,7	15,8	13,1	12,2
Πυκνότητα (g/cm^3)		2,51	2,53	2,52	2,51	2,53	2,5
Αντοχή σε θλίψη εν ψυχρώ (MPa)		69	75	73	10	117	92
Θερμική διαστολή 1000°C (%)		0,49	0,48	0,48	0,52	0,51	0,50



Εικόνα 2.6: Κεραμικά τούβλα και φίλτρα μουλλιτικής - σιλλιμανιτικής σύστασης της εταιρίας Zibo Yumin Refractory Co., Ltd. (www.made-in-china.com).

Οι τροφοδότες (εικ. 2.7) είναι πυρίμαχα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές στη βιομηχανία γυαλιού και αλουμινίου. Χρησιμοποιούνται για την τροφοδοσία του τήγματος (γυαλιού ή αλουμινίου) στα καλούπια μορφοποίησης τους, ώστε να λάβει το προϊόν το τελικό του σχήμα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι οι αγωγοί μεταφοράς τηγμάτων μετάλλων σε υψηλές θερμοκρασίες, όταν τα αντικείμενα που πρόκειται να κατασκευαστούν είναι υψηλών ποιοτικών προδιαγραφών (χύτευση αλουμινίου ή ειδικού χάλυβα) (Torrecillas et al. 1999, Schneider and Komarneni 2005).

Η σύσταση των τροφοδοτών ποικίλει (πιν. 2.10) και μπορεί να περιλαμβάνει εκτός του Al_2O_3 και του SiO_2 , και οξειδία άλλων μετάλλων όπως π.χ. ZrO_2 . Στον πίνακα 2.10 παρουσιάζεται η χημική σύσταση και βασικές ιδιότητες διαφόρων τροφοδοτών της εταιρίας PSR (Parkinson-Spencer Refractories Ltd).

Πίνακας 2.10: Χημική σύσταση και φυσικές ιδιότητες αναλώσιμων τροφοδοτών.

	333	333-FG	315	315-FG	311
SiO_2 (%)	15,0	15,0	13,0	10,0	8,0
Al_2O_3 (%)	73,0	73,0	68,0	71,5	91,0
ZrO_2 (%)	11,1	11,1	18,0	18,5	-
Πυκνότητα (g/cm^3)	2,82	2,62	3,11	3,00	2,63
Φαινόμενο πορώδες (%)	21	27	20	22	27

Χαρακτηριστική ιδιότητα των πορώδων κεραμικών είναι το υψηλό πορώδες που έχουν. Ως πορώδες ορίζεται ο λόγος του όγκου των πόρων προς το συνολικό όγκο. Πολλά πορώδη υλικά αποτελούνται κυρίως από μουλλίτη. Γενικά τα πορώδη υλικά έχουν πορώδες από 20 - 95% (Ishizaki et al. 1998, Zake-Tiluga et al. 2014, Jing et al. 2014).



α)

β)

Εικόνα 2.7: α) Πυρίμαχοι τροφοδότες της εταιρίας PSR.

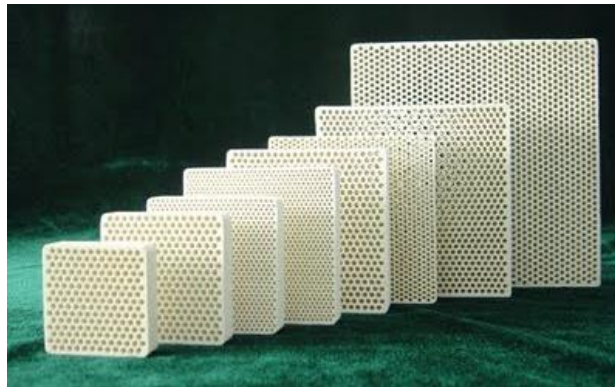
β) Πυρίμαχα χιτώνια της εταιρίας FOSECO.

Οι πόροι ταξινομούνται σε δυο κατηγορίες: οι ανοιχτοί πόροι, που συνδέονται με την εξωτερική επιφάνεια του υλικού, και οι κλειστοί πόροι, που είναι απομονωμένοι από την εξωτερική επιφάνεια. Οι διαμπερείς πόροι αποτελούν είδος ανοιχτών πόρων, οι οποίοι έχουν τουλάχιστον δυο ανοίγματα που βρίσκονται σε δυο μέρη των πορώδων υλικών. Οι κύριοι τύποι των κεραμικών φίλτρων από πλευράς πορώδους δομής είναι οι ακόλουθοι:

α) Κεραμικοί αφροί. Οι κεραμικοί αφροί (ceramic foams) είναι πορώδεις δομές με ελεγχόμενο μέγεθος πόρων και αυξημένο ανοικτό και συνεχόμενο πορώδες που φθάνει το 90% (εικ. 2.8) και κύριο πλεονέκτημα τους τη μικρή πυκνότητα. Παρασκευάζονται με χρήση πολυμερικής μήτρας συγκεκριμένου πορώδους, εμβαπτιση της σε ένα αιώρημα κεραμικής πούδρας, καύση του πολυμερούς και τέλος έψηση. Βρίσκουν εφαρμογές στη μεταλλουργία (διήθηση τηγμάτων μετάλλων και κραμάτων), στην πετροχημική βιομηχανία και την αυτοκινητοβιομηχανία (κατασκευή παγίδων αιθάλης, υποστρωμάτων για καταλύτες κ.α.).

Εικόνα 2.8: Κεραμικοί αφροί μουλλίτη – ζirkονίας (www.usinenouvelle.com).

β) Φίλτρα για διαχωρισμό σωματιδίων. Τα φίλτρα για διαχωρισμό σωματιδίων (εικ. 2.9) είναι πορώδεις δομές με πόρους πάνω από $1\mu\text{m}$ και πορώδες 40 - 50%. Παρασκευάζονται με τη μέθοδο της εξώθησης που ακολουθείται από ξήρανση και πυροσυσσωμάτωση. Βρίσκουν εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία ως παγίδες αιθάλης, ως συστήματα απομάκρυνσης σωματιδίων από θερμά αερία αλλά και για κατακράτηση σωματιδίων από υγρά απόβλητα.



Εικόνα 2.9: Φίλτρα διαχωρισμού σωματιδίων μουλλίτη (www.induc ceramic.com).

γ) Κεραμικές μεμβράνες. Οι κεραμικές μεμβράνες (εικ. 2.10) διακρίνονται σε α) συμμετρικές, αυτόνομες μεμβράνες με ομοιόμορφη δομή και μεγάλο πάχος β) ασύμμετρες μεμβράνες που στηρίζονται πάνω σε ένα πορώδες υπόστρωμα ενός ή περισσότερων στρωμάτων. Τα υλικά που συνήθως χρησιμοποιούνται για την παρασκευή κεραμικών μεμβρανών, εκτός του μουλλίτη, είναι η αλουμίνα, η ζirkονία, η τιτανία, το καρβίδιο του πυριτίου, ο κορδιερίτης, η πυριτία και οι ζεόλιθοι (Powell and Evans 1995, Harabi et al. 2014, Lu et al. 2014).



Εικόνα 2.10: Κεραμικές μεμβράνες μουλλίτη (www.filtsep.com).

Εκτός της κλασσικής μεθόδου παραγωγής μουλλίτη έχουν γίνει προσπάθειες να παραχθεί, σε πιλοτική κλίμακα, μουλλίτης, χρησιμοποιώντας Ι.Τ. πλούσια σε Al_2O_3 , (Hwang et al. 1994, Jung and Park 2001, Cao et al. 2014). Έτσι παρήχθησαν κεραμικές μάζες με υψηλή περιεκτικότητα σε μουλλίτη (έως 75%), μετά από έψηση σε ένα θερμοκρασιακό εύρος 1400 έως 1600°C, τόσο από Ι.Τ. που δεν είχε υποστεί καμία επεξεργασία, όσο και από τέφρα η οποία έχει εμπλουτιστεί με απομάκρυνση των οξειδίων του σιδήρου με μαγνητικό διαχωρισμό και με βαρυτομετρικό διαχωρισμό για την απομάκρυνση των καινόσφαιρων.

2) κορδιεριτικές μάζες

Ο κορδιερίτης (cordierite) έχει το χημικό τύπο $(\text{Mg,Fe}^{2+})_2 (\text{Al}_2\text{Si})^{[4]} [\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{18}]$ και ανήκει στο ορθορομβικό σύστημα, Cccm (66). Βάση της κρυσταλλικής του δομής αποτελούν ψευδοεξαγωνικοί δακτύλιοι $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{18}$ οι οποίοι συνδέονται με δύο οκτάεδρα $\text{Mg}^{[6]}$ και μη κανονικά τετράεδρα $(\text{Al}_2\text{Si})^{[4]}$ δημιουργώντας μια τρισδιάστατη δομή (Strunz et al. 2001). Στη φύση σχηματίζεται συνήθως ως συστατικό πετρωμάτων καθολικής μεταμόρφωσης ή μεταμόρφωσης επαφής. Έχει σκληρότητα 7-7,5 της κλίμακας Mohs και πυκνότητα 2,60 - 2,66g/cm³ (Dana 1999). Μία φάση, με τον ίδιο χημικό τύπο όπως του κορδιερίτη, ονομάζεται ινδιαλίτης (indialite) και ανήκει στο εξαγωνικό σύστημα, P6/mcc (192). Η κρυσταλλική δομή του ινδιαλίτη είναι ανάλογη με εκείνη του κορδιερίτη, με μικρές διαφορές στις θέσεις ατόμων του Al και Si (Strunz et al. 2001). Πέραν των μορφών αυτών, οι οποίες στη βιβλιογραφία μερικές φορές αναφέρονται ως κορδιερίτης β- και α-, αναφέρεται και μια τρίτη μορφή μ- κορδιερίτη (Gregory & Veasey 1973, Sampathkumar et al. 1995).

Στις διάφορες εφαρμογές χρησιμοποιείται συνήθως συνθετικός κορδιερίτης, ο οποίος παράγεται, όπως αναφέρεται, από την έψηση πλούσιων σε Al_2O_3 πρώτων υλών. Χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή κεραμικών ειδών τα οποία έχουν:

- Υψηλή αντοχή σε θλίψη, , ακόμα και κοντά στο σημείο μαλάκυνσης.
- Χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής.
- Εξαιρετική αντίσταση στους θερμικούς αιφνιδιασμούς (Kingery et al. 1976).

Ο συντελεστής θερμικής διαστολής στο συνθετικό κορδιερίτη είναι κατά μέσο όρο $1,5 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ (Sampathkumar et al, 1995), στον κορδιερίτη ο οποίος παρασκευάζεται σε βιομηχανική κλίμακα παίρνει τιμές από 2,2 έως $2,5 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ (Kumar et al. 2000, Shao et al. 2004). Κεραμικές μάζες κορδιεριτικής σύστασης στους 500°C έδωσαν συντελεστές θερμικής διαστολής 1,0- 1,5 και στους 1000 °C από 1,8 – 2,5 (Morrell 1985).

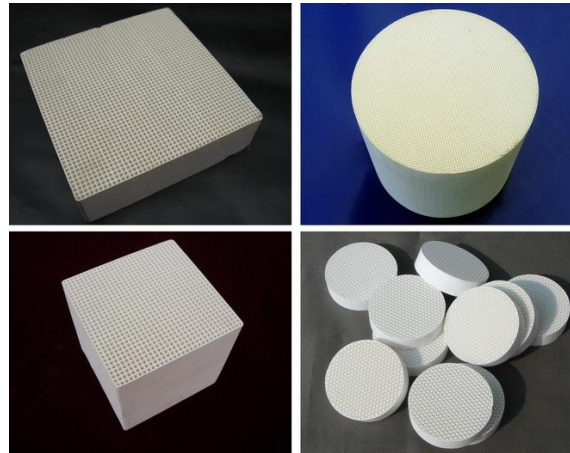
Ο σχηματισμός του κορδιερίτη σε μια κεραμική μάζα δεν επιτυγχάνεται μόνο με τη χρησιμοποίηση πρώτων υλών (καθαρά οξείδια, υδροξείδια είτε ανθρακικές ενώσεις του πυριτίου, αργιλίου και μαγνησίου), που έχουν αθροιστικά τη σύσταση του κορδιερίτη (Singer et

al. 1966), αλλά μπορεί να παρασκευαστεί και από αργιλοπυριτικές και μαγνησιοπυριτικές πρώτες ύλες (είτε καολίνης, άργιλοι, τάλκης, σεπιόλιθος, στεατίτης, είτε μαγνησιο-αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες όπως ο χλωρίτης) (**Kobayashi et al. 2000, Tulyaganov et al. 2002, Johnson et al. 2003, Bejjoui et al. 2010, Zhou et al. 2011, Velaskova et al. 2014**).

Οι ερευνητές έχουν επικεντρώσει τις προσπάθειες τους σχετικά με τον τρόπο παρασκευής των κεραμικών μαζών οι οποίες περιέχουν κορδιερίτη με άξονα την οικονομία της μεθόδου, όσο αφορά την επιλογή των πρώτων υλών, καθώς και της θερμικής κατεργασίας αυτών. Οι τρεις διαδικασίες παρασκευής που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι:

- Διαδικασία για την παρασκευή υαλοκεραμικών. Κατάλληλη ποσότητα απλών ή σύνθετων οξειδίων τήκονται σε υψηλή θερμοκρασία, κρυστώνουν απότομα σε γυαλί και μετά θραύονται σε κονία. Αφού μορφοποιηθεί η μάζα κρυσταλλώνεται σε κορδιερίτη στο θερμοκρασιακό εύρος 900 - 1000°C. Η τήξη των οξειδίων και η παραμονή του τήγματος σε υψηλή θερμοκρασία για κάποιο χρονικό διάστημα έχει ως πλεονέκτημα τη λήψη υάλου πλήρους ομοιογένειας. Ένα μειονέκτημα που παρουσιάζει η μέθοδος είναι η δυσκολία πυροσυσσωμάτωσης της προκύπτουσας υάλου. Έτσι χρησιμοποιείται μία ποικιλία ευτηκτικών (TiO_2 , ZrO_2 , BiO_3) (**Gregory and Veasey 1971, Barry et al. 1978, Li et al. 2014**) για να υποκινήσουν την κρυστάλλωση της κορδιεριτικής υάλου (πυροσυσσωμάτωση παρουσία υγρής φάσης).
- Διαδικασία υδρόλυσης μεικτών, ενεργών πρόδρομων του κορδιερίτη (Sol-Gel). Συνίσταται στην ταυτόχρονη καταβύθιση των κατάλληλων μετάλλων με τη μορφή των υδροξειδίων. Η απομάκρυνση του κρυσταλλικού νερού θα δώσει τα αρχικά μεικτά οξείδια. Διαλύματα αλκοξειδίων των αργιλίου, πυριτίου και μαγνησίου σε αλκοόλη, που θα χρησιμοποιηθούν ως πρόδρομοι του κεραμικού υλικού, υδρολύονται και σχηματίζουν gel. Το προκύπτον gel υπόκειται σε ξήρανση και στη συνέχεια σε πύρωση και η κρυστάλλωση του κεραμικού σώματος λαμβάνει χώρα στους 900 - 1400°C (**Dupon et al. 1990, Karagedov et al. 1991, Guoa et al. 2014**).
- Κλασική μέθοδος. Πραγματοποιείται η παρασκευή μιας σύνθετης κεραμικής μάζας, όπου οι πρώτες ύλες, συνήθως ορυκτά οξειδίων του πυριτίου, αργιλίου και μαγνησίου, αλλά και καθαρές κόνεις των οξειδίων αυτών, αφού λειοτριβηθούν και αναμειχθούν πολύ καλά (ώστε να επιτευχθεί όσο το δυνατό μεγαλύτερη ομοιογένεια) ψήνονται σε υψηλές θερμοκρασίες, μέσα στο θερμοκρασιακό διάστημα δημιουργίας κορδιερίτη 1350 - 1450°C με σκοπό την πυροσυσσωμάτωση των κόνεων και τη δημιουργία συμπαγούς όγκου.

Η κύρια εφαρμογή των κορδιεριτικών κεραμικών είναι η παρασκευή κυψελοειδών δομών που χρησιμοποιούνται ως υπόβαση των καταλυτικών μετατροπών των αυτοκινήτων ή ως παγίδες αιθάλης (εικ. 2.11).



Εικόνα 2.11: Κεραμικές κυψέλες κορδιεριτικής σύστασης (www.sz-wholesaler.com).

Ένας τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας αποτελείται κυρίως από τρία μέρη. Το κεντρικό κομμάτι είναι το υπόβαθρο ή φορέας του καταλύτη. Οι μορφές που μπορεί να έχει ο φορέας του καταλύτη είναι είτε έκβολα από πορώδες κεραμικό υλικό (π.χ. αλουμίνα) είτε διατάξεις ελεύθερης διόδου (επίπεδες πλάκες τοποθετημένες σε πλαίσια ή κυψελοειδείς μορφές). Τα κεραμικά υποστρώματα κυψελοειδούς μορφής κερδίζουν συνέχεια έδαφος καθώς παρουσιάζουν μεγάλη ειδική επιφάνεια και κατά συνέπεια μεγάλη επιφάνεια αντίδρασης σε σχέση με τα έκβολα ή τους μεταλλικούς μονόλιθους.

Η κατάλυση των καυσαερίων λαμβάνει χώρα πάνω σε ένα επίστρωμα του υπόβαθρου εμποτισμένο με πολύτιμα μέταλλα. Η δημιουργία της καταλυτικής επιφάνειας επιτυγχάνεται σε δύο φάσεις. Κατά την πρώτη φάση το κεραμικό υπόβαθρο εμποτίζεται με αλουμίνα με σκοπό να επιτευχθεί η πρόσφυση των πολύτιμων μετάλλων στο φορέα. Επιπρόσθετα, το πορώδες του στρώματος αυτού αυξάνει την ενεργή ειδική επιφάνεια του μονόλιθου. Στη συνέχεια γίνεται ο εμποτισμός του μονόλιθου με τα ενεργά καταλυτικά μέταλλα, όπως η πλατίνα, το ρόδιο και το παλλάδιο. Οι κυψελοειδείς αυτές δομές βρίσκουν ευρεία εφαρμογή τόσο ως υπόβαθρα καταλυτικών μετατροπέων για την κατάλυση θερμών καυσαερίων, όσο και ως κεραμικά φίλτρα για τον καθαρισμό των αερίων από αιωρούμενα σωματίδια (**Irandoost and Andersson 1988, Alves et al. 1998, Nijhuis et al. 2001, Williams 2001, Οικονομάκου 2001, Acimovic et al 2003, Tamborenea et al. 2004**).

Οι απαιτήσεις που πρέπει να ικανοποιεί το υπόβαθρο και ο φορέας του καταλυτικού στρώματος είναι:

- Αντίσταση σε θερμικούς αιφνιδιασμούς.
- Μηχανική αντοχή.
- Αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Συμβατότητα με τον καταλύτη.
- Αντίσταση στη διάβρωση και μηχανική φθορά.

- Καθορισμένο πορώδες. Για την καλή κατάλυση των καυσαερίων τα κεραμικά υπόβαθρα πρέπει να ικανοποιούν προδιαγραφές για κατάλληλο πορώδες (~30%) καθώς και συγκεκριμένη κατανομή μεγέθους πόρων (~2μm). Στην περίπτωση των κεραμικών φίλτρων υπάρχει απαίτηση για αυξημένο πορώδες (>40%) καθώς και για μεγαλύτερους πόρους (~10μm).

Η αντίσταση σε θερμικούς αιφνιδιασμούς είναι ο παράγοντας, που καθορίζει την επιλογή των υλικών για το φορέα του καταλύτη. Γενικά πρέπει να τονιστεί ότι οι ερευνητές επικεντρώνουν την προσοχή τους προς την κατεύθυνση των κεραμικών υλικών, και ειδικότερα προς τη σύσταση του κορδιερίτη, και τη μορφοποίησή τους σε κυψελοειδείς διατάξεις. Αμερικάνοι και Ιάπωνες κατασκευαστές καταλυτικών υποβάθρων έχουν παρουσιάσει πολλά λεπτότοιχα υπόβαθρα με κορδιεριτική σύσταση υψηλής αντοχής ως αποτέλεσμα της τεχνολογίας της εξώθησης (extrusion) (**Lachman and Williams 1992**). Οι κυψελοειδείς διατάξεις (εικ. 2.12) χαρακτηρίζονται από τον αριθμό των οπών ανά μονάδα επιφανείας με τα μέχρι σήμερα μελετημένα συστήματα να παρουσιάζουν 100 - 400 οπές/in², (15 - 62 οπές/cm²). Πάνω από σαράντα είδη διαφορετικής γεωμετρίας (κυλινδρικά, οβάλ ή ασύμμετρα), πυκνότητας οπών (200 - 400 οπές/in²) και πάχους τοιχωμάτων (6,5 - 10,5mm κατασκευάζονται για την ευρωπαϊκή αγορά. Επίσης ποικίλουν οι διαστάσεις τους (μήκος 50 - 165mm, διάμετρος 86 - 152mm) ανάλογα με τις εφαρμογές για τις οποίες προορίζονται.



Εικόνα 2.12: Κεραμικά προϊόντα με τη μέθοδο της εξώθησης (www.ikts.fraunhofer.de).

Όσον αφορά την τυπική διαδικασία παραγωγής, σε βιομηχανική κλίμακα, κορδιεριτικών μονόλιθων, αυτή περιγράφεται στη συνέχεια και περιλαμβάνει πέντε κύρια στάδια:

- Προπαρασκευή των πρώτων υλών.
- Εξώθηση.

- Κοπή.
- Έψηση.
- Δοκιμές ιδιοτήτων και ποιοτικός έλεγχος.

Στην Ελλάδα έχουν γίνει προσπάθειες παραγωγής κορδιερίτη με πρώτες ύλες τάλκη, πυρωμένο καολίνη, αλουμίνα αλλά και οργανικούς συνδέτες (**Οικονομάκου 2001**).

Για την παραγωγή κορδιεριτικών μαζών από ιπτάμενη τέφρα (πιν. 2.11) έχουν γίνει προσπάθειες στην Κίνα (**Shao et al. 2004, Zhang et al. 2008**), την Ινδία (**Sampathkumar et al. 1995, Kumar et al. 2000**) και την Τουρκία (**Goren et al. 2006**) όπου η ιπτάμενη τέφρα είχε χημική σύσταση παρόμοια με εκείνη (πιν. 1.10), της ιπτάμενης τέφρας της Μελίτης - Αχλάδας (Φλώρινα).

Από τις εργασίες αυτές προέκυψαν κεραμικές μάζες με συντελεστή θερμικής διαστολής $1,33$ και $2,26 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ για τους 250 και 650°C , αντίστοιχα (**Sampathkumar et al. 1995**), $2,2$ έως $3,1 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ για τους 20 έως τους 1000°C (**Kumar et al. 2000**) και $3,5 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ στους 1000°C (**Shao et al. 2004**).

Πίνακας 2.11: Χημική σύσταση (% κ.β.) Ι.Τ. (κύρια στοιχεία) που έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή κορδιερίτη (Τ: Τουρκία, Ι: Ινδία, Ch: Κίνα).

Οξείδια	Shao et al, 2004 (Ch)	Sampathkumar et al, 1995 (I)	Kumar et al, 2000 (I)	Goren et al, 2006 (T)
SiO ₂	57,30	57,00	61,37	56,49
Al ₂ O ₃	29,36	29,30	26,50	21,04
Fe ₂ O ₃	5,84	6,50	4,52	10,69
TiO ₂	1,24	0,13	1,12	0,91
CaO	3,57	3,90	1,58	1,86
MgO	0,35	1,10	0,36	4,85
K ₂ O	1,22	0,20	-	2,87

3) Ομάδα του σιλλιμανίτη

Στην ομάδα του σιλλιμανίτη ανήκουν τα ορυκτά σιλλιμανίτης, κυανίτης (δισθενής) και ανδαλουσίτης, τα οποία έχουν τον ίδιο χημικό τύπο Al_2SiO_5 , με περίπου 60% Al_2O_3 . Διαφέρουν μεταξύ τους στην κρυσταλλική τους δομή. Ο σιλλιμανίτης κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα και έχει κρυσταλλοχημικό τύπο $\text{Al}[\text{AlSiO}_5]$, ο κυανίτης στο τριγωνικό με κρυσταλλοχημικό τύπο $\text{Al}_2[\text{O/SiO}_4]$, ενώ ο ανδαλουσίτης ομοίως με τον κρυσταλλοχημικό τύπο $\text{Al}_2[\text{O/SiO}_4]$, κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα. Κατά τη θερμική κατεργασία προκύπτουν σύμφωνα με την εξίσωση $3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) \longrightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$ μουλλίτης και χριστοβαλίτης ή/και υαλώδης φάση (Patzak I., und Konopicky K., 1996: "Das

Umwandlungsverhalten der verschiedenen Minerale der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, Tonind. Ztg 93, S. 43 - 49 in: **Schulle 1990**). Λόγω των μεταβολών της πυκνότητας κατά την παραπάνω μετατροπή λαμβάνει χώρα αύξηση του όγκου (πιν. 2.12). Για το λόγο αυτό, προκειμένου να αποφευχθεί μείωση της συνοχής της μάζας των προϊόντων, οι πρώτες ύλες που παράγονται με βάση το σιλλιμανίτη πυρώνονται πριν τη χρησιμοποίησή τους (**Schulle 1990**).

Πίνακας 2.12: Μετατροπή των ορυκτών του Al_2O_3 , SiO_2 σε μουλλίτη (**Schulle 1990**).

Ορυκτό	Πυκνότητα σε (g/cm^3)	Θερμοκρασία έναρξης της μεταβολής σε μουλλίτη σε ($^{\circ}\text{C}$)	Αύξηση του όγκου σε (%)
Σιλλιμανίτης	3,23 – 3,27	1500	7 – 8
Κυανίτης	3,53 – 3,67	1350	15 – 18
Ανδαλουσίτης	3,13 – 3,16	1400	3 – 5

Η πυριμαχικότητα των κεραμικών που περιέχουν σιλλιμανίτη αυξάνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε Al_2O_3 , το φαινόμενο πορώδες τους κυμαίνεται από 16 έως 21% και η πυκνότητα από 2,69 έως 3,20 g/cm^3 (**Κοντόπουλος 1983**). Τυπικές εφαρμογές των σιλλιμανιτικών πυριμάχων αναφέρονται στο πίνακα 2.13.

Πίνακας 2.13: Τυπικές εφαρμογές σιλλιμανιτικών πυριμάχων (**Κοντόπουλος 1983**).

Βιομηχανία	Μονάδα	Τοποθεσία
Χυτοσιδήρου	Υψικάμινος	Επένδυση εστίας, κοιλία κάτω φρέατος
	Αναγεννητές ΥΚ	Επένδυση, checkers
	Κάδοι Torpedo	Επένδυση
Χάλυβα	ΗΚΤ	Οροφή
	Κάδοι	Επένδυση
Υαλουργία	Tank Furnaces	Πλευρικά τοιχώματα, τροφοδότες
Τσιμεντοβιομηχανία	Περιστρ. Κάμνοι	Επενδύσεις
Άσβεστου	Κάμνοι	Επενδύσεις

4) κορούνδιο

Το κορούνδιο ή αλούμινα (Al_2O_3) είναι και αυτό ένα κύριο συστατικό των αργιλοπυριτικών πυριμάχων. Έχει υψηλό σημείο τήξης 2040 $^{\circ}\text{C}$ και μεγάλη σκληρότητα 9 κατά Mohs. Ως κορουνδιακά πυρίμαχα χαρακτηρίζονται αυτά με περιεκτικότητα σε $\text{Al}_2\text{O}_3 > 93\%$. Το φαινόμενο πορώδες του είναι σχετικά χαμηλό (6 - 21%), η πυκνότητα τους κυμαίνεται από 2,90 έως 3,66 g/cm^3 , παρουσιάζει όμως ικανοποιητική αντοχή σε

θερμικούς αφνιδιασμούς με συντελεστή θερμικής διαστολής 0,6 έως 0,9% σε θερμοκρασίες 20 έως 1000°C (**Baumgart et al. 1984, Κοντόπουλος 1983**).

2.2. Ουδέτερα πυρίμαχα

Στην κατηγορία των ουδετέρων πυριμάχων περιλαμβάνονται κυρίως τα φορστεριτικά και τα χρωμιτικά πυρίμαχα:

Α) Τα φορστεριτικά (55-58% MgO και 33% SiO₂) πυρίμαχα είναι μαγνησιοπυριτικά προϊόντα στα οποία το MgO και το SiO₂ είναι τα κύρια συστατικά. Οι πρώτες ύλες από τα οποία παράγονται είναι πλούσιες σε φορστερίτη και σερπεντινίτη. Τα φορστεριτικά πυρίμαχα παρουσιάζουν:

- Υψηλή πυριμαχικότητα.
- Αντοχή στη διάβρωση.
- Αντοχή σε θερμοκρασιακές μεταβολές. Η χημική σύσταση και χαρακτηριστικές ιδιότητες των φορστεριτικών πυρότουβλων παρουσιάζονται στο πίνακα 2.14.

Πίνακας 2.14: Ιδιότητες διαφόρων φορστεριτικών πυρότουβλων (**Taikabutsu 1998**).

Προέλευση		1	2	3	Γερμανία	Η.Π.Α.
Χημική σύσταση (κ.β %)	SiO ₂	28,80	33,14	21,03	17,23	31,17
	Al ₂ O ₃	1,68	2,45	14,05	2,01	1,1
	Fe ₂ O ₃	7,97	7,12	8,92	13,12	6,4
	Cr ₂ O ₃	0,20	-	12,41	-	0,1
	CaO	2,12	1,14	0,08	-	2,8
	MgO	58,45	55,7	43,66	66,25	57,2
Σύνολο		99,22	99,84	100,15	98,61	99,3
Πυριμαχικότητα (SK)		38	37	35	38	36
Πυκνότητα (g/cm ³)		2,32	2,29	2,88	2,10	2,50
Φαινόμενο πορώδες (%)		26,7	30,2	-	37,7	24 - 28
Συντελεστής θερμικής διαστολής		-	-	8,3x10 ⁻⁶	-	10,7x10 ⁻⁶
Αντοχή σε θλίψη εν ψυχρώ (MPa)		21,2	32,5	87,0	32,7	14,0
Πυριμαχικότητα υπό φορτίο: Αρχική (°C)		1316	1495	1650	1560	-
		Μαλάκυνση	1630	1640	1680	-

Β) Τα χρωμιτικά (40-45% Cr_2O_3 , 10-20% MgO , 12-25% Fe_2O_3 , και 10-30% Al_2O_3). Τα χρωμιτικά πυρίμαχα έχουν αρχίσει σταδιακά να περιορίζονται εξαιτίας της επίπτωσης του χρωμίου στο περιβάλλον, πλέον τα μαγνησιοσπινελικά (π.χ. MgAl_2O_4) και μαγνησιοχρωμιτικά με μικρό ποσοστό Cr_2O_3 πυρίμαχα έχουν αρχίσει να υποκαθιστούν τα κλασικά χρωμιτικά και χρωμομαγνησιακά πυρίμαχα. Η αντικατάσταση των ποιοτήτων αυτών στους περιστροφικούς κλιβάνους της τσιμεντοβιομηχανίας αλλά και σε άλλους τομείς όπου χρησιμοποιούνται, γίνεται όχι λόγω καλύτερης συμπεριφοράς και αυξημένου χρόνου ζωής αλλά για λόγους περιβαλλοντικούς (σχηματισμός εξασθενούς χρωμίου).

2.3. Βασικά πυρίμαχα

Τα πυρίμαχα που είναι πλούσια σε περίκλαστο, δηλαδή μαγνησία, (MgO), ονομάζονται βασικά. Το περίκλαστο έχει πολύ υψηλό σημείο τήξεως ($>2800^\circ\text{C}$) και μεγάλη αντοχή στην προσβολή από οξείδια σιδήρου, αλκάλια, και ασβεστούχες σκωρίες. Μπορούν επίσης να περιέχουν ενώσεις ασβεστίου, χρωμίου και σιδήρου. Η παρουσία του SiO_2 είναι επιβλαβής στη απόδοση τους σε ψηλές θερμοκρασίες. Τα βασικά πυρίμαχα είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά στην προσβολή από σκουρίες με ψηλές συγκεντρώσεις σε MgO και CaO , και βρίσκουν εκτεταμένη χρήση σε κλίβανους ανοικτού στομίου για παρασκευή χάλυβα (**Calister 2008**). Το κύριο μειονέκτημα των πυριμάχων αυτών είναι ο μεγάλος συντελεστής θερμικής διαστολής του MgO , που μειώνει την αντοχή των πυριμάχων σε απότομες εναλλαγές θερμοκρασίας. Στα βασικά περιλαμβάνονται τα **μαγνησιακά, τα μαγνησιοχρωμιτικά, τα χρωμομαγνησιακά και τα δολομιτικά**.

A) Τα μαγνησιακά (85-96% MgO).

Η πρώτη ύλη για την παραγωγή των μαγνησιακών πυριμάχων είναι ή "δίπυρος μαγνησία" (dead-burnt magnesia), που ουσιαστικά συνίσταται από MgO που προήλθε από έψηση σε πολύ υψηλή θερμοκρασία υλικών που περιέχουν MgCO_3 ή $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Οι ιδιότητες της διπύρου μαγνησίας εξαρτώνται από την ποσότητα και την κατανομή των ακαθαρσιών και κυρίως του CaO και του SiO_2 . Ο λόγος CaO/SiO_2 ή (C/S) έχει σημαντική επίδραση στην πυριμαχικότητα του περίκλαστου (MgO). Ο λόγος βαρών με εύρος 1,86 έως 2 οδηγούν στο σχηματισμό πυριτικού διασβεστίου (2CaO SiO_2) με σημείο τήξεως 2110°C , για μεγαλύτερο λόγο βαρών σχηματίζεται πυριτικό τριασβέστιο (3CaO SiO_2) με σημείο τήξεως τους 1900°C , ενώ για λόγο βαρών κάτω του 1,86 έχουμε σχηματισμό ενώσεων χαμηλότερου σημείου τήξεως, όπως ο μοντισελλίτης (CaO MgO SiO_2) και ο μερβινίτης (3CaO MgO 2SiO_2) οι οποίοι τήκονται στους 1485 και 1570°C , αντίστοιχα (**Κοντόπουλος 1983, Taikabutsu 1998**). Ιδιότητες των μαγνησιακών πυρότουβλων και η χημική τους σύσταση παρουσιάζεται στον πίνακα 2.15.

Πίνακας 2.15: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά, μαγνησιακών πυρότουβλων (**Κοντόπουλος 1983**).

	Χημική Ανάλυση					Φυσικές ιδιότητες				
	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Κώνος SEGER SK	Πυκν. g/cm ³	Πορώδες %	Αντοχή σε θραύση Kp/cm ²	Πυριμαχικότητα Υπό φορτίο °C
Απλά πυρότουβλα	95,5	0,05	0,70	2,60	1,30	>42	2,98	15-19	350-700	>1750
	94,0	0,10	0,80	3,10	2,00	>42	2,95	14-18	400-900	>1700
	93,0	0,10	1,00	3,50	2,60	42	2,95	14-18	500-800	>1650
	91,0	0,20	1,20	3,60	3,50	40	2,90	14-18	500-900	1500
Πισσοεμπο- τισμένα πυρότουβλα	95,5	0,05	0,70	2,60	1,30	>42	3,15	1-2,5	>1000	>1750
	94,0	0,10	0,80	3,10	2,00	>42	3,15	1-2,8	>1000	>1750
	93,0	0,10	1,00	3,50	2,80	42	3,12	1-2,8	>1000	>1750
Πισσοδεμένα πυρότουβλα	95,5	0,05	0,70	2,60	1,30	>42	3,12	-	350-600	
	94,0	0,10	0,80	3,10	2,00	>42	3,10	-	350-600	
	93,5	0,10	0,90	3,30	2,20	42	3,08	-	350-600	

Όπως φαίνεται στον πίνακα 2.15, τα πυρίμαχα αυτά παρουσιάζουν κατά κανόνα υψηλή πυριμαχικότητα υπό φορτίο και υψηλές αντοχές σε θλίψη εν ψυχρώ. Η κύρια εφαρμογή των μαγνησιακών πυριμάχων είναι στην παραγωγή των μαγνησιακών πυρότουβλων (εικ. 2.13) τα οποία χρησιμοποιούνται ως πυρίμαχες επενδύσεις σε διάφορους κλιβάνους κ.λπ. Τα πυρότουβλα διακρίνονται σε:

- ο Απλά πυρότουβλα.
- ο Πισσοεμπιστευμένα πυρότουβλα. Για να αυξηθεί η αντίσταση σε σκωρίες σε διάφορες πυρίμαχες επενδύσεις γίνεται διαποτισμός των ψημένων πυρότουβλων με πίσσα.
- ο Πισσοδεμένα πυρότουβλα. Για χρήση σε βασικούς μεταλλάκτες εμφυσήσεως οξυγόνου χρησιμοποιούνται πισσοδεμένα πυρότουβλα τα οποία έχουν ως κύριο χαρακτηριστικό ότι ο αρχικός δεσμός των τεμαχίων της διάπυρου μαγνησίας είναι η πίσσα.



α)



β)

Εικόνα 2.13: α) Μαγνησιακά και β) Μαγνησοχρωμιτικά πυρότουβλα της εταιρίας Western Refractories Private Limited (www.indiamart.com).

Β) Τα μαγνησιοχρωμιτικά (50-85% MgO και 10-20% Cr_2O_3) καθώς και τα **χρωμομαγνησιακά** (35-50% MgO και 22-30% Cr_2O_3) έχουν υψηλό ποσοστό σε MgO και 22 - 30% Cr_2O_3 . Τα πυρίμαχα αυτά έχουν αρχίσει να αντικαθίστανται στις διάφορες εφαρμογές τους από πυρίμαχα τα οποία είτε δεν περιέχουν Cr_2O_3 , είτε αυτό βρίσκεται σε μικρά ποσοστά (μαγνησιοσπινελικά πυρίμαχα).

Γ) σπινέλιος

Οι σπινέλιοι (spinel) είναι μια κατηγορία ενώσεων με μεγάλη σημασία στα κεραμικά και στα πυρίμαχα. Ανήκουν στα οξείδια και είναι μια ομάδα ορυκτών που έχουν γενικό χημικό τύπο XY_2O_4 . Όλα τα μέλη της ομάδας κρυσταλλώνονται στο κυβικό σύστημα και σχηματίζουν ισόμορφες παραμίξεις με οποιαδήποτε αναλογία. Η κρυσταλλική τους δομή σχηματίζει μια πυκνή κυβική στοίβαξη ιόντων οξυγόνου, σε τετραεδρικά και οκταεδρικά κενά μέσα στην οποία βρίσκονται κατιόντα.

Ο σπινέλιος αποτελεί ένα πολύ σημαντικό πυρίμαχο υλικό εξ' αιτίας των πολύ καλών μηχανικών, θερμικών και χημικών ιδιοτήτων του σε υψηλές θερμοκρασίες. Όπως αναφέραμε τα **μαγνησιοσπινελικά** πυρίμαχα έχουν αρχίσει να υποκαθιστούν τα κλασικά μαγνησιοχρωμιτικά και χρωμομαγνησιακά πυρίμαχα εξαιτίας των επιπτώσεων του χρωμίου στο περιβάλλον. Ο σπινέλιος έχει (**Banerjee 1998**):

- Υψηλή αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς.
- Υψηλή αντοχή σε μηχανική καταπόνηση.
- Χαμηλή περιεκτικότητα σε δευτερεύοντα οξείδια γεγονός στο οποίο οφείλεται η υψηλή πυριμαχικότητα
- Συμβατότητα με τον καταλύτη.
- Αντίσταση στη διάβρωση και μηχανική φθορά.

Οι φυσικοί σπινέλιοι ταξινομούνται με βάση τα τρισθενή τους κατιόντα στις σειρές του **αργιλίου** με κύρια ορυκτά το σπινέλιο MgAl_2O_4 και τον ερκυνίτη FeAl_2O_4 , **σιδήρου** με κύρια ορυκτά το μαγνητίτη $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$ και το μαγνησιοφερίτη $\text{Fe}^{3+}(\text{Mg}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$, **χρωμίου** με κύρια ορυκτά το μαγνησιοχρωμίτη MgCr_2O_4 και το χρωμίτη FeCr_2O_4 και **λοιπά** ουλβίτης $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+})\text{O}_4$ και κολσονίτης FeV_2O_4 (**Κωστάκης 2005**).

Ο σπινέλιος (MgAl_2O_4) με σημείο τήξεως τους 2105°C και πυκνότητα $3,55\text{g/cm}^3$ και ο ερκυνίτης (hercynite) (FeAl_2O_4) με σημείο τήξεως τους 1780°C και πυκνότητα $4,05 - 4,35\text{g/cm}^3$ είναι από τα πιο σημαντικά μέλη της σειράς του αργιλίου και ήταν οι κύριες σπινελικές φάσεις της παρούσας εργασίας. Η χημική σύσταση και ιδιότητες πυριμάχων σπινελίων παρουσιάζονται στο πίνακα 2.16.

Πίνακας 2.16: Χημική σύσταση και ιδιότητες σπινελίων (**Banerjee 1998**).

Χημική σύσταση (% κ.β.)		1	2	3	4	5
Al ₂ O ₃ MgO Fe ₂ O ₃ CaO SiO ₂		66,0	70,4	74,3	23,0	90,0
		33,0	28,5	25,0	76,0	9,0
		<0,1	0,23	<0,1	<0,1	<0,1
		0,4	0,10	0,28	0,3	0,25
		0,09	0,22	0,25	0,06	0,05
Πυκνότητα (g/cm ³)		3,27	3,40	3,30	3,25	3,30
Φαινόμενο πορώδες (%)		2,0	3,9	7,5	2,0	2,5
Ορυκτολογική σύσταση	μέγιστο ελάχιστο	σπινέλιος περίκλαστο	σπινέλιος περίκλαστο	σπινέλιος κορούνδιο	σπινέλιος -	σπινέλιος κορούνδιο

Τα πλεονεκτήματα της παρουσίας των σπινελίων στα μαγνησιακά πυρίμαχα είναι ότι σε σχέση με τα μαγνησιακά πυρίμαχα, τα μαγνησιοσπινελικά έχουν αυξημένο χρόνο ζωής των προϊόντων βελτιώνοντας την αντοχή σε θερμοκρασιακούς αιφνιδιασμούς λόγω της

μείωσης του συντελεστή θερμικής διαστολής. Ιδιότητες σπινελίων που χρησιμοποιούνται ως πυρότουβλα σε κλιβάνους παρουσιάζονται στο πίνακα 2.17.

Πολλοί ερευνητές ανά τον κόσμο παρασκεύασαν με διάφορες μεθόδους και διάφορες πρώτες ύλες συνθέσεις σπινελίου. Μεταξύ αυτών, η πιο διαδεδομένη είναι αυτή της αντίδρασης σε στερεή κατάσταση των πρώτων υλών (είτε καθαρών οξειδίων είτε αργιλοπυριτικών και μαγνησιοπυριτικών) που λαμβάνει χώρα με έψηση σε δύο στάδια, αφού ο σχηματισμός του σπινελίου από τα οξειδιά του συνοδεύεται από ~5% διαστολή.

Πίνακας 2.17: Ιδιότητες πυρότουβλων σπινελίων που χρησιμοποιούνται σε επενδύσεις περιστροφικών κλιβάνων τσιμεντοβιομηχανιών (**Taikabutsu 1998**).

Είδος		Μαγνησιο-Αργιλικό	Μαγνησιο-χρωμιτικό
Χημική σύσταση (κ.β %)	MgO	79,0	60,5
	Al ₂ O ₃	19,0	9,0
	Cr ₂ O ₃	-	19,0
	Fe ₂ O ₃	0,3	7,0
Πυκνότητα (g/cm ³)		3,00	3,20
Φαινόμενο πορώδες (%)		13,8	15,0
Αντοχή σε θλίψη εν ψυχρώ (MPa)		68,9	52,0

Το γεγονός αυτό δεν επιτρέπει στο υλικό να αποκτήσει υψηλή πυκνότητα σε εκείνες τις συνθήκες όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση (**Sarkar and Banerjee 2000**) και απαιτείται σε ένα δεύτερο στάδιο νέα έψηση (**Bakker and Lindsay 1967**). Τα πυρίμαχα που εμφανίζουν συρρίκνωση κατά την έψηση μικρότερη του 4 - 6% συνήθως χρησιμοποιούνται χωρίς προηγούμενη πύρωση τους (**Φτίκος 1997**).

Η μέθοδος παραγωγής υψηλής συνεκτικότητας σπινελίου σε ένα στάδιο, απαιτεί χρησιμοποίηση λεπτόκοκκων πρώτων υλών και αυξημένη διάρκεια έψησης), (**Sarkar and Banerjee 1999, 2000**). Η πρόοδος της σύνθεσης σπινελίου γίνεται περισσότερο εύκολη με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων της αλούμινας και προτείνεται ως βέλτιστο μέγεθος κόκκων αλούμινας αυτό των 4μm.

Σε συνθέσεις αλούμινας - σπινελίου η αύξηση του ποσοστού της φάσης του σπινελίου έχει αποδειχθεί ότι αυξάνει την αντίσταση του πυρίμαχου στη διάβρωση από σκωρίες πλούσιες σε οξείδιο του σιδήρου και μειώνει την αντίσταση του πυρίμαχου σε σκωρίες πλούσιες σε οξείδιο του ασβεστίου. Σκοπός λοιπόν της παρούσας εργασίας είναι η παρασκευή κεραμικών μαζών οι οποίες να είναι πλούσιες σε σπινελίους με χημικό τύπο MgAl₂O₄, εξαιτίας όμως της παρουσίας του Fe₂O₃ στις πρώτες ύλες μας (βωξίτη και

σερπεντινίτες ή ολιβινίτες), αναμένουμε και την παρουσία σιδηρούχων σπινελίων όπως ο ερκυνίτης (Korgul et al. 1997, Λαμπροπούλου 2003).

Δ) Τα **δολομιτικά** πυρίμαχα (άσβεστος CaO και δολομία CaO MgO) είναι μια σημαντική κατηγορία πυριμάχων η οποία όμως δεν αποτελεί αντικείμενο της εργασίας και δεν θα αναφερθούν στη συνέχεια.

Η διατριβή έχει ως στόχο να συμβάλει στη διερεύνηση των δυνατοτήτων αξιοποίησης ορυκτών πρώτων υλών του Ελληνικού χώρου, πλούσιων σε Al_2O_3 , SiO_2 και MgO. Βάση της βιβλιογραφικής ανασκόπησης που έγινε στο κεφάλαιο 1 της παρούσας εργασίας, οι ορυκτές πρώτες ύλες του ελληνικού χώρου, που έχουν ενδιαφέρον σήμερα όσον αφορά δυνατότητες αξιοποίησης τους για χρήσεις υψηλών θερμοκρασιών, είναι οι βωξίτες, οι καολίνες, οι σερπεντινίτες / ολιβινίτες και οι μαγνησίτες καθώς και ιπτάμενη τέφρα με υψηλή περιεκτικότητα σε Al_2O_3 (Ι.Τ. ΑΗΣ Μελίτης – Αχλάδας).

Από αυτές τις πρώτες ύλες θα διερευνηθούν, για πρώτη φορά οι δυνατότητες αξιοποίησης τους για την παραγωγή κεραμικών μαζών οι οποίες θα αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες και θα έχουν παράλληλα και άλλες ικανοποιητικές φυσικές ιδιότητες (συρρίκνωση, πορώδες, πυκνότητα, μηχανικές αντοχές). Κεραμικές μάζες πλούσιες σε Al_2O_3 , SiO_2 ή Al_2O_3 , SiO_2 και MgO θα μπορούσαν να προκύψουν από διάφορους συνδυασμούς βωξίτη, καολίνη, σερπεντινίτη / ολιβινίτη, μαγνησίτη μετά από έψηση σε διάφορες θερμοκρασίες. Όπως έχει αναφερθεί στο κεφάλαιο 2 ο κατάλληλος συνδυασμός των πρώτων υλών και η έψηση τους σε ένα συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών θα σχηματίσει κεραμικές μάζες οι οποίες θα εμπεριέχουν υψηλά ποσοστά σε α) μουλλίτη, β) σπινελίων / μουλλίτη και γ) κορδιερίτη. Οι βασικές ιδιότητες των κεραμικών αυτών αναφέρονται στο κεφάλαιο 2.1 της παρούσας εργασίας.

II. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Για την επίτευξη των στόχων της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκαν, μετά τη συλλογή των δειγμάτων βωξίτη, καολίνη, σερπεντινίτη, ολιβινίτη, μαγνησίτη και ιπτάμενης τέφρας, από επιλεγμένες περιοχές, κατ' αρχήν χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις των δειγμάτων. Στη συνέχεια σχεδιάστηκαν συνθέσεις και έγιναν αναμείξεις από διάφορους συνδυασμούς αυτών. Από τις συνθέσεις αυτές, αφού λειοτριβήθηκαν και έγινε ο προσδιορισμός της κοκκομετρικής τους κατανομής, δημιουργήθηκαν δοκίμια τα οποία ψήθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες. Τέλος στα ψημένα δοκίμια πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογικές αναλύσεις, προσδιορισμός της συρρίκνωσης του πορώδους και της πυκνότητας, ενώ σε μέρος των δοκιμών πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μηχανικών αντοχών, προσδιορισμός του συντελεστή θερμικής διαστολής, και εξέταση της δομής των κεραμικών μαζών, χρησιμοποιώντας τις παρακάτω μεθόδους:

- α) Περιθλασιμετρία ακτίνων -X.
- β) Φασματοσκοπία ακτίνων -X φθορισμού.
- γ) Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).
- δ) Κοκκομετρική ανάλυση.
- ε) Μέθοδος Αρχιμήδη για προσδιορισμό του πορώδους και της πυκνότητας.
- στ) Αντοχή σε μονοαξιακή θλίψη.
- ζ) Πυριμαχικότητα υπό φορτίο.
- η) Διαστολομετρία.

3.1. Περιθλασιμετρία ακτίνων -X

Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης των πρώτων υλών, καθώς και των προϊόντων της έψησης, πραγματοποιήθηκε με το περιθλασίμετρο ακτίνων -X (XRD) τύπου D8-Advance της Bruker AXS του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

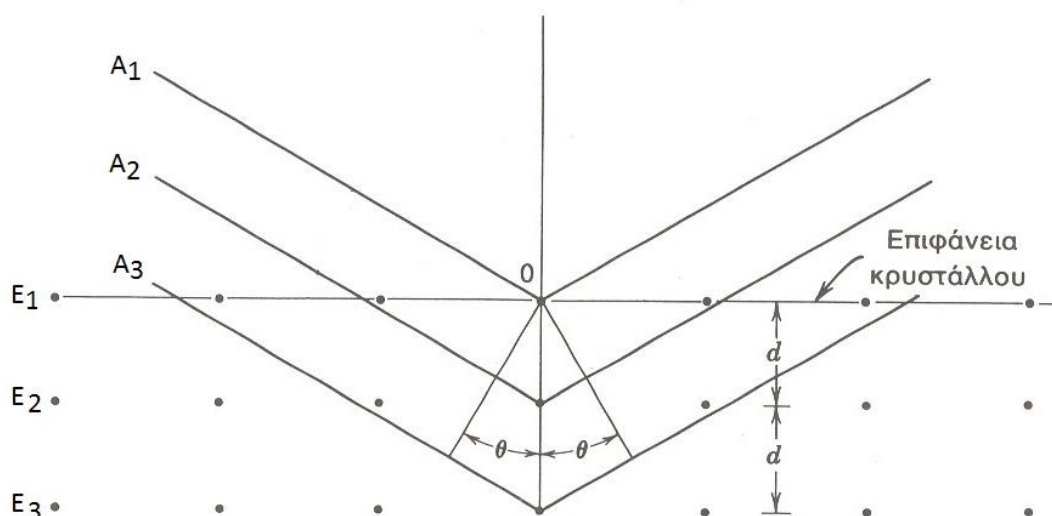
Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων -X βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων -X πάνω στους κρυστάλλους. Ο Bragg ερμήνευσε, την περίθλαση των ακτίνων -X στους κρυστάλλους ως ανάκλαση των ακτίνων -X, οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία στα πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου (**Whiston 1987**).

Έστω ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες πλεγματικών επιπέδων τα οποία σε κάθε ομάδα είναι παράλληλα και διαδέχεται το ένα το άλλο πάντα στην ίδια απόσταση d . Εάν θεωρήσουμε E_1 , E_2 και E_3 , τα πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου, A_1 , A_2 και A_3 τρεις ακτίνες -X μήκους κύματος λ , θ τη γωνία με

την οποία προσπίπτουν οι ακτίνες (εικ. 3.1), και n την τάξη της ανάκλασης, ισχύει σύμφωνα με την εξίσωση του Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Με τη μέθοδο του περιθλασιμέτρου ακτίνων -X, καθίσταται δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών θ όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων -X που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως, έτσι ώστε με βάση την εξίσωση Bragg, προσδιορίζονται οι τιμές d ενός αριθμού παράλληλων πλεγματικών επιπέδων, οι οποίες οδηγούν στην αναγνώριση μια κρυσταλλικής φάσης.



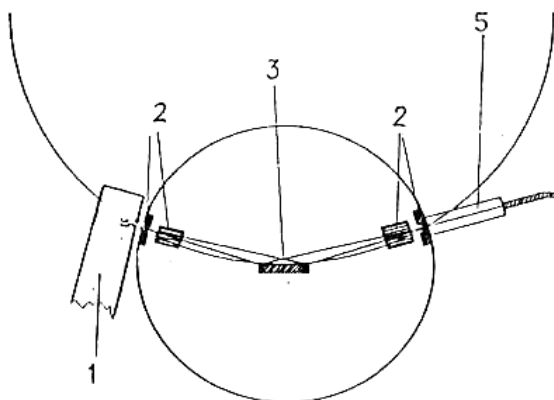
Εικόνα 3.1: Ανάκλαση ακτίνων -X στα πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου.

Οι βασικές μονάδες που συνθέτουν ένα σύγχρονο περιθλασίμετρο ακτίνων -X είναι (εικ. 3.2) η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης, η λυχνία ακτίνων -X (εικ. 3.2.1), το γωνιομέτρο (σε κατακόρυφη θέση), ο απαριθμητής των ακτίνων -X με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων και η μονάδα του μικροϋπολογιστή μέσω του οποίου καθοδηγείται ολόκληρο το σύστημα και αξιολογούνται τα δεδομένα (Κωστάκης 2005).

Το παρασκεύασμα τοποθετείται υπό μορφή σκόνης στο δειγματοφόρο (εικ. 3.2.3) του γωνιομέτρου του περιθλασιμέτρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων -X (εικ. 3.2.5) και μάλιστα έτσι ώστε το επίπεδο του παρασκευάσματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου. Ταυτόχρονα ως προς τον ίδιο άξονα γύρω από τον οποίο διαγράφει τον κύκλο, περιστρέφεται ο απαριθμητής με κάποια σταθερή γωνιακή ταχύτητα $2\theta/\text{min}$ και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα θ/min ίση προς το ήμισυ εκείνης του απαριθμητή έτσι ώστε με τη σύγχρονη αυτή μετατόπιση του απαριθμητή και τη

περιστροφή του δείγματος ο απαριθμητής να σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος όπως και στο σημείο εξόδου των ακτίνων -X της λυχνίας.

Προϋπόθεση για την εφαρμογή της μεθόδου περιθλασιμετρίας ακτίνων -X είναι οι ζητούμενες φάσεις ενός εξεταζόμενου δείγματος να βρίσκονται στη κρυσταλλική κατάσταση, ενώ σε περίπτωση δειγμάτων που περικλείουν μεγάλο αριθμό κρυσταλλικών φάσεων, λόγω της αλληλοεπικάλυψης των ανακλάσεων διαφόρων φάσεων, η αναγνώριση φάσεων που βρίσκονται σε πολύ χαμηλά ποσοστά στο δείγμα μπορεί να είναι δυσχερής.



Εικόνα 3.2: Σχηματική παράσταση της διάταξης εστιασμού των ακτίνων -X.

- 1) λυχνία ακτίνων -X, 2) διαφράγματα, 3) παρασκεύασμα και
5) απαριθμητής ακτίνων -X.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των φάσεων έγινε, στη παρούσα εργασία, με τη βοήθεια της μεθόδου RIETVELD, χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα AutoQuan. Η εφαρμογή της μεθόδου αυτής προϋποθέτει το μονοσήμαντο προσδιορισμό όλων των κρυσταλλικών φάσεων που εμπεριέχονται στο δείγμα και τον ακριβή προσδιορισμό των εντάσεων των ανακλάσεων ενός ευρέος φάσματος γωνιών 2θ .

Η μετρούμενη ένταση μιας ανάκλασης σε ένα σημείο 2θ , ισούται με το άθροισμα των εντάσεων όλων των αλληλεπικαλυπτόμενων ανακλάσεων συν την ένταση του υποβάθρου. Η συνισταμένη της έντασης εξαρτάται από διάφορους συντελεστές, όπως είναι ο παράγοντας δομής, το ποσοστό της φάσης της στο δείγμα και από παραμέτρους του συστήματος του περιθλασιμέτρου, όπως είναι η γεωμετρία της διάταξης λυχνίας, δείγματος, απαριθμητή κ.α., καθώς και ιδιαιτερότητες του εξεταζόμενου δείγματος, όπως είναι η επίπεδη επιφάνεια και η διαπερατότητα του δείγματος. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την ακρίβεια των αποτελεσμάτων είναι το μέγεθος και ο προσανατολισμός των κόκκων στο παρασκεύασμα, το βήμα και ο χρόνος μέτρησης των γωνιών και εντάσεων.

Βασική αρχή της μεθόδου RIETVELD είναι ότι κάθε σημείο μέτρησης του γωνιογράμματος είναι μια ανεξάρτητη παρατήρηση. Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, για κάθε σημείο 2θ , υπολογίζεται μια ένταση μέσω της εκλέπτυνσης των παραμέτρων της κρυσταλλικής δομής, του θορύβου και των παραμέτρων της μορφής των ανακλάσεων, έως ότου το υπολογισμένο γωνιόγραμμα, με βάση ένα μοντέλο δομής, ταυτιστεί πλήρως με το πειραματικό μετρημένο γωνιόγραμμα. Το θεωρητικό μοντέλο που χρησιμοποιείται για τη προσαρμογή του υπολογιζόμενου γωνιογράμματος στο πειραματικώς αποκτηθέν γωνιόγραμμα (περιλαμβάνει τις θέσεις των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα και το ποσοστό κάλυψής τους, τις σταθερές της κυψελίδας κ.ά.).

Για το σχηματισμό των καμπυλών (αιχμών) των ανακλάσεων του υπολογισμένου γωνιογράμματος χρησιμοποιούνται διάφορες συναρτήσεις (Gauss (G), Lorentz (L), Pseudo-Voigt (pv), και Pearson VII). Ο υπολογισμός του ποσοστού κάθε κρυσταλλικής φάσης γίνεται από την σχέση:

$$W_p = S_p (ZMV)_p / \sum_{i=1}^n S_i (ZMn)_i$$

όπου W_p = Η περιεκτικότητα της φάσης i στο δείγμα

S_p = Ένας συντελεστής προσαρμογής

Z = Ο αριθμός των μορίων ανά κυψελίδα

M = Το μοριακό βάρος

V = Ο όγκος της κυψελίδας

n = Ο αριθμός των κρυσταλλικών φάσεων

Εφόσον προσθέσουμε στο δείγμα ένα εσωτερικό πρότυπο μπορούμε να υπολογίσουμε το ποσοστό των άμορφων με τη μέθοδο Chung, από τη σχέση (Chung 1974, 1975):

$$\% \text{ άμορφων} = \{ [1 - (W_i/R_i)] / (100 - W_s) \} 10^4,$$

όπου W_s = το βάρος του εσωτερικού προτύπου

R_i = το βάρος του εσωτερικού προτύπου υπολογισμένο με τη μέθοδο RIETVELD (De La Torre et al. 2001, Yang 2002).

Η εφαρμογή της μεθόδου RIETVELD προϋποθέτει, εκτός από το μονοσήμαντο προσδιορισμό όλων των εμπεριεχομένων σε ένα δείγμα κρυσταλλικών φάσεων όπως αναφέρθηκε, επίσης την καλύτερη δυνατή εκτίμηση των μοριακών αναλογιών των συστατικών των μεικτών κρυστάλλων εφόσον υπάρχουν στο δείγμα. Τόσο οι διακυμάνσεις των κοκκομετρικών μεγεθών, όσο και του προσανατολισμού των κόκκων των κρυσταλλικών φάσεων αποτελούν περαιτέρω παράγοντες που επηρεάζουν αρνητικά την ακρίβεια των ποσοτικών ορυκτολογικών αναλύσεων.

Κατά την εξέταση ειδικά των δειγμάτων της ιπτάμενης τέφρας στην παρούσα εργασία επιπρόσθετος παράγοντας δυσκολίας αποτέλεσε το γεγονός ότι τα δείγματα εμπεριείχαν ένα μεγάλο αριθμό φάσεων, έτσι ώστε ήταν αναπόφευκτες οι ανακλάσεις πολλών φάσεων, με αποτέλεσμα να είναι δυσχερής η αναγνώριση των φάσεων που βρίσκονταν στα δείγματα σε πολύ χαμηλά ποσοστά. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των αμόρφων, προσετέθη σε κάθε παρασκεύασμα κόνεως ως εσωτερικό standard κορούνδιο σε ποσοστό περίπου 15 - 18% κατά βάρος, το οποίο αναμίχτηκε προσεκτικά με το προς ανάλυση δείγμα, έτσι ώστε να παραχθεί μια ομογενής σκόνη.

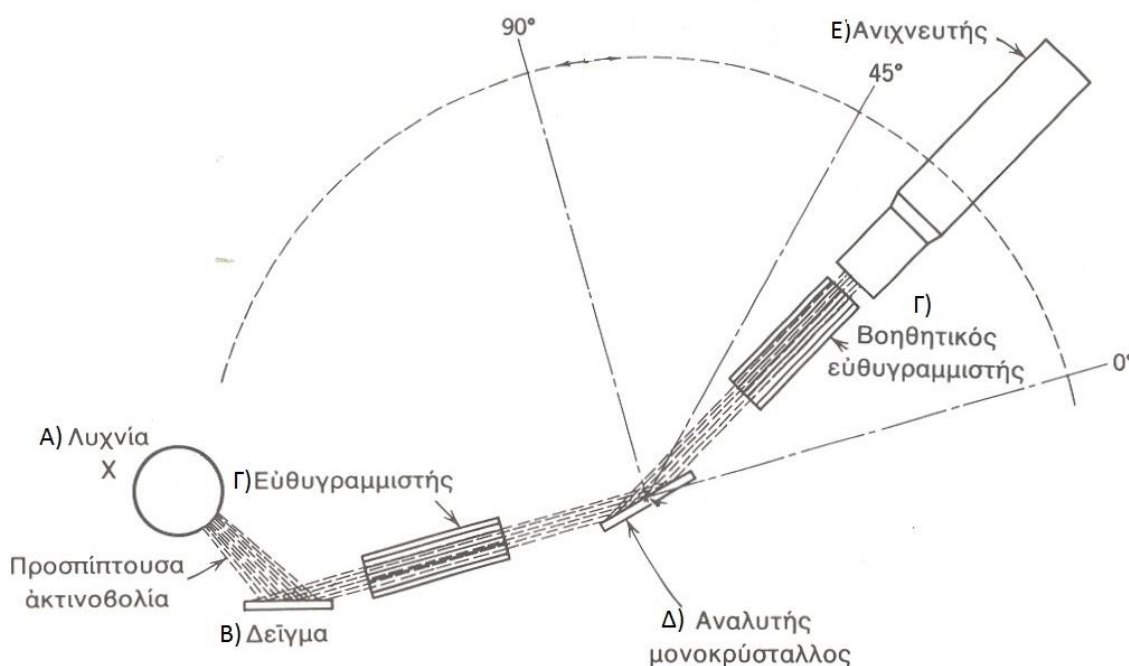
Τα δείγματα τα οποία εξετάστηκαν με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων -X στα πλαίσια της παρούσας εργασίας λειοτριβήθηκαν έτσι ώστε να έχουν μέγεθος κόκκων $<45\mu\text{m}$, τοποθετήθηκαν με τον ίδιο τρόπο και σε περίπου ίδιες ποσότητες σε δειγματοφορείς. Η ακτινοσκόπηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση λυχνίας Cu, φίλτρο Ni, τάση λυχνίας $U = 35\text{kV}$ και ένταση ρεύματος $I = 35\text{mA}$. Η ακτινοσκόπηση των δειγμάτων έγινε σε γωνίες μεταξύ $7-70^\circ 2\theta$.

3.2. Φασματοσκοπία ακτίνων -X φθορισμού

Η χημική ανάλυση των πρώτων υλών έγινε με τη μέθοδο φασματοσκοπίας ακτίνων -X φθορισμού (XRF), χρησιμοποιώντας το φασματοσκόπιο S2 Ranger του Εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Οι ακτίνες -X (πρωτογενής ακτινοβολία) που προέρχονται από μια πηγή (λυχνία) (εικ. 3.3.A) προσπίπτουν στο εξεταζόμενο δείγμα (εικ. 3.3.B), όπου διεγείρουν τα άτομα των χημικών στοιχείων του δείγματος σε φθορισμό (δευτερογενής ακτινοβολία). Στη συνέχεια με τη διέλευση της δέσμης των ακτίνων -X φθορισμού μέσα από έναν ευθυγραμμιστή (εικ. 3.3.Γ) η δέσμη προσπίπτει στον αναλυτή κρύσταλλο (εικ. 3.3.Δ). Δεδομένου ότι η δευτερογενής αυτή ακτινοβολία αποτελείται από ακτίνες -X χαρακτηριστικού φάσματος, δηλαδή συγκεκριμένων μηκών κύματος, οι ακτίνες των διαφόρων μηκών κύματος αναλύονται (περιθλώνται) στον αναλυτή κρύσταλλο υπό διάφορες γωνίες. Κατά την περιφορά του ένας απαριθμητής (ανιχνευτής) ακτίνων -X (εικ. 3.3.E) γύρω από τον αναλυτή κρύσταλλο καταγράφει την ανακλώμενη ακτινοβολία, αφού αυτή διέλθει πάλι από έναν ευθυγραμμιστή (εικ. 3.3.Γ), σε διάφορες γωνίες και με αυτό επιτυγχάνεται η αναγνώριση του φάσματος των χαρακτηριστικών ακτίνων η οποία οδηγεί στην αναγνώριση των χημικών στοιχείων του εξεταζόμενου δείγματος, δηλαδή στην ποιοτική ανάλυση αυτού. Τέλος από τη σύγκριση των εντάσεων της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας που προέρχεται από κάθε χημικό στοιχείο του δείγματος με την ένταση της ακτινοβολίας συγκριτικού δείγματος (standard) επιτυγχάνεται και η ποσοτική ανάλυση (Whiston 1987).

Τα δείγματα στα οποία προσδιορίστηκε η χημική σύσταση με την παραπάνω μέθοδο λειοτριβήθηκαν σε κοκκομετρία κάτω των 60μm και στη συνέχεια πιάστηκαν εντός ειδικής μήτρας, με πίεση ~150atm. Η ακτινοσκόπηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση λυχνίας Pd, με τάση λυχνίας $U = 30\text{kV}$, και ένταση ρεύματος $I = 100\mu\text{A}$. Οι συνθήκες μέτρησης των δειγμάτων ήταν ένταση $I = 250\mu\text{A}$, και τάση μέτρησης 40KV για τα βαρέα στοιχεία (Fe, Mn, Ti, Ca, K) και 20KV για τα ελαφρά (P, Si, Al, Mg, Na).



Εικόνα 3.3: Σχηματική παράσταση της διάταξης φασματομέτρου ακτίνων –X (Pecsok et al.1980).

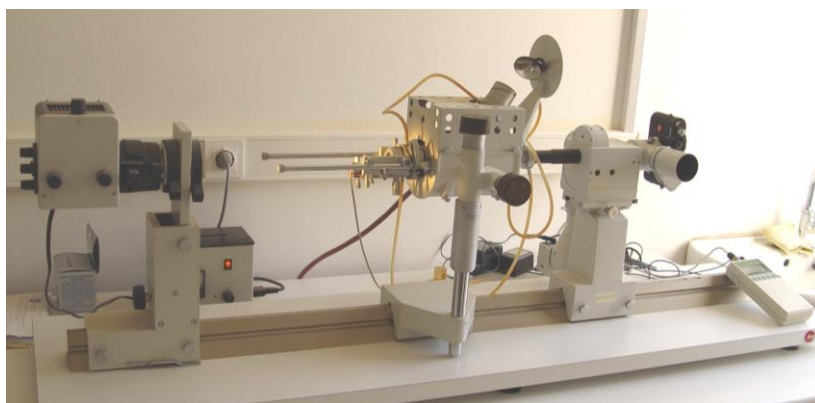
3.3. Θερμαινόμενο μικροσκόπιο οριζόντιου άξονα

Για τη μελέτη της συμπεριφοράς συσσωμάτωσης και τήξεως των δειγμάτων βωξίτη και ιπτάμενης τέφρας της Μελίτης – Αχλάδας στη παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκε το θερμαινόμενο μικροσκόπιο οριζόντιου άξονα της εταιρείας Leitz Wetzlar (εικ. 3.4).

Με το θερμαινόμενο μικροσκόπιο καθορίζεται η συμπεριφορά πυροσυσσωμάτωσης και τήξεως (θερμοκρασία αρχικής παραμόρφωσης, θερμοκρασία μαλάκυνσης, θερμοκρασία ημισφαιρίου και θερμοκρασία ροής) ενός ετερογενούς στερεού υλικού που λόγω της ετερογένειάς του δεν έχει συγκεκριμένη θερμοκρασία τήξεως (π.χ. κεραμικά, σκωρίες, τέφρες κ.α.).

Για το σκοπό αυτό δείγμα κόκκων του εξεταζόμενου υλικού μορφοποιείται συνήθως σε σχήμα κυλίνδρου ή κύβου διαστάσεων μερικών mm και τοποθετείται στο εσωτερικό του κλιβάνου του μικροσκοπίου (εικ. 3.4). Στη συνέχεια γίνεται ρύθμιση του κλιβάνου, έτσι

ώστε να συντελείται σταδιακή άνοδος της θερμοκρασίας του με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό (**DIN 51730**). Κατά τη διάρκεια της ανόδου της θερμοκρασίας το εξεταζόμενο δείγμα παρατηρείται με τη βοήθεια του συστήματος των μεγεθυντικών φακών του μικροσκοπίου και φωτογραφίζεται στις θερμοκρασίες εκείνες που λαμβάνουν χώρα η αρχική παραμόρφωση, η θερμοκρασία μαλάκυνσης, η θερμοκρασία ημισφαιρίου και η θερμοκρασία ροής.



Εικόνα 3.4: Θερμαινόμενο μικροσκόπιο οριζόντιου άξονα του εργαστηρίου Γενικής & Τεχνικής Ορυκτολογίας.

3.4. Δοκιμές περιορισμού της περιεκτικότητας σε σίδηρο στην ιπτάμενη τέφρα και το βωξίτη

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί διαχωρισμός και απόρριψη των πλουσιότερων σε σιδηρούχα συστατικά κλασμάτων του βωξίτη και της ιπτάμενης τέφρας της Μελίτης – Αχλάδας, έγιναν προσπάθειες στο μεν βωξίτη με τη βοήθεια μεθόδου διαλυτοποίησης (Meerha – Jackson) στη δε ιπτάμενη τέφρα με μέθοδο τόσο διαλυτοποίησης όσο και κοκκομετρικού διαχωρισμού με κόσκινα και τη μέθοδο Atterberg, καθώς και με μαγνητικό διαχωρισμό.

α) Κοκκομετρικός διαχωρισμός

Ο διαχωρισμός πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τη σειρά κόσκινων της Retsch, (Γερμανική). Τα κόσκινα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αυτά των 112μm, 71μm, 40μm, 20μm. Το διερχόμενο από το κόσκινο των 20μm υλικό τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως και αναδεύτηκε με νερό. Το συμπύκνωμα τοποθετήθηκε στο σωλήνα καθίζησης Atterberg. Ο χρόνος παραμονής του (t) υπολογίστηκε στις 21 ώρες και 5 λεπτά σύμφωνα με τον ακόλουθο μαθηματικό τύπο.

$$t = h \cdot 18 \cdot n / D^2 \cdot (d_{sf} - d_y) \cdot g, \text{ όπου}$$

- h = Ύψος στήλης Atterberg,
- n = ιξώδες νερού,
- D = το μέγεθος των σωματιδίων ($2\mu\text{m}$),
- d_{sf} = πυκνότητα σφαίρας σωματιδίου της I.T.,
- d_y = πυκνότητα νερού,
- g = επιτάχυνση της βαρύτητας.

Από το διαχωρισμό αυτό προέκυψαν δύο κλάσματα ένα κλάσμα κοκκομετρίας 2 έως $20\mu\text{m}$ και ένα $>2\mu\text{m}$.

α) μαγνητικός διαχωρισμός

Για το μαγνητικό διαχωρισμό χρησιμοποιήθηκε ο ξηρός επαγωγικός μαγνητικός διαχωριστής υψηλής έντασης (High Intensity Induced Roll Magnetic Separator MIH (13) 111-5 της Capco) του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης. Ο μαγνητικός διαχωρισμός εφαρμόστηκε τόσο στο αρχικό δείγμα της ιπτάμενης τέφρας αλλά και σε ένα μέρος των κλασμάτων ($+112\mu\text{m}$, 40 έως $112\mu\text{m}$ και -40) αυτής που προέκυψαν μετά από κοκκομετρικό διαχωρισμό με τη χρήση κοσκίνων.

Πραγματοποιήθηκαν δύο διαδοχικά περάσματα του υλικού σε δύο διαφορετικές ταχύτητες περιστροφής: 150 rpm και 90rpm. Ακόμα, μηδενίζοντας το μαγνητικό πεδίο, ορίστηκαν οι θέσεις των λεπίδων διαχωρισμού, έτσι ώστε όλο το υλικό να περνάει οριακά στο μη μαγνητικό και κατόπιν πραγματοποιήθηκαν τέσσερα περάσματα στο μαγνήτη, μεταβάλλοντας την ένταση του μαγνητικού πεδίου και κρατώντας σταθερή την ταχύτητα περιστροφής του τύμπανου, η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος ήταν για το πρώτο πέρασμα 0,20 Ampere, για το δεύτερο 0,5, και για το τελευταίο 0,8 Amperes (έγινε δοκιμή και για 0,10 Ampere αλλά πάνω από το 99% του δείγματος πήγε στο μη μαγνητικό και για τις δύο ταχύτητες περιστροφής).

β) Διαλυτοποίηση με μέθοδο Meerha - Jackson

Η απομάκρυνση του σιδήρου από τα δείγματα της I.T. και του βωξίτη επιχειρήθηκε μέσω της μεθόδου Meerha-Jackson. Η διαλυτοποίηση με τη μέθοδο Meerha-Jackson έγινε ως ακολούθως: σε ένα γραμμάριο δείγματος προσετέθησαν 40 ml 0,3M κιτρικό Νάτριο ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3\text{SH}_2\text{O}$) και 5 ml, 1M σόδα (NaHCO_3). Θερμαίνοντας στους 80 - 100°C με ταυτόχρονη ανάδευση προσετέθησαν 1g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (διθειονικό νάτριο) συνεχιζόμενης της ανάδευσης στην ίδια θερμοκρασία επί 15 λεπτά. Αφού η θερμοκρασία του διαλύματος επανήλθε σε θερμοκρασία δωματίου γίνεται καθίζηση με φυγοκεντρικό διαχωριστή επειδή το ίζημα δεν είχε αποχρωματισθεί επαναλήφθηκε η ίδια διαδικασία. Τα προϊόντα της διαλυτοποίησης ζυγίστηκαν και στη συνέχεια αναλύθηκαν με τη μέθοδο της περίθλασης των ακτίνων -X.

3.5. Δημιουργία και έψηση δοκιμίων

Μετά από την επιλογή των πρώτων υλών (βωξίτες, καολίνες, σερπεντινίτες / ολιβινίτες, μαγνησίτες, ιπτάμενη τέφρα) και το σχεδιασμό των αναλογιών των συνθέσεων από τις οποίες επρόκειτο να επιχειρηθεί η παραγωγή κεραμικών μαζών, ακολούθησε ανάμιξη και άλεση αυτών και στη συνέχεια μορφοποίηση τους σε σειρές δοκιμίων και έψηση των τελευταίων.

α) Άλεση

Προκειμένου να ομογενοποιηθούν οι συνθέσεις και να αυξηθεί η ειδική επιφάνεια του υλικού, οι συνθέσεις αλέστηκαν με συσκευή FRITSCH-BICO pulverizer, ώστε το υλικό μετά την άλεση να διέρχεται από το κόσκινο των 160 μm . Η κατανομή των κόκκων των διαφόρων συνθέσεων προσδιορίστηκε με κοκκομετρικό αναλυτή Laser του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Η αρχή λειτουργίας του οργάνου βασίζεται στην εκτροπή των ακτίνων Laser από την ευθεία πορεία τους, όταν αυτές προσπίπτουν σε κόκκους. Η γωνία εκτροπής εξαρτάται από το μέγεθος του κόκκου και συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος, τόσο μικρότερη είναι η γωνία εκτροπής και αντίστροφα. Το όργανο αυτό αποτελείται από τη μονάδα αιώρησης με σύστημα υπερήχων για την ανάδευση, διασπορά και αποφυγή της κροκίδωσης των κόκκων, την οπτική μονάδα και έναν υπολογιστή. Κατά τη διαδικασία της μέτρησης το αιώρημα με τη βοήθεια μιας αντλίας, κυκλοφορεί συνεχώς μεταξύ του κελιού μέτρησης και της δεξαμενής (sample suspension unit).

β) μορφοποίηση

Για κάθε σύνθεση παρασκευάστηκαν κυλινδρικά δοκίμια διαστάσεων:

α) διάμετρος 40mm και πάχος 9-11mm

β) διάμετρος 30mm και πάχος 40mm

γ) // 40mm και // 40mm

δ) // 8-10mm και // 25mm,

προκειμένου αυτά να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της αντοχής σε μονοαξονική θλίψη (β), της πυριμαχικότητας υπό φορτίο (γ) ή το συντελεστή θερμικής διαστολής (δ).

Η μορφοποίηση των δοκιμίων έγινε με μονοαξονική συμπίεση του υλικού σε ένα σκληρό μεταλλικό καλούπι μέσω ενός εμβόλου, με υδραυλική πρέσα. Οι σκόνες που χρησιμοποιήθηκαν είχαν ένα μικρό ποσοστό υγρασίας της τάξης 4 - 6%.

γ) έψηση

Η έψηση των δοκιμών πραγματοποιήθηκε σε ηλεκτρικά θερμαινόμενο κλίβανο του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας σε θερμοκρασίες 1250 έως 1500°C σε οξειδωτικές συνθήκες. Ο ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας του κλιβάνου ήταν σταθερός, συνήθως 10°C/min, εκτός των συνθέσεων που περιείχαν μαγνησίτη, ενώ ο ρυθμός πτώσης της θερμοκρασίας ήταν ο ίδιος σε όλα τα δοκίμια.

3.6. Συρρίκνωση - Πορώδες - Πυκνότητα

Η πυροσυσσώματωση που λαμβάνει χώρα κατά την έψηση μιας μάζας από την οποία προκύπτει ένα κεραμικό μειώνει σημαντικά το ποσοστό των πόρων με αποτέλεσμα τη συρρίκνωση της μάζας. Για να επιτευχθούν τελικά σχήματα (προϊόντα) με διαστάσεις, πρέπει το μέγεθος της συρρίκνωσης να είναι ελεγχόμενο και να μη δημιουργούνται παραμορφώσεις (Κοντόπουλος 1983). Είναι πολύ σημαντικό η συρρίκνωση να είναι όσο το δυνατόν περιορισμένη, πρώτες ύλες με συρρίκνωση <4-6% χρησιμοποιούνται χωρίς την προηγούμενη πύρωσή τους. Επίσης πυρίμαχα τα οποία ψήνονται μετά την τοποθέτησή τους (π.χ. επενδύσεις κλιβάνων) είναι πολύ σημαντικό να έχουν όσο το δυνατόν περιορισμένη συρρίκνωση. Η συρρίκνωση των κεραμικών μαζών που προέκυψαν από την έψηση μετρήθηκε με παχύμετρο με ακρίβεια 0,01mm.

Το πορώδες και η πυκνότητα των ψημένων δοκιμών προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Αρχιμήδη σύμφωνα με την **DIN EN 993-1**. Για την εφαρμογή της μεθόδου χρησιμοποιήθηκε διάταξη αποτελούμενη από: ζυγό ακριβείας 0,01g, αντλία κενού και γυάλινο ξηραντήρα (εικ. 3.5). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή το δοκίμιο ζυγίζεται και στη συνέχεια τοποθετείται μέσα στο ξηραντήρα όπου εφαρμόζεται κενό, ακολουθεί πλήρωση του ξηραντήρα με νερό έως το 50% του ύψους των δοκιμών και αναμονή έως ότου το νερό εισχωρήσει σε όλους τους πόρους. Στη συνέχεια προσδιορίζεται η μάζα του εμβαπτισμένου δοκιμίου με ζύγιση εντός δοχείου με νερό και κατόπιν απομάκρυνση του δοκιμίου από το νερό και ζύγιση του στον αέρα.

Το φαινόμενο πορώδες (πα) υπολογίζεται με βάση τη σχέση:

$$\pi\alpha(\%) = \left[\frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \right] * 100, [\%]$$

Και η πυκνότητα (ρ_b) με τη σχέση:

$$\rho_b = \left[\frac{m_1}{m_3 - m_2} \right] * \rho_{liq} \text{ [g / cm}^3\text{]}, \text{ όπου:}$$

m_1 = μάζα ξηρών δοκιμών (ακρίβεια 0,01g),

m_2 = μάζα των εμβαπτισμένων δοκιμών σε ζυγό εντός δοχείου με νερό,

m_3 = εμβαπτισμένη μάζα σε ζυγό εκτός νερού,
 ρ_{liq} = πυκνότητα υγρού (νερό) σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, υπολογίζεται
 από πίνακες.



Εικόνα 3.5: Πειραματική διάταξη της μεθόδου DIN EN 993-1 (Εργαστήριο Γενικής & Τεχνικής Ορυκτολογίας).

3.7. Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη

Η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη των κυλινδρικών δοκιμίων προσδιορίστηκε με τη πρότυπη μέθοδο **ASTM C109**. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο ένα δοκίμιο του δείγματος με διαστάσεις 30x40mm τοποθετήθηκε ανάμεσα σε δύο πλάκες φόρτισης σε μια πρέσα υψηλής πίεσης όπου εξασκήθηκε μονοαξονική πίεση. Η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη (Co) υπολογίστηκε, σύμφωνα με τη σχέση (**Αγιουτάντης 2002**):

$$Co = \frac{F_{\max}}{A} \text{ [MPa]}, \text{ όπου:}$$

- F_{\max} : το μέγιστο φορτίο που δέχτηκε το δοκίμιο μέχρι να αστοχήσει,
- A : η επιφάνεια που υπολογίζεται από τη μέση διάμετρο του δοκιμίου.

Για κάθε δείγμα εξετάστηκαν 5 ή 6 δοκίμια αφού μετρήθηκαν η διάμετρος και το ύψος με ακρίβεια 0,01mm. Το φορτίο κατά τη διάρκεια της δοκιμής επιβαλλόταν χωρίς διακοπές με σταθερό ρυθμό φόρτισης μεταξύ 0,5 - 1,0MPa/sec και καταγράφηκε με ακρίβεια 1%.

3.8. Πυριμαχικότητα υπό φορτίο

Μέτρο για την πυριμαχικότητα υπό φορτίο είναι η αντίσταση των δοκιμίων μιας μάζας σε παραμόρφωση όταν υποβάλλονται σε μια ορισμένη τάση συμπίεσεως, σε ορισμένη θερμοκρασία και για ορισμένο χρόνο (**ASTM C583**). Η πυριμαχικότητα υπό φορτίο προσδιορίστηκε με τη συσκευή RUL/CIC 421 της εταιρίας Netzsch, του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου του Πολυτεχνείου του Freiberg.

Η συσκευή για τη δοκιμή αυτή συνίσταται από ένα κλίβανο εφοδιασμένο με ένα σύστημα μέσω του οποίου μπορεί να φορτισθεί το δοκίμιο. Τα δοκίμια είχαν τη μορφή ενός κυλίνδρου διαστάσεων 40x40 mm. Το δοκίμιο φορτίζεται με φορτίο 1,758 kp/cm² (25psi) και στη συνέχεια θερμαίνεται με προδιαγεγραμμένη άνοδο της θερμοκρασίας, μέχρις ότου επέλθει κατάρρευση του δοκιμίου. Σαν αποτέλεσμα της δοκιμής αναφέρεται η θερμοκρασία στην οποία επήλθε η κατάρρευση.

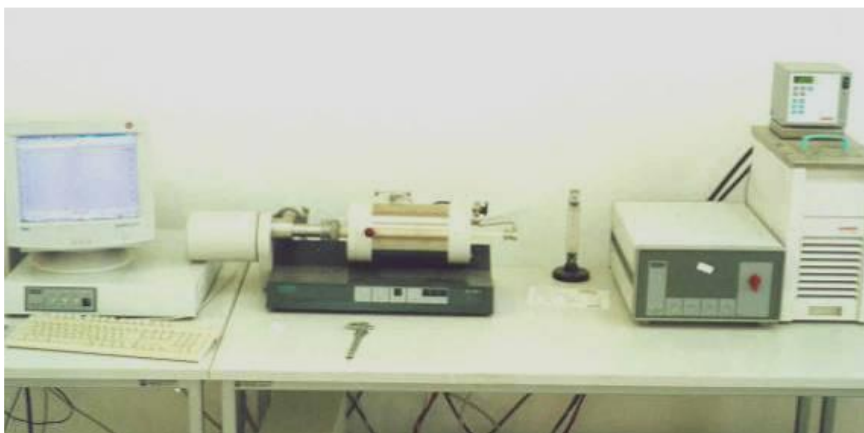
3.9. Διαστολομετρία

Για τον προσδιορισμό του γραμμικού συντελεστή θερμικής διαστολής των ψημένων μαζών χρησιμοποιήθηκε το διαστολόμετρο Netzsch DIL 402C του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου (εικ. 3.6). Με τη βοήθεια του διαστολομέτρου καταγράφεται η μεταβολή του μήκους που παρουσιάζουν τα κεραμικά αντικείμενα κατά τη θέρμανσή τους και υπολογίζεται ο συντελεστής γραμμικής θερμικής διαστολής. Ο συντελεστής γραμμικής θερμικής διαστολής (α) ορίζεται από τη σχέση:

$$\alpha = dl/l_0dT,$$

όπου, dl είναι η μεταβολή του μήκους του υλικού, l_0 το μήκος στους 273°K και dT η μεταβολή της θερμοκρασίας (από 273 °K μέχρι T) .

Το διαστολόμετρο αυτό διαθέτει κλίβανο, εσωτερικά του οποίου υπάρχει ένας κύλινδρος που λειτουργεί ως δειγματοφορέας. Στο εσωτερικό του υπάρχει ράβδος από οξειδίο του αργιλίου που έχει τη δυνατότητα να κινείται και να μετράει τη μεταβολή του μήκους, και επιπλέον, ένα θερμοστοιχείο το οποίο πρέπει να βρίσκεται όσο το δυνατό πιο κοντά στο δείγμα αλλά να μην εφάπτεται. Η ακρίβεια μέτρησης του l_0 είναι 1,25 nm ενώ η θερμοκρασία του κλιβάνου φτάνει συνήθως έως τους 1650°C. Στα παρελκόμενα του διαστολομέτρου ανήκουν επιπλέον μια μονάδα τροφοδοσίας του κεντρικού κλιβάνου, ένα καταγραφικό με H/Y και ένα υδατόλουτρο.

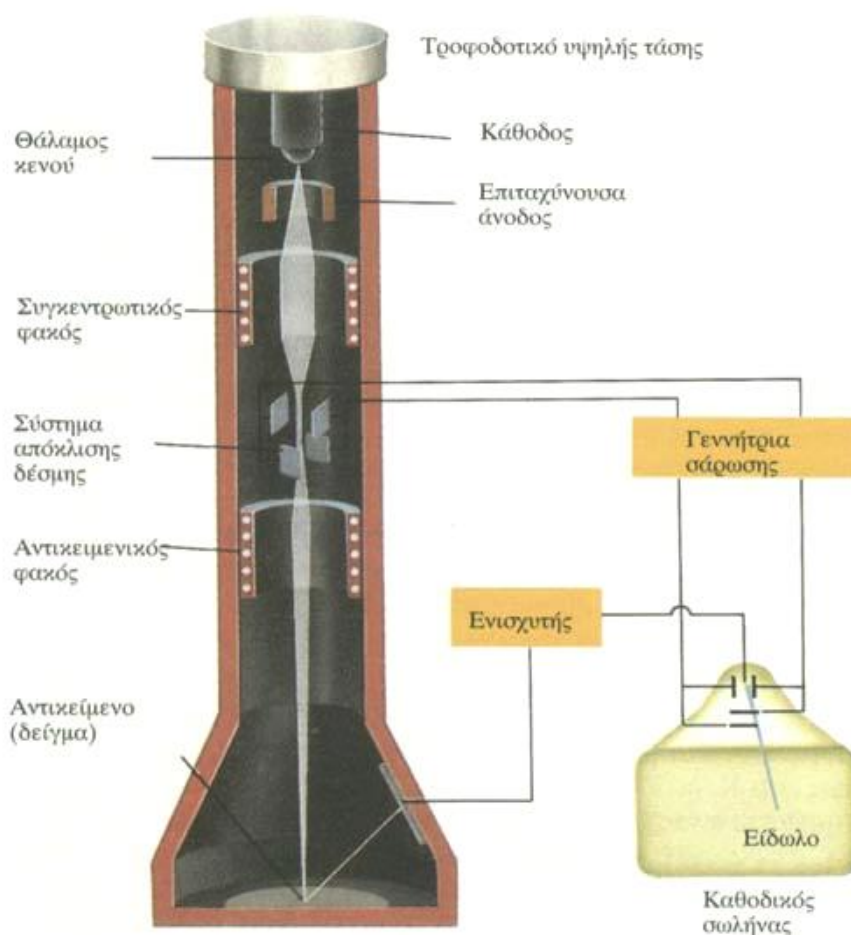


Εικόνα 3.6: Διαστολόμετρο Netzsch DIL 402C.

Μέσω ειδικού λογισμικού είναι δυνατόν να καθοριστεί ο επιθυμητός ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας, η μέγιστη τιμή της καθώς και άλλοι παράμετροι. Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν είχαν κυλινδρικό σχήμα με μήκος, 25mm και διάμετρο 8mm. Ο ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας που επιλέχθηκε είναι $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ και η τελική θερμοκρασία 1000°C . Για τη βαθμονόμηση του οργάνου χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα δείγματα οξειδίου του αργιλίου τα οποία ψήθηκαν στους 1500°C για δύο ώρες (Οικονόμου 2006, Κρητικάκη 2009).

3.10. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope) (εικ. 3.7) το εξεταζόμενο δείγμα σαρώνεται με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Καθώς η δέσμη σαρώνει το δείγμα, ηλεκτρόνια ανακρούονται από αυτό και συγκεντρώνονται σε μια άνοδο συλλογής, που διατηρείται σε δυναμικό μερικές εκατοντάδες βολτ θετικότερο ως προς το δείγμα. Το ρεύμα στην άνοδο συλλογής ενισχύεται και χρησιμοποιείται για να διαμορφώσει τη δέσμη ηλεκτρονίων σε καθοδικό σωλήνα, ο οποίος σαρώνεται σε συγχρονισμό με τη δέσμη του μικροσκοπίου. Ο καθοδικός σωλήνας παρουσιάζει έτσι ένα πολύ μεγεθυμένο είδωλο του αντικειμένου. Η δέσμη των ηλεκτρονίων παράγεται από τη θερμιονική εκπομπή ενός νήματος βολφραμίου και επιταχύνεται από ένα ηλεκτρικό πεδίο με τάση από 5 – 30kV. Καθώς η δέσμη προσπίπτει στην επιφάνεια του δοκιμίου και εισχωρεί σε ένα βάθος της τάξεως του 1μm προκαλεί την εκπομπή νέων ηλεκτρονίων, αλλά και ακτίνων -X από το δείγμα. Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από το δείγμα διακρίνονται σε δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered). Η κλασική εικόνα που συνήθως λαμβάνεται με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και βάσει της οποίας γίνεται η μελέτη των δειγμάτων σχηματίζεται από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (<http://www.unl.edu/>).



Εικόνα 3.7. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

Η ποσότητα των δευτερογενών ηλεκτρονίων, που εκπέμπονται από την επιφάνεια του δείγματος, εξαρτάται από τη γωνία πρόσπτωσης του πρωτογενούς ηλεκτρονίου και είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη είναι και η γωνία αυτή. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι ακμές, οι γωνίες και οι καμπυλώσεις μιας τραχείας επιφάνειας να φαίνονται “φωτεινότερες” από τα μέρη που είναι κάθετα στην προσπίπτουσα δέσμη, γι’ αυτό και η χρησιμοποίηση των δευτερευόντων ηλεκτρονίων οδηγεί σε απεικόνιση του ανάγλυφου της επιφάνειας του δείγματος (Secondary Electron Image, SEI).

Το προς εξέταση δείγμα επικαλύπτεται με ένα λεπτό στρώμα χρυσού προκειμένου να καταστεί αγωγίμη η επιφάνειά του, τοποθετείται σε θάλαμο όπου υπάρχει υψηλό κενό και βομβαρδίζεται με μια δέσμη ηλεκτρονίων. Από το όργανο λαμβάνονται εικόνες με τη βοήθεια των οποίων γίνονται οι οπτικές παρατηρήσεις του δείγματος. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το μοντέλο XL SERIES, EDAX Analysis, της εταιρείας Philips του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου του Πολυτεχνείου του Freiberg.

III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4. Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε στόχος της εργασίας ήταν η σύνθεση κεραμικών μουλιτικών, σπινελικών, κορδιεριτικών, από Ελληνικές πρώτες ύλες, οι οποίες είναι πλούσιες σε Al_2O_3 , MgO και δευτερευόντως σε SiO_2 και κατά το δυνατόν φτωχά σε Fe_2O_3 και αλκάλια. Έτσι επελέγησαν βωξίτες από την περιοχή Παρνασσού – Γκιώνας ως πηγή Al_2O_3 , καολίνες Μήλου και Δράμας ως πηγή Al_2O_3 αλλά και SiO_2 , σερπεντινίτες – ολιβινίτες Βούρινου Κοζάνης ως πηγή MgO και δευτερευόντως SiO_2 , μαγνησίτης Μαντουδίου ως πηγή MgO και πλούσιες σε Al_2O_3 Ι.Τ. από τον ΑΗΣ Μελίτης – Αχλάδας.

Τη συλλογή των δειγμάτων ακολούθησε ο χαρακτηρισμός τους από πλευράς ορυκτολογικής και χημικής σύστασης. Έγιναν προσπάθειες περιορισμού του Fe_2O_3 , στην Ι.Τ., (διαχωρισμός σε κοκκομετρικά κλάσματα, μαγνητικός διαχωρισμός, διαλυτοποιήσεις) και στο βωξίτη (διαλυτοποιήσεις). Στη συνέχεια σχεδιάστηκαν οι διάφορες συνθέσεις από τις οποίες αναμένετο ότι θα έδιναν, ανά περίπτωση, κεραμική μάζα πλούσια σε κορδιερίτη, μουλλίτη ή σπινέλιο. Μετά τη λειοτρίβησή τους προσδιορίστηκε η κατανομή μεγέθους των κόκκων (με κοκκομετρικό αναλυτή laser) και μορφοποίηση με μονοαξονική συμπίεση, ενώ σε ορισμένες συνθέσεις προσετέθη και νερό σε ποσοστό έως 6%.

Έγιναν δοκιμές σε διάφορες συνθήκες έψησης (ρυθμός θέρμανσης, θερμοκρασία παραμονής, χρόνος παραμονής) και προσδιορισμός διαφόρων ιδιοτήτων των κεραμικών μαζών που προέκυψαν ως προς τις ορυκτολογικές φάσεις (περίθλαση ακτίνων -X) και ως προς την υφή – δομή τους (ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης). Προσδιορίστηκε η συρρίκνωση, το πορώδες και η πυκνότητα (μέτρηση του φαινόμενου πορώδους και της πυκνότητας με τη μέθοδο του Αρχιμήδη) και οι μηχανικές τους ιδιότητες (αντοχή σε μονοαξονική θλίψη και πυριμαχικότητα υπό φορτίο). Επίσης σε κεραμικές μάζες με υψηλό ποσοστό σε κορδιερίτη έγινε προσδιορισμός του συντελεστή θερμικής διαστολής. Τέλος μετά την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων προτάθηκαν διάφορα πεδία πιθανής εφαρμογής των κεραμικών.

4.1. Δειγματοληψία

Τα δείγματα, που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα εργασία, είτε υπήρχαν στη διάθεση του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας (βωξίτης, καολίνης Μήλου και Ι.Τ.), είτε συλλέχτηκαν μετά από δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε στις περιοχές, Λευκόγεια του Ν. Δράμας, Πλατανοχώρι του Ν. Χαλκιδικής, Ορμύλιο του Ν. Χαλκιδικής,

Βούρινο του Ν. Κοζάνης και Βροντερό του Ν. Φλώρινας. Για την παρασκευή των συνθέσεων που μελετήθηκαν στη παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν έτσι τα παρακάτω δείγματα:

A) Δείγματα βωξίτη:

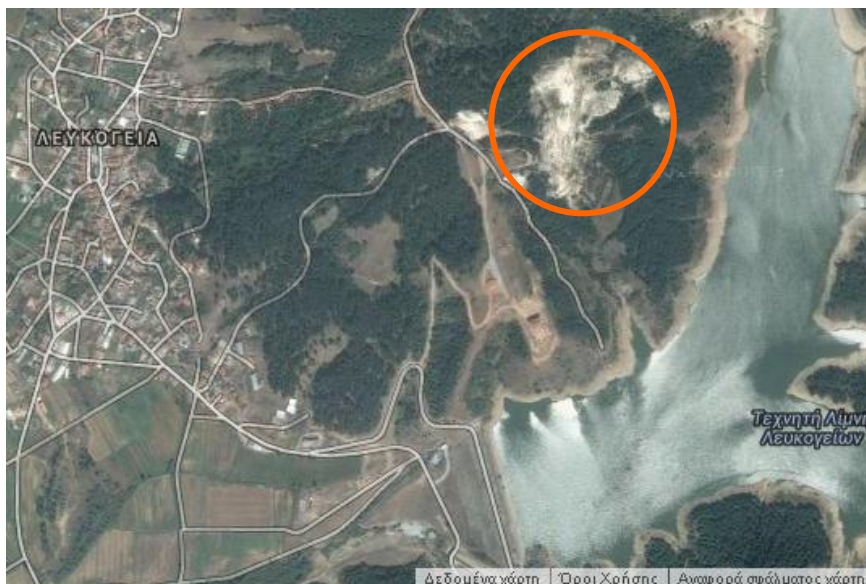
α) Δύο δείγματα διασπορικού - βαιμιτικού τύπου (δείγμα Α και Β) από την περιοχή Παρνασσού – Γκιώνας, τη δειγματοληψία των οποίων πραγματοποίησε η εταιρία «Αλουμίνιον της Ελλάδος», και

β) ένα δείγμα εισαγόμενου (τροπικού) γκιπσιτικού βωξίτη (δείγμα Γ) από την ίδια εταιρία.

B) Δείγματα Καολίνη:

α) Δύο δείγματα (δείγμα Α και Β) από την περιοχή Καστριανής της Νήσου Μήλου, τα οποία διατέθηκαν από την εταιρία «S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε» και

β) ένα δείγμα καολίνη από τη λεκάνη των Λευκογείων, περιοχή Χρυσοκέφαλο, του Ν. Δράμας. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στην περιοχή που βρίσκεται περίπου 1,5 km ανατολικά του χωριού Λευκόγεια πριν την τεχνητή λίμνη των Λευκογείων (εικ 4.1), στην περιοχή αυτή γίνεται κατά καιρούς εκμετάλλευση καολίνη.



Εικόνα 4.1: Περιοχή δειγματοληψίας καολίνη Λευκογείων του Ν. Δράμας.

Από μια έκταση ενός στρέμματος, περίπου, πάρθηκαν 8 δείγματα ποσότητας 1 έως 1,5 kg με χειροδιαλογή, πριν τη λήψη κάθε δείγματος απομακρύνθηκε το επιφανειακά αποσθρωμένο (εικ. 4.2) και στη συνέχεια από την ομογενοποίηση των 8 αυτών δειγμάτων προέκυψε το τελικό δείγμα που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.



Εικόνα 4.2: Συλλογή δείγματος καολίνη της περιοχής των Λευκογείων.

Γ) Δείγμα σερπεντινίτη / ολιβινίτη:

α) Το δείγμα σερπεντινίτη πάρθηκε από την περιοχή χρώμιο του όρους Βούρινος 6km δυτικά του χωριού Χρώμιο (εικ. 4.3). Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε μία έκταση περίπου 600m² (εικ. 4.4) από όπου πάρθηκαν 7 δείγματα βάρους περίπου 1,5 kg, από την ομογενοποίηση των οποίων προήλθε το τελικό δείγμα (δείγμα σερπεντινίτη).

β) Το δείγμα ολιβινίτη πάρθηκε από την περιοχή Βοϊδόλλακος που βρίσκεται 13km δυτικά του χωριού Χρώμιο στο όρος Βούρινος του Ν. Κοζάνης. Έγινε δειγματοληψία σε μία έκταση περίπου 700m² από όπου πάρθηκαν 8 δείγματα βάρους περίπου 1,5 kg, από την ομογενοποίηση των οποίων προήλθε το τελικό δείγμα (δείγμα ολιβινίτη).



Εικόνα 4.3: Περιοχές δειγματοληψίας σερπεντινίτη / ολιβινίτη στο όρος Βούρινος του Ν Κοζάνης.



Εικόνα 4.4: Σερπεντινίτης της περιοχής Βούρινο του Ν. Κοζάνης.

Δ) Δείγμα μαγνησίτη:

Το δείγμα μαγνησίτη που προέρχεται από την περιοχή Μαντούδι του Ν. Εύβοιας, μας το παραχώρησε το εργαστήριο Εμπλουτισμού των Μεταλλευμάτων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Ε) Δείγμα ιπτάμενης τέφρας:

Το δείγμα της Ι.Τ. διετεθή από τον ΑΗΣ Μελίτης – Αχλάδας (Φλώρινα) της ΔΕΗ και είχε συλλεχθεί από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα.

4.2. Χαρακτηρισμός των πρώτων υλών

Στα δείγματα που επελέγησαν έγινε χαρακτηρισμός από πλευράς χημικής και ορυκτολογικής σύστασης με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ακτίνων $-X$ φθορισμού και περιθλασιμετρίας ακτίνων $-X$, αντίστοιχα. Επιπλέον στο δείγμα της Ι.Τ. προσδιορίστηκαν οι θερμοκρασίες αρχικής παραμόρφωσης, μαλάκυνσης, ημισφαιρίου και ροής με τη βοήθεια θερμαινόμενου μικροσκοπίου οριζόντιου άξονα.

4.2.1. Ορυκτολογικές αναλύσεις

Τα αποτελέσματα των ποσοτικών ορυκτολογικών αναλύσεων των δειγμάτων βωξίτη παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1, των δειγμάτων καολίνη στον πίνακα 4.2, το δείγμα σερπεντινίτη / ολιβινίτη στον πίνακα 4.3, το δείγμα μαγνησίτη στον πίνακα 4.4 και το δείγμα της Ι.Τ. στον πίνακα 4.5.

α) Δείγματα βωξίτη

Τα δύο δείγματα βωξίτη Α και Β (βωξίτης περιοχής Παρνασσού – Γκιώνας 1^ο και 2^ο δείγμα) που όπως αναφέρθηκε, ήταν διασπορικού τύπου με ποσοστά σε διάσπορο 64 και 71% αντίστοιχα, εμφάνιζαν επίσης υψηλά ποσοστά σε αιματίτη (11%), οι διαφορές του ήταν κυρίως στο ποσοστό του βαιμίτη (13%) και στο άμορφο (3%) για το βωξίτη Α, ενώ ο βωξίτης Β περιείχε βαιμίτη μόνο 2% ενώ σημαντικό ήταν το ποσοστό σε άμορφα (8%) και ασβεστίτη 6%. Ο βωξίτης Γ (εισαγόμενος “τροπικός”, βωξίτης της εταιρίας «Αλουμίνιον της Ελλάδος») ήταν γκιπσιτικού τύπου με ένα ποσοστό γκιπσίτη της τάξεως του 63%, ενώ περιείχε επίσης σημαντικά ποσοστά τόσο σε άμορφα (13%) όσο και σε καολινίτη (11%) και γκαιτίτη (9%).

Πίνακας 4.1: Ορυκτολογική σύσταση δειγμάτων βωξίτη.

Ορυκτό	Χημικός τύπος	Βωξίτης Α	Βωξίτης Β	Βωξίτης Γ
Χαλαζίας	SiO ₂	-	-	1
Ρουτίλιο	TiO ₂	ι	-	ι
Γκιπσίτης	γ- Al(OH) ₃	-	-	63
Γκαιτίτης	α- FeO(OH)	3	ι	9
Αιματίτης	Fe ₂ O ₃	11	11	3
Ασβεστίτης	CaCO ₃	2	6	-
Ανατάσης	TiO ₂	2	2	ι
Βαιμίτης	γ- AlO(OH) ₃	13	2	-
Πυροχρωίτης	Mn(OH) ₂	2	-	-
Διάσπορο	α- AlO(OH) ₃	64	71	-
Καολινίτης	Al ₂ O ₃ 2SiO ₂ 2H ₂ O	-	-	11
Άμορφα	-	3	8	13
Σύνολο	-	100	100	100

ι= ίχνη

β) Δείγματα καολίνη

Τα δύο δείγματα καολίνη Α και Β (καολίνης περιοχής Καστριανής Μήλου 1^ο και 2^ο δείγμα), περιείχαν καολινίτη 42 και 34% αντίστοιχα και υψηλά ποσοστά σε άμορφα 27 και 32%, αντίστοιχα, το οποίο οφείλονταν στη παρουσία οπαλίου, ενώ σημαντικά ήταν και τα ποσοστά σε χριστοβαλίτη και τριδυμίτη τα οποία άγγιζαν αθροιστικά, και στα δύο δείγματα, το 28%. Ο καολίνης της Δράμας (καολίνης Γ) περιέχει ένα ποσοστό σε αλλοϋσίτη κοντά στο 43%, ενώ περιείχε επίσης υψηλά ποσοστά σε χαλαζία (38%) και μοσχοβίτη (18%).

Πίνακας 4.2: Ορυκτολογική σύσταση δειγμάτων καολίνη.

Ορυκτό	Χημικός τύπος	Καολίνης Α	Καολίνης Β	Καολίνης Γ
Χαλαζία	SiO ₂	2	3	38
Κ- άστριοι	K(AlSi ₃ O ₈)	-	-	1
Μοσχοβίτης	KAl ₂ [(OH,F) ₂ / (AlSi ₃ O ₁₀)]	-	-	18
Καολινίτης / Αλλοϋσίτη	Al ₂ O ₃ 2SiO ₂ 2H ₂ O	42	34	43
Αλουνίτης	KAl ₃ [(OH) ₆ / (SO ₄) ₂]	1	3	-
Τριδυμίτης	SiO ₂	5	6	-
Χριστοβαλίτης	SiO ₂	23	22	-
Άμορφα	-	27	32	-
Σύνολο	-	100	100	100

ι= ίχνη

γ) Δείγματα σερπεντινίτη / ολιβινίτη

Το δείγμα σερπεντινίτη περιείχε υψηλά ποσοστά σε χρυσοτίλη (67%) και λιζαρδίτη (18%), καθώς και σημαντικά ποσοστά σε αντιγορίτη (8%) και άμορφα (6%). Ο ολιβινίτης από την άλλη περιείχε υψηλά ποσοστά φορστερίτη (45%) και χρυσοτίλη (34%), καθώς και σημαντικά ποσοστά λιζαρδίτη (12%), και αμόρφων (8%).

Πίνακας 4.3: Ορυκτολογική σύσταση δειγμάτων σερπεντινίτη / ολιβινίτη.

Ορυκτό	Χημικός τύπος	Σερπεντινίτης	Ολιβινίτης
Ασβεστίτης	CaCO ₃	1	1
Χρυσοτίλης	Mg ₃ [(OH) ₄ /Si ₂ O ₅]	67	34
Λιζαρδίτης	Mg ₃ [(OH) ₄ /Si ₂ O ₅]	18	12
Αντιγορίτης	Mg ₃ [(OH) ₄ /Si ₂ O ₅]	8	-
Φορστερίτης	Mg ₂ SiO ₄	-	45
Άμορφα	-	6	8
Σύνολο	-	100	100

δ) Δείγμα μαγνησίτη

Ο μαγνησίτης ήταν υψηλής καθαρότητας (85% μαγνησίτης), ενώ περιείχε άμορφα 7% και μικρά ποσοστά λιζαρδίτη (2%), χαλαζία, ασβεστίτη, δολομίτη και χορτονόλιθο ~1%.

Τα άμορφα στο μαγνησίτη πιθανότατα οφείλονται στη παρουσία ένυδρου πυριτίου (οπάλιου ακτινογραφικά άμορφη φάση).

Πίνακας 4.4: Ορυκτολογική σύσταση δείγματος μαγνησίτη.

Ορυκτό	Χημικός τύπος	Μαγνησίτης
Χαλαζίας	SiO ₂	1
Ασβεστίτης	CaCO ₃	2
Δολομίτης	CaMg[CO ₃] ₂	1
Σεπιόλιθος	Mg ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂ ·6H ₂ O	ι
Μαγνησίτης	MgCO ₃	85
Χρυσοτίλης	Mg ₃ [(OH) ₄ /Si ₂ O ₅]	1
Λιζαρδίτης	Mg ₃ [(OH) ₄ /Si ₂ O ₅]	2
Χορτονόλιθος	(Mg,Fe) ₂ SiO ₄	1
Άμορφα	-	7
Σύνολο	-	100

ι= ίχνη

ε) Δείγμα ιπτάμενης τέφρας

Η Ι.Τ., η οποία προέρχεται από την καύση του λιγνίτη της περιοχής της Φλώρινας, έχει ένα πολύ μεγάλο ποσοστό σε άμορφα (74%), και σημαντικά ποσοστά σε Κ- και Ca-αστρίους που αθροιστικά φτάνουν το 9%, μουλλίτη (7%), χαλαζία (6%) και ερκυνίτη 3%.

Πίνακας 4.5: Ορυκτολογική σύσταση δείγματος ιπτάμενης τέφρας.

Ορυκτό	Χημικός τύπος	Ι.Τ. Μελ-Αχλ
Χαλαζίας	SiO ₂	6
Ασβεστίτης	CaCO ₃	ι
Αιματίτης	Fe ₂ O ₃	ι
Ανυδρίτης	CaSO ₄	1
CaO	-	ι
Αστριοι	K(AlSi ₃ O ₈) Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)	9
Ερκυνίτης	FeAl ₂ O ₄	3
Μαγνητίτης	Fe ³⁺ (Fe ²⁺ Fe ³⁺)O ₄	ι
Μουλλίτης	3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂	7
Άμορφα	-	74
Σύνολο	-	100

ι= ίχνη

4.2.2. Χημικές αναλύσεις

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων που έγιναν στις πρώτες ύλες παρουσιάζονται στο πίνακα 4.6.

α) Δείγματα βωξίτη

Παρατηρούμε ότι και στα τρία δείγματα βωξίτη το ποσοστό σε Al_2O_3 , ήταν πολύ υψηλό από 46,17% (βωξίτης Β) έως 55,16% (βωξίτης Α). Παρατηρούμε όμως ότι εξίσου σημαντικά ήταν και τα ποσοστά σε Fe_2O_3 τα οποία κυμαίνονται από 18,07% έως 23,39 % βωξίτης Α και Β αντίστοιχα, ενώ τέλος το ποσοστό σε SiO_2 και στα τρία δείγματα ήταν κάτω του 7%. Επιπλέον σημαντικό ήταν και το ποσοστό σε TiO_2 το οποίο κυμαίνεται από 2,60 έως 4,64% (βωξίτης Γ και Β αντίστοιχα).

β) Δείγματα καολίνη

Τα δείγματα καολίνη είχαν επίσης σημαντικά ποσοστά σε Al_2O_3 , 12,70% έως και 29,07% καολίνες Β και Γ αντίστοιχα, το ποσοστό σε SiO_2 ήταν σε όλα τα δείγματα >55% και έφτανε έως και το 67,90% καολίνης Β, ενώ σημαντικό ποσοστό σε K_2O (2,25%) παρουσίαζε ο καολίνης της Δράμας.

γ) Δείγματα σερπεντινίτη / ολιβινίτη

Στο δείγμα του σερπεντινίτη και του ολιβινίτη είχαμε υψηλό ποσοστό σε MgO ~42% ενώ και το ποσοστό σε SiO_2 ήταν ~40% και στα δύο δείγματα. Η κύρια διαφορά τους όσο αφορά τη χημική σύσταση ήταν στη περιεκτικότητά τους σε Fe_2O_3 3,19 και 9,23% καθώς και στην απώλεια πύρωσης (Α.Π.) 13,50 και 6,59%, για σερπεντινίτη και ολιβινίτη αντίστοιχα.

δ) Δείγμα μαγνησίτη

Το ποσοστό σε MgO του μαγνησίτη ξεπερνούσε το 40%, ενώ και η απώλεια πύρωσης (Α.Π.) έφτανε το 48% εξαιτίας του CO_2 που παράγονταν κατά την καύση. Σημαντικά ήταν επίσης τα ποσοστά σε SiO_2 και σε CaO 6,63 και 2,40% αντίστοιχα καθώς και η πολύ μικρή περιεκτικότητά σε Fe_2O_3 η οποία δεν ξεπερνούσε το 1%. Η χημική σύσταση των δειγμάτων των πρώτων υλών μας ήταν αυτή που έπαιξε το καθοριστικό ρόλο για το σχεδιασμό των διαφόρων συνθέσεων από τις οποίες μετά από έψηση έδωσαν κεραμικές μάζες με συγκεκριμένη ορυκτολογική σύσταση.

Πίνακας 4.6: Χημική σύσταση (% κ.β.) βωξιτών, καολινών, σερπεντινίτη/ ολιβινίτη, μαγνησίτη και ιπτάμενης τέφρας.

Δείγμα	Βωξίτης Α	Βωξίτης Β	Βωξίτης Γ	Καολίνης Α	Καολίνης Β	Καολίνης Γ	Σερπεντι -νίτης	Ολιβινίτης	Μαγνησίτης	Ι.Τ. Μελ-Αχλ
SiO ₂	6,67	2,43	6,80	63,39	67,90	55,19	40,18	39,10	6,63	51,49
Al ₂ O ₃	55,16	46,17	51,68	21,19	12,70	29,07	0,58	1,81	0,31	23,07
Fe ₂ O ₃	18,07	23,39	20,61	0,14	0,07	0,01	3,19	9,28	0,96	8,60
CaO	1,67	5,62	0,02	0,05	0,02	0,22	0,10	0,10	2,40	4,51
MgO	0,00	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	0,07	41,74	42,05	40,44	5,43
SO ₃	0,53	0,05	0,21	0,20	1,63	δ.α.	0,14	0,10	0,38	0,58
Na ₂ O	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	0,10	0,10	δ.α.	0,26
K ₂ O	0,00	δ.α.	0,01	δ.α.	0,03	2,25	0,04	0,09	0,28	2,79
TiO ₂	3,24	4,64	2,60	0,43	0,32	0,48	0,02	0,08	0,07	0,77
MnO	δ.α.	0,02	0,01	0,01	0,01	δ.α.	0,16	0,11	0,01	0,09
P ₂ O ₅	δ.α.	0,08	0,11	0,09	0,08	0,01	0,04	1,10	δ.α.	0,18
Α.Π.	13,86	17,65	17,94	14,51	17,19	11,25	13,50	6,59	48,15	2,28
Σύνολο	99,20	100,05	99,99	100,01	99,95	98,54	99,79	99,50	99,63	100,05

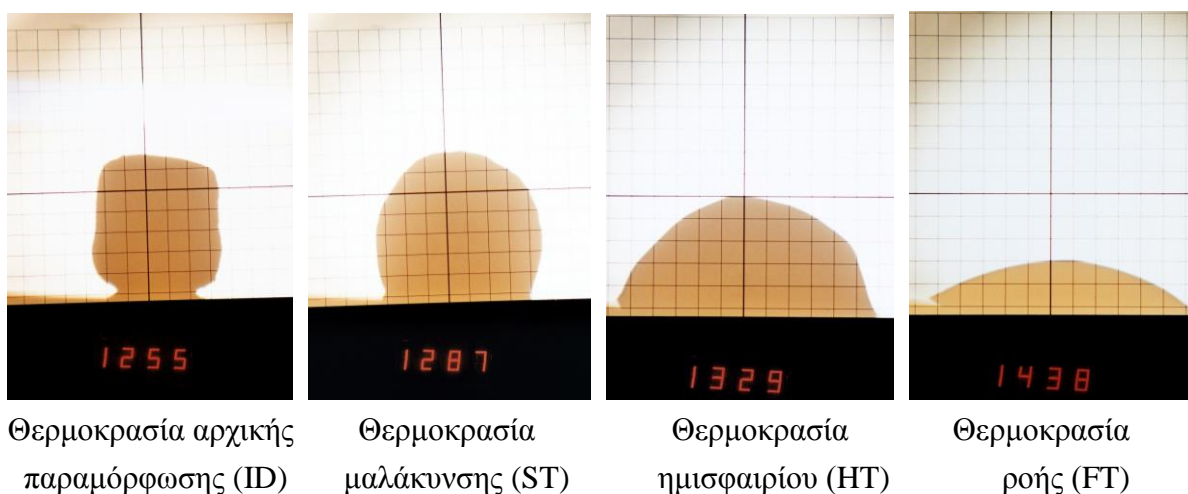
δ.α. = δεν αναλύθηκαν, Α.Π. = απώλεια πύρωσης.

ε) Δείγμα ιπτάμενης τέφρας

Εκτός από την ορυκτολογική και η χημική σύσταση της Ι.Τ. του ΑΗΣ Μελίτης - Αχλάδας ήταν διαφορετική σε σχέση με τις Ι.Τ. της περιοχής Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου. Το ποσοστό σε SiO_2 ήταν ~51,5% (βρίσκεται κυρίως στην άμορφη ορυκτολογικά φάση) και σε Al_2O_3 23,07%, επίσης σημαντικά ήταν τα ποσοστά σε Fe_2O_3 (8,60%) σε MgO (5,43%) και σε CaO (4,51%) ενώ περιείχε και ένα μικρό ποσοστό σε K_2O (~2,8%).

4.2.3. Θερμαινόμενο μικροσκόπιο οριζόντιου άξονα

Στο δείγμα της Ι.Τ. προσδιορίστηκε, με τη βοήθεια του θερμαινόμενου μικροσκοπίου, η θερμοκρασία αρχικής παραμόρφωσης, η θερμοκρασία μαλάκυνσης, η θερμοκρασία ημισφαιρίου και η θερμοκρασία ροής (εικ. 4.5).



Εικόνα 4.5: Χαρακτηριστικές εικόνες των σταδίων μεταβολής κατά τη θέρμανση του δοκιμίου του δείγματος Ι.Τ. του ΑΗΣ Μελίτης - Αχλάδας.

Η Ι.Τ. της Μελίτης – Αχλάδας έχει αρχίσει να παραμορφώνεται ήδη από τους 1250°C, ενώ κοντά στους 1290°C έχει φτάσει στη θερμοκρασία μαλάκυνσης. Η θερμοκρασία ημισφαιρίου ήταν κοντά στους 1330°C ενώ η θερμοκρασία ροής στους 1438°C.

4.3. Δοκιμές περιορισμού της περιεκτικότητας σε σίδηρο στην ιπτάμενη τέφρα και το βωξίτη

Σκοπός των δοκιμών εμπλουτισμού της Ι.Τ. και του βωξίτη ήταν η απομάκρυνση του Fe_2O_3 , που υπήρχε και στα δύο αυτά υλικά με ταυτόχρονο εμπλουτισμό του Al_2O_3 . Ο λόγος είναι ότι το Fe_2O_3 , λειτουργεί ως ευτηκτικό υποβιβάζει δηλαδή το σημείο τήξης της λειοτριβημένης σκόνης η οποία θα οδηγηθεί για έψηση, ενώ αντίθετα η αύξηση του Al_2O_3 θα αυξήσει την πυριμαχικότητα της κεραμικής μάζας που θα προκύψει μετά την έψηση. Για το λόγο αυτό έγιναν δοκιμές εμπλουτισμού της Ι.Τ. αλλά και του βωξίτη, όπως αναφέρθηκε, με μεθόδους κοσκίνησης, μαγνητικού διαχωρισμού (μόνο για την Ι.Τ.), αλλά και απομάκρυνση του σιδήρου με τη μέθοδο Meehra Jackson.

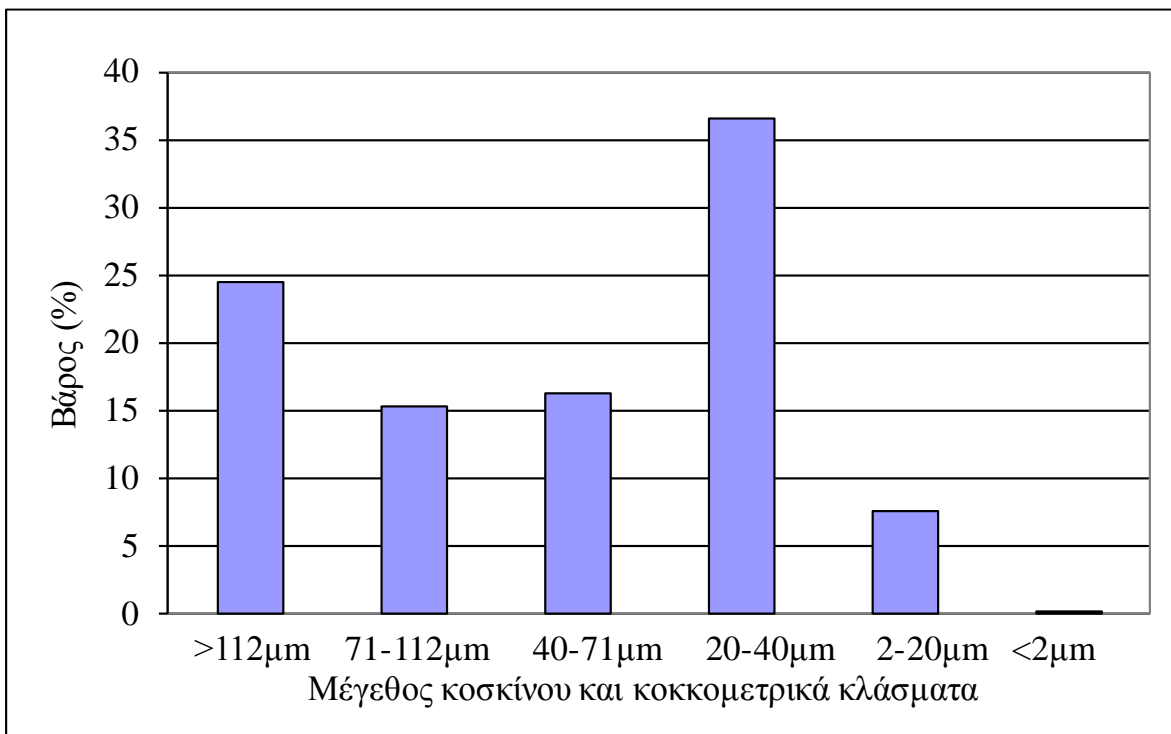
Στο βωξίτη δεν έγιναν προσπάθειες εμπλουτισμού με κοσκίνηση και με μαγνητικό διαχωρισμό εξαιτίας του ότι οι κόκκοι στα βωξιτικά κοιτάσματα αποτελούν συσσωματώματα λεπτομερών ορυκτών, δηλαδή συμφύσεων των ορυκτών του αργιλίου του σιδήρου αλλά και του πυριτίου. Όπως έδειξε διπλωματική εργασία του εργαστηρίου Εμπλουτισμού, (Κούγκνης 2009) η οποία είχε ως στόχο την προσπάθεια εμπλουτισμού διαφόρων δειγμάτων βωξίτη από την ίδια περιοχή δειγματοληψίας με αυτά της παρούσης εργασίας, ο διαχωρισμός των ορυκτών που αποτελούν το βωξίτη με φυσικές διεργασίες, δεν είναι εφικτός ή είναι ιδιαίτερα δύσκολος.

4.3.1. Ιπτάμενη τέφρα

Τα κύρια ορυκτολογικά χαρακτηριστικά του συνολικού δείγματος της Ι.Τ. του ΑΗΣ Αχλάδας – Μελίτης, όπως έδειξαν οι ορυκτολογικές αναλύσεις, ήταν τα άμορφα, οι άστριοι (κυρίως πλαγιόκλαστα), ο μουλλίτης, ο χαλαζίας (SiO_2) και ο ερκυνίτης (πιν. 4.5). Ως δευτερεύοντα συστατικά βρέθηκαν ανυδρίτης (CaSO_4), και μικρά ποσοστά σε αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), μαγνητίτη (Fe_3O_4). Στο ποσοστό των άμορφων περιλαμβάνεται η υαλώδης φάση, ενδεχομένως αμορφοποιημένες φάσεις από τη διάσπαση αργιλικών ορυκτών (π.χ. καολινίτη $\text{Al}_4[(\text{OH})_8/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, χλωρίτη, ιλλίτη), γι αυτό και το μεγάλο ποσοστό σε Al_2O_3 σε σχέση με τις λοιπές Ι.Τ., άκαυστος λιγνίτης και ενδεχομένως, άλλες κρυσταλλικές φάσεις, που περιέχονται σε πολύ μικρές ποσότητες και οι οποίες λόγω επικάλυψης των ανακλάσεων τους από ανακλάσεις των ορυκτών που προσδιορίστηκαν, δεν είναι δυνατόν να αναγνωριστούν.

α) κοκκομετρικός διαχωρισμός

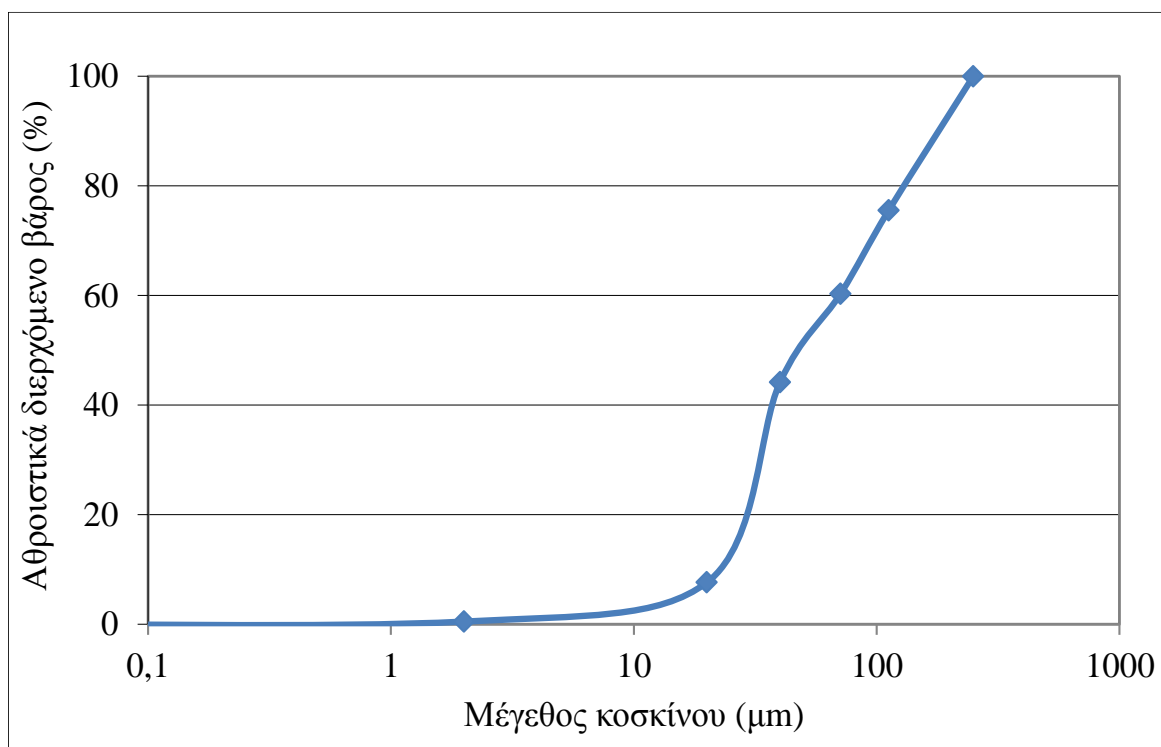
Η κατανομή του βάρους κάθε κλάσματος που προέκυψε με τη χρήση κόσκινων παρουσιάζεται στην εικόνα 4.6.α ενώ το αθροιστικός διερχόμενο βάρος από κάθε κόσκινο παρουσιάζεται στην εικόνα 4.6.β.



Εικόνα 4.6.α: Κοκκομετρική κατανομή της Ι.Τ. Μελίτης – Αχλάδας με κόσκινα.

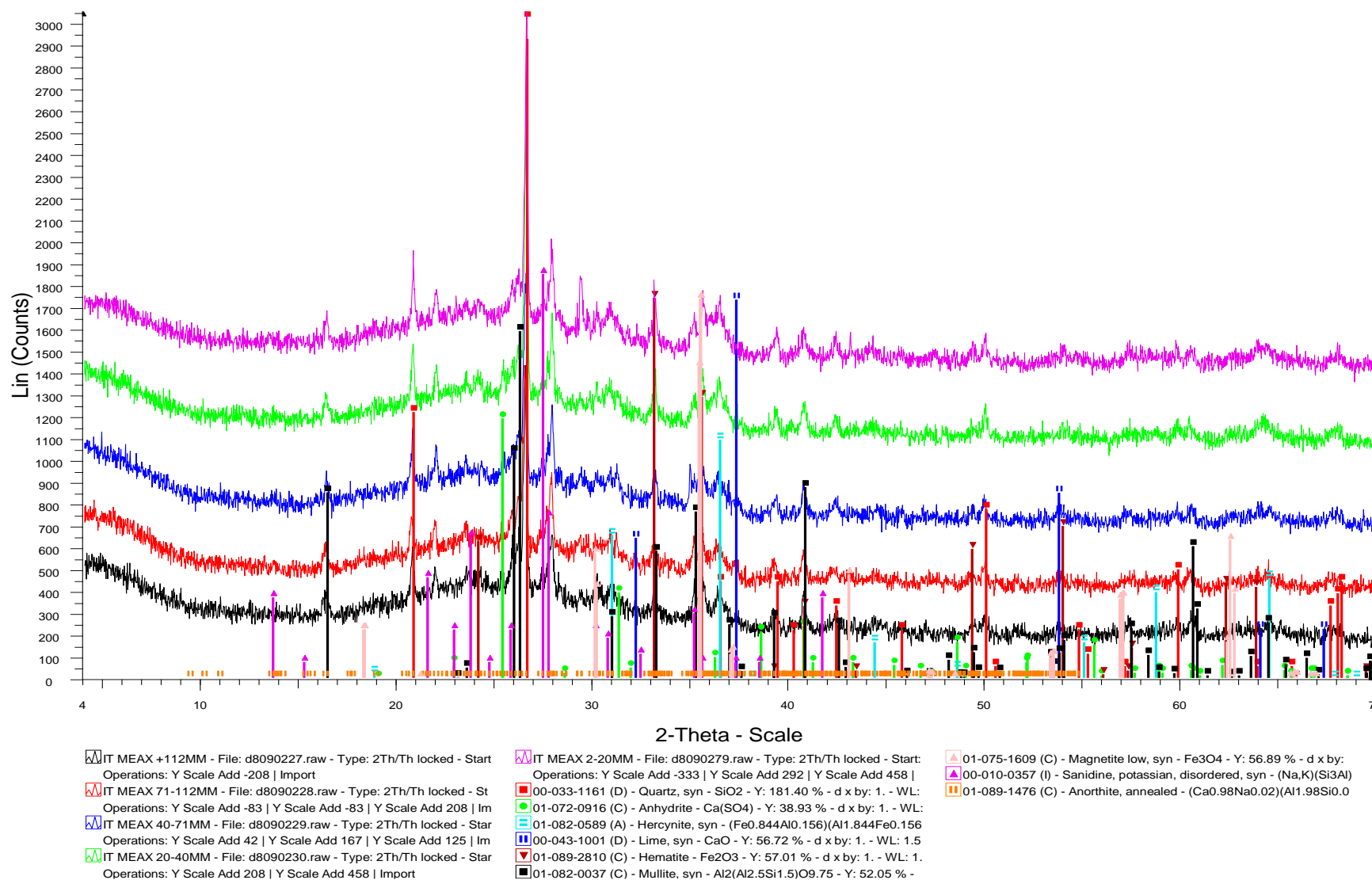
Όπως φαίνεται στην εικόνα 4.6.α το μεγαλύτερο μέρος της τέφρας αποτελεί το κλάσμα των 20 έως 40 μm με ποσοστό 36,54% και ακολουθούν το κλάσμα >112 μm με ποσοστό 24,49%, ενώ τα κλάσματα 71 - 112 μm , 40 - 71 μm και 2 - 20 μm καταλαμβάνουν ποσοστά 15,19%, 16,14% και 7,54% αντίστοιχα. Τέλος το μικρότερο κλάσμα <2 μm , είναι της τάξεως του 0,1%.

Στην εικόνα 4.6.β όπου φαίνεται το αθροιστικός διερχόμενο από τα κόσκινα υλικό παρατηρούμε ότι το μέσο μέγεθος κόκκου (d_{50}) είναι περίπου τα 50 μm , αυτό επαληθεύεται και από την κατανομή με χρήση κοκκομετρικού αναλυτή laser (παρουσιάζεται στην εικόνα 2 του παραρτήματος) όπου φαίνεται ότι το μέσο μέγεθος κόκκων είναι κάτω από τα 50 μm ενώ το εύρος κυμάνθηκε από 0,1 μm έως 350 μm .



Εικόνα 4.6.β: Αθροιστικά διερχόμενο βάρος της Ι.Τ. Μελίτης – Αχλάδας.

Τα αποτελέσματα από τις ορυκτολογικές αναλύσεις των κλασμάτων παρουσιάζονται στην εικόνα 4.7 και από τις χημικές στον πίν. 4.7. Η χημική σύσταση των κλασμάτων $<2\mu\text{m}$ (0,10%) δεν περιλαμβάνεται στον πίνακα αυτό, επειδή το ποσοστό που προέκυψε από τον κλασματικό διαχωρισμό κάθε δείγματος δεν επαρκούσε για την πραγματοποίηση της ποσοτικής χημικής ανάλυσης με τη μέθοδο φασματοσκοπίας ακτίνων -X φθορισμού.



Εικόνα 4.7: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X των κλασμάτων της Ι.Τ. Μελίτης – Αχλάδας >112 μ m, 71-112 μ m, 40-71 μ m και 20-40 μ m, 2-40 μ m.

Πίνακας 4.7: Χημική σύσταση (% κ.β.) των κλασμάτων της Ι.Τ. Μελίτης - Αχλάδας.

Δείγμα	Συνολικό	>140μm	71 - 140 μm	20 - 71 μm	2 - 20 μm
SiO ₂	51,49	51,32	50,63	50,45	51,22
Al ₂ O ₃	23,07	24,20	23,27	23,15	23,61
Fe ₂ O ₃	8,60	7,54	8,56	8,91	8,10
CaO	4,51	3,69	4,81	4,83	4,41
MgO	5,43	4,71	5,27	5,71	5,09
SO ₃	0,58	0,63	0,42	0,45	0,54
Na ₂ O	0,26	0,05	0,44	0,49	0,49
K ₂ O	2,79	2,99	2,94	2,79	2,97
TiO ₂	0,77	0,77	0,79	0,81	0,75
MnO	0,09	0,08	0,10	0,10	0,09
P ₂ O ₅	0,18	0,03	0,08	0,16	0,11
A.Π	2,28	4,39	2,46	2,35	2,39
Σύνολο	100,05	100,40	99,77	100,18	99,77

Από τα αποτελέσματα τόσο των χημικών όσο και των ορυκτολογικών αναλύσεων των επιμέρους κλασμάτων παρατηρείται ότι δεν υπήρξε ουσιαστικά εμπλουτισμός της Ι.Τ. σε Al₂O₃, αλλά ούτε και σημαντική μείωση σε κάποιο από τα κλάσματα του ποσοστού σε Fe₂O₃.

β) μαγνητικός διαχωρισμός

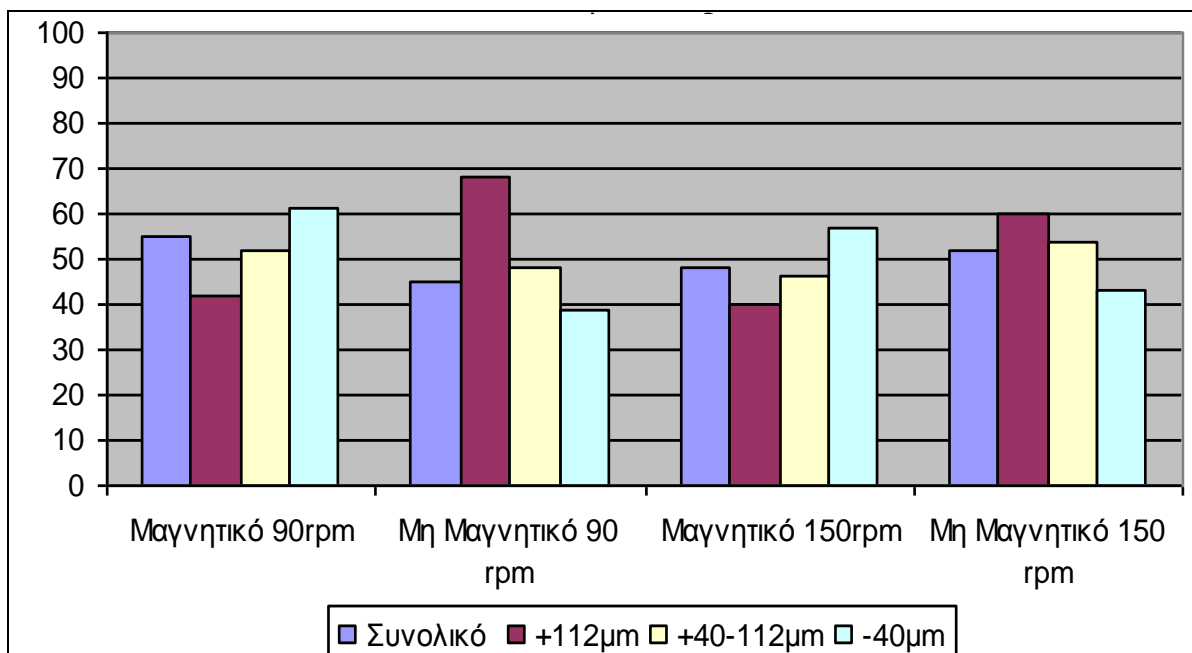
Στην Ι.Τ. της Μελίτης – Αχλάδας έγιναν προσπάθειες απομάκρυνσης του σιδήρου, τόσο στο αρχικό (συνολικό) δείγμα όσο και στα κοκκομετρικά κλάσματα (>112μm, 40 – 112μm και <40μm), με μαγνητικό διαχωρισμό. Οι δοκιμές του μαγνητικού διαχωρισμού με τον επαγωγικό μαγνητικό διαχωριστή σε 0,2 και 0,5 Ampere, δεν είχαν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Η κατανομή κατά βάρος μαγνητικού και μη μαγνητικού κλάσματος στο συνολικό δείγμα αλλά και τα διάφορα κλάσματα (+112μm, 40 – 112μm και <40μm), παρουσιάζεται στην εικόνα 2 του παραρτήματος.

Οι δοκιμές μαγνητικού διαχωρισμού για τη μέγιστη ένταση ρεύματος 0,8 Ampere στις 150 στροφές ανά λεπτό (rpm), παρουσιάζονται στον πίν. 4.8 και στην εικόνα 4.8. Όπως φαίνεται από τον πίν. 4.8 δεν επετεύχθη σε κανένα κλάσμα ένας ουσιαστικός διαχωρισμός μαγνητικού – μη μαγνητικού μέρους.

Πίνακας 4.8: Αποτελέσματα μαγνητικού διαχωρισμού Ι.Τ. με τις αντίστοιχες χημικές αναλύσεις και την κατανομή επί του κλάσματος για ένταση 0,8Α και 150rpm.

			Χημικές αναλύσεις %						
Τάξη μεγέθους	Προϊόν	Βάρος (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Α.Π
Συνολικό	Μαγνητικό	48,3	50,08	20,22	10,13	4,37	5,25	2,75	2,38
	Μη Μαγνητικό	51,7	52,90	25,92	7,07	4,65	5,61	2,83	2,18
	Σύνολο	100	51,49	23,07	8,60	4,51	5,43	2,79	2,28
>112 μm	Μαγνητικό	40,1	49,95	21,43	9,06	3,54	4,32	2,59	2,08
	Μη Μαγνητικό	59,9	53,01	26,13	6,92	4,68	5,64	2,83	2,36
	Σύνολο	100	51,48	23,78	7,99	4,11	4,98	2,71	2,22
40 - 112μm	Μαγνητικό	46,3	49,75	22,35	10,7	4,46	5,47	3,03	2,15
	Μη Μαγνητικό	54,7	52,55	26,01	7,08	4,70	5,67	2,81	2,39
	Σύνολο	100	51,15	24,18	8,89	4,58	5,57	2,92	2,27
<40μm	Μαγνητικό	58,1	48,74	21,67	10,01	4,74	5,37	2,72	2,02
	Μη Μαγνητικό	41,9	52,80	25,83	7,13	4,68	5,63	2,84	2,18
	Σύνολο	100	50,77	23,75	8,57	4,71	5,5	2,78	2,10

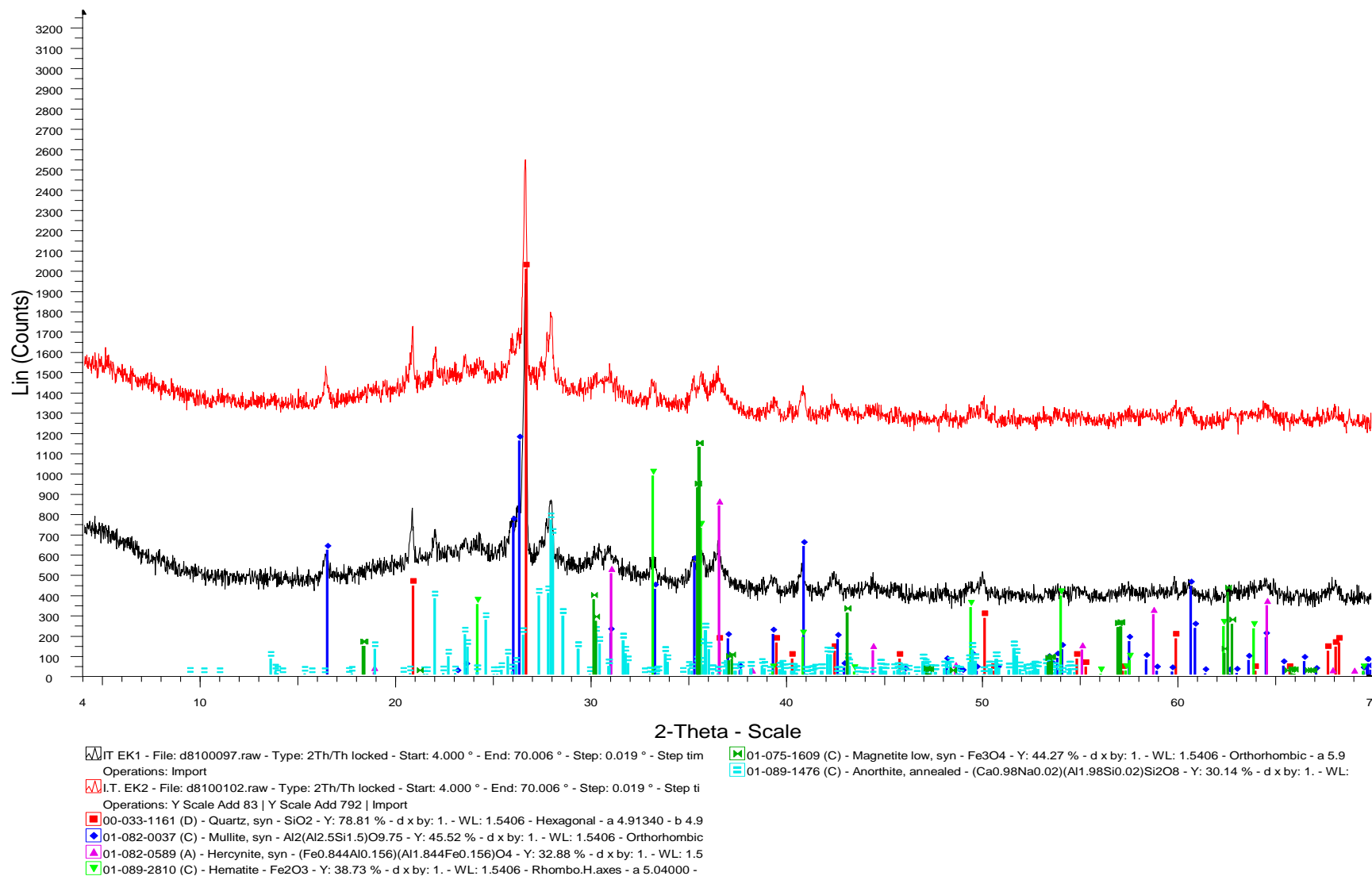
Η μέγιστη ένταση του διαχωρισμού σιδηρούχων – μη σιδηρούχων, παρατηρείται στο κλάσμα $> 112\mu\text{m}$, όπου το ποσοστό του Fe_2O_3 είναι 6,92 έναντι 8,60 που ήταν στο συνολικό δείγμα (πιν 4.6). Αυτό οφείλεται προφανώς στο ότι ο σίδηρος ευρίσκεται μέσα στην υαλώδη φάση της Ι.Τ., που αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος της (74% άμορφα, πιν. 4.5), η οποία περιέχει μόνο ίχνη αιματίτη και μαγνητίτη και πολύ χαμηλά ποσοστά ερκυνίτη, ορυκτά που περιέχουν σίδηρο.



Εικόνα 4.8: Κατανομή μαγνητικού και μη μαγνητικού κλάσματος μετά από μαγνητικό διαχωρισμό των κλασμάτων $+112\mu\text{m}$, $40 - 112\mu\text{m}$ και $-40\mu\text{m}$, σε μαγνητικό πεδίο 0,8 A σε 90 και 150 rpm.

γ) διαλυτοποίηση με τη μέθοδο Meehra Jackson

Στην Ι.Τ. της Μελίτης – Αχλάδας έγιναν προσπάθειες διαλυτοποίησης και απομάκρυνσης του σιδήρου. Τα σιδηρούχα ορυκτά που υπάρχουν στο βωξίτη είναι ο μαγνητίτης Fe_3O_4 , ο αιματίτης Fe_2O_3 και ο ερκυνίτης. Τα αποτελέσματα της απώλειας βάρους της Ι.Τ. μετά τη διαλυτοποίηση με τη μέθοδο Meerha – Jackson, έπειτα από δύο επαναλήψεις, παρουσιάζονται στον πίνακα 4.9. ενώ έγινε ακτινογράφιση των δειγμάτων μετά από κάθε επανάληψη ώστε να διαπιστωθεί εάν τα προαναφερθέντα ορυκτά απομακρύνθηκαν μετά τη διαλυτοποίηση.



Εικόνα 4.9: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων $-X$ της Ι.Τ. μετά από διαλυτοποίηση με τη μέθοδο Meehra Jackson, επανάληψη 1 και 2.

Πίνακας 4.9: Απώλεια βάρους κατά τη διαλυτοποίηση με τη μέθοδο Meerha – Jackson.

Δείγμα	Αριθμός επαναλήψεων	Βάρος (g) πριν	Βάρος (g) μετά	Απώλεια βάρους (g)	Απώλεια βάρους (%)
I.T.	1 ^η	1,002	0,989	0,013	1,29
	2 ^η	0,989	0,979	0,012	1,01

Από τα ακτινογραφήματα (εικ. 4.9) φαίνονται ξεκάθαρα οι εντάσεις του μαγνητίτη, του αιματίτη και του ερκυνίτη ακόμα και μετά την επανάληψη της διαλυτοποίησης. Με τη μέθοδο αυτή δεν υπήρξε ουσιαστική διαλυτοποίηση και απομάκρυνση του σιδήρου.

4.3.2. Βωξίτης

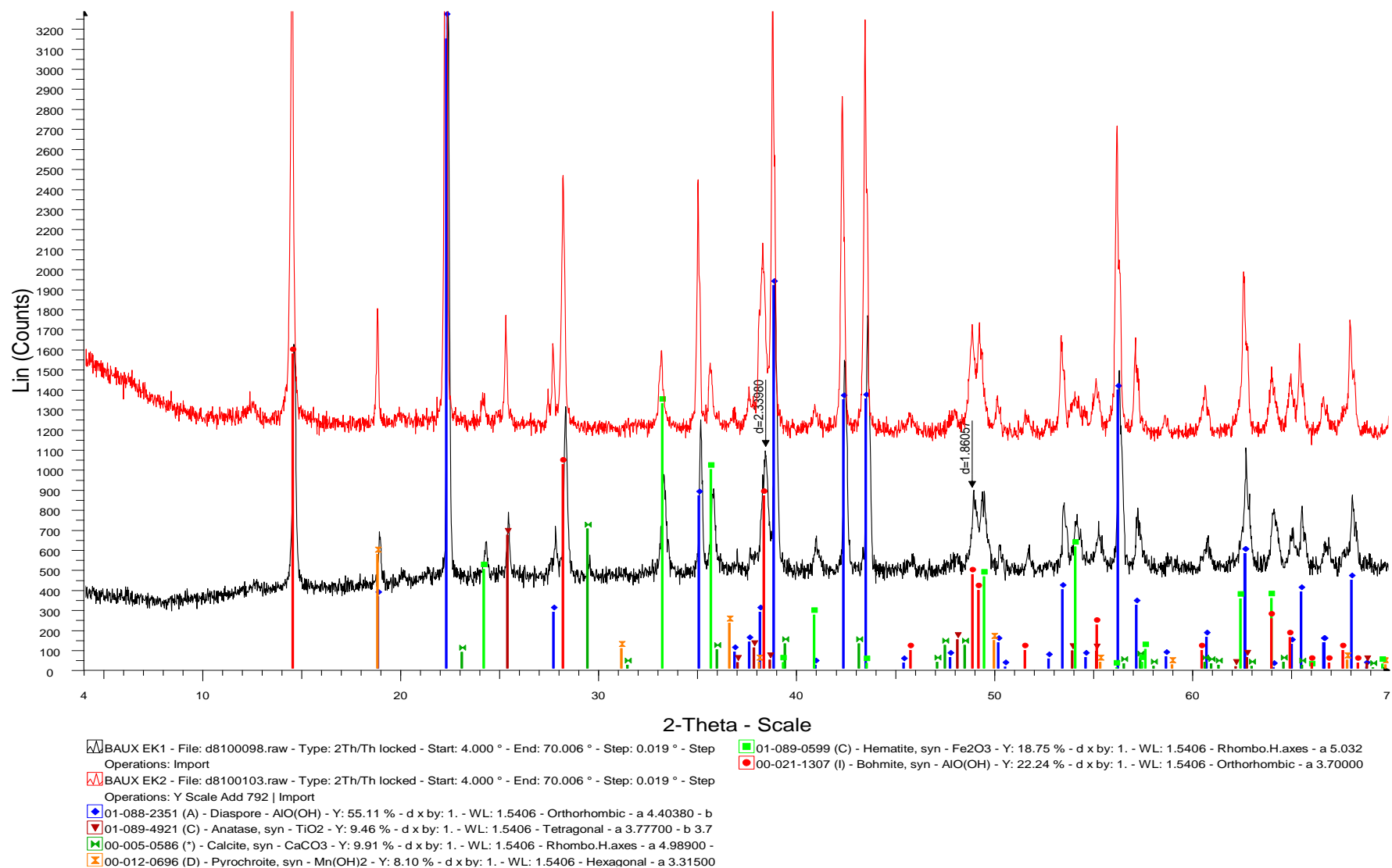
Εκτός από την I.T. της Μελίτης – Αχλάδας προσπάθειες διαλυτοποίησης και απομάκρυνσης του σιδήρου έγινε και στο βωξίτη. Τα σιδηρούχα ορυκτά που υπάρχουν στο βωξίτη είναι κυρίως ο αιματίτης Fe_2O_3 (~11%) και σε μικρότερο βαθμό ο γκαιτίτης $\alpha\text{-FeO(OH)}$ (έως 3%). Τα αποτελέσματα της απώλειας βάρους του βωξίτη μετά τη διαλυτοποίηση με τη μέθοδο Meerha – Jackson, έπειτα από δύο επαναλήψεις, παρουσιάζονται στον πίνακα 4.10. Έγιναν δύο επαναλήψεις στο δείγμα μας και ακτινογράφηση των δειγμάτων μετά από κάθε επανάληψη.

Πίνακας 4.10: Απώλεια βάρους κατά τη διαλυτοποίηση με τη μέθοδο Meerha – Jackson.

Δείγμα	Αριθμός επαναλήψεων	Βάρος (g) Πριν	Βάρος (g) μετά	Απώλεια βάρους (g)	Απώλεια βάρους (%)
Βωξίτης	1 ^η	1,004	0,780	0,224	22,31
	2 ^η	0,780	0,682	0,098	12,56

Από τα ακτινογραφήματα (εικ. 4.10) φαίνονται ξεκάθαρα οι εντάσεις του αιματίτη ακόμα και μετά την επανάληψη της διαλυτοποίησης. Με τη μέθοδο αυτή δεν υπήρξε ουσιαστική διαλυτοποίηση και απομάκρυνση του σιδήρου, εκτός αυτού η μέθοδος είναι πολυδάπανη και χρονοβόρα και δεν είναι κατάλληλη για την επεξεργασία μεγάλων ποσοτήτων βωξίτη.

Δεδομένου ότι οι προσπάθειες εμπλουτισμού δεν περιόρισαν ουσιαστικά την περιεκτικότητα του σιδήρου, για το σχεδιασμό των συνθέσεων από την έψηση των οποίων παρήχθησαν οι κεραμικές μάζες, χρησιμοποιήθηκαν τα αρχικά δείγματα της I.T. και του βωξίτη.



Εικόνα 4.10: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων $-X$ του βωξίτη μετά από διαλυτοποίηση με τη μέθοδο Meehra Jackson, επανάληψη 1 και 2.

4.4. Παραγωγή και εξέταση κεραμικών μαζών

Για τη δημιουργία των κεραμικών μαζών χρησιμοποιήθηκαν, όπως αναφέρθηκε, συνδυασμοί μεταξύ βωξίτη - καολίνη με ή χωρίς I.T., βωξίτη - καολίνη με ή χωρίς σερπεντινίτη - ολιβινίτη, βωξίτη - καολίνη - μαγνησίτη, με ή χωρίς I.T. Η δημιουργία των συνθέσεων από τα παραπάνω έγινε με βάση την ορυκτολογική και χημική σύσταση των προσδοκώμενων κεραμικών μαζών, οι οποίες επιδιώκετο να είναι σταθερές σε όσο το δυνατόν υψηλότερες θερμοκρασίες. Έτσι ένα επιπλέον σημαντικό κριτήριο ήταν η όσο το δυνατόν χαμηλότερη περιεκτικότητα σε σίδηρο και άλλα χημικά στοιχεία που υποβιβάζουν το σημείο τήξης. Από τους διάφορους δυνατούς συνδυασμούς προέκυψε ότι οι κεραμικές μάζες με τις προσδοκώμενες ιδιότητες, σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 2, μπορούσαν να είναι α) μουλλιτικές, β) σπινελικές – μουλλιτικές και γ) κορδιεριτικές.

4.5. Συνθέσεις μουλλιτικών μαζών από βωξίτη – καολίνη – ιπτάμενη τέφρα

Προκειμένου να παραχθεί μια κεραμική μάζα που να αποτελείται κατά το μέγιστο από μουλλίτη, η έψηση των πρώτων υλών γίνεται συνήθως μεταξύ 1200 (σχηματισμός μουλλίτη παρατηρείται σε κεραμικές μάζες ήδη από τους 1150°C) και 1450°C (**Οικονομάκου 2001, Schneider and Komarneni 2005**). Για το σχηματισμό του μουλλίτη η σύνθεση θα πρέπει να έχει χημική σύσταση $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 71,80\%$, $\text{SiO}_2 \sim 28,20\%$, ή αλλιώς, ένα λόγο $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 2,55$. Μουλλίτης μπορεί επίσης να σχηματισθεί με μια αναλογία $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 3,39$. Στο σιλλιμανίτη η αναλογία $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ είναι 1,7.

Συνολικά σχεδιάστηκαν 29 συνθέσεις με διάφορες αναλογίες βωξίτη με καολίνη, βωξίτη με I.T. και βωξίτη, καολίνη και I.T. (πιν. 4.11). Οι συνθέσεις αυτές, μετά την ανάμιξη και συνλειτουργίβησή τους, ώστε να επιτευχθεί η καλλίτερη δυνατή ομογενοποίηση, μορφοποιήθηκαν σε κυλινδρικά δοκίμια (~4cm διαμέτρου) με μονοαξονική συμπίεση σε πρέσα με πίεση περίπου 130 έως 140 bar, χωρίς προσθήκη νερού ή κάποιου άλλου συνδετικού. Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης των συνθέσεων με αναλυτή laser, μετά τη λειοτρίβησή τους, παρουσιάζονται στις εικόνες 3 έως 6 του παραρτήματος. Το μέσο μέγεθος των κόκκων (d_{50}) ήταν κάτω των 22μm. Τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με αυτό τον τρόπο ψήθηκαν άλλα σε θερμοκρασίες 1350, 1400, 1450°C και άλλα, σε θερμοκρασίες 1500°C και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης, τη μέτρηση της συρρίκνωσης του πορώδους και της πυκνότητας. Η χημική σύσταση στα βασικότερα οξείδια και η αναλογία $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, των κεραμικών προϊόντων της

έψησης παρουσιάζονται στον πίνακα 4.12. Οι συνθέσεις M1 έως M8 έχουν αναλογία $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ από 2,32 έως 2,83, οι M9 έως M15 από 3,34 έως 3,45 και οι M16 έως M22 από 1,62 έως 1,73, ενώ οι συνθέσεις M23 έως M29 έχουν τυχαίες αναλογίες <0,89 και 1,98 (M28).

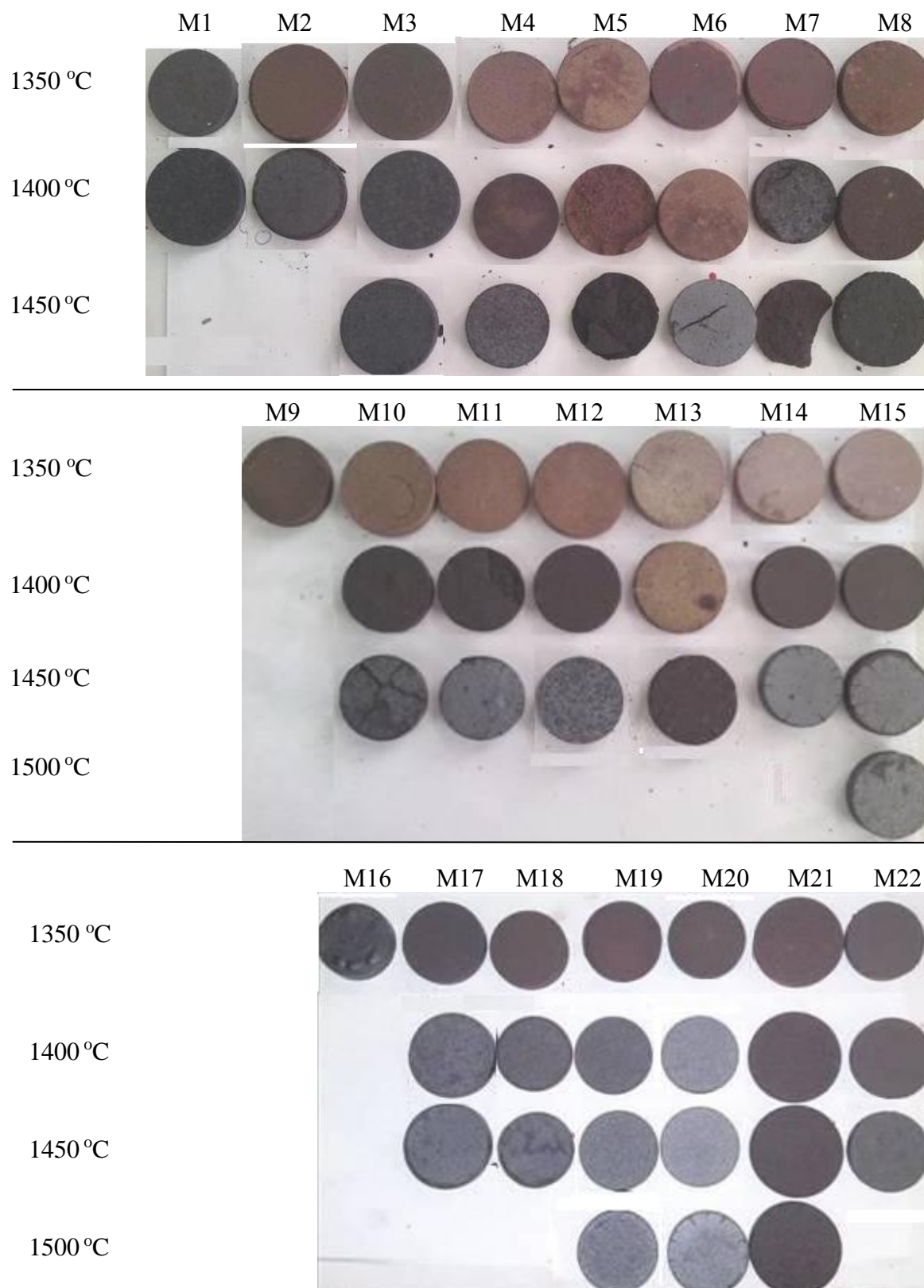
Πίνακας 4.11: Συνθέσεις (% κ.β.) δοκιμίων για την παραγωγή μουλλίτη.

Σύνθεση	Βωξίτης Α	Βωξίτης Β	Βωξίτης Γ	Καολίνης Α	Καολίνης Β	Καολίνης Γ	Ι.Τ.
M1	-	-	72,5	-	-	-	27,5
M2	76,0	-	-	24,0	-	-	-
M3	-	72,5	-	-	-	27,5	-
M4	-	-	80,0	20,0	-	-	-
M5	-	-	82,5	-	17,5	-	-
M6	-	-	76,0	-	-	24,0	-
M7	-	-	76,0	9,0	-	-	15,0
M8	-	-	74,0	-	-	11,0	15,0
M9	-	-	81,5	-	-	-	18,5
M10	-	-	84,0	6,0	-	-	10,0
M11	-	-	85,0	-	5,0	-	10,0
M12	-	-	83,0	-	-	7,0	10,0
M13	-	-	86,5	13,5	-	-	-
M14	-	-	88,0	-	12,0	-	-
M15	-	-	84,0	-	-	16,0	-
M16	-	-	57,5	-	-	-	42,5
M17	55,0	-	-	-	-	10,0	35,0
M18	-	-	61,0	9,0	-	-	30,0
M19	65,0	-	-	35,0	-	-	-
M20	69,5	-	-	-	30,5	-	-
M21	58,0	-	-	-	-	42,0	-
M22	-	-	61,0	-	-	39,0	-
M23	-	-	22,0	63,0	-	-	15,0
M24	12,0	-	-	-	-	73,0	15,0
M25	-	18,0	-	-	-	67,0	15,0
M26	35,0	-	-	-	65,0	-	-
M27	40,0	-	-	-	60,0	-	-
M28	75,0	-	-	-	25,0	-	-
M29	50,0	-	-	-	50,0	-	-

Πίνακας 4.12: Περιεκτικότητα σε βασικά οξείδια (% κ.β) κεραμικών μαζών μουλιτικής σύστασης από συνθέσεις βωξίτη - καολίνη – I.T.

Σύνθεση	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /SiO ₂
M1	20,49	52,15	20,63	2,54
M2	23,73	55,07	16,13	2,32
M3	16,62	47,11	23,00	2,83
M4	21,46	55,35	20,13	2,58
M5	21,20	54,65	20,74	2,58
M6	21,47	55,86	19,09	2,60
M7	20,87	53,64	20,42	2,57
M8	20,99	53,81	19,91	2,56
M9	16,50	55,70	22,10	3,38
M10	16,68	56,75	21,99	3,40
M11	16,41	56,66	22,23	3,45
M12	16,57	56,97	21,73	3,44
M13	17,18	57,83	21,75	3,37
M14	17,14	57,27	22,11	3,34
M15	17,08	58,24	21,10	3,41
M16	27,15	46,25	18,18	1,70
M17	29,05	47,14	14,73	1,62
M18	27,53	47,73	17,98	1,73
M19	31,03	50,69	13,82	1,63
M20	30,46	49,60	14,74	1,63
M21	31,09	51,48	12,29	1,66
M22	29,71	51,41	15,33	1,73
M23	56,43	33,01	6,95	0,58
M24	54,99	35,61	3,87	0,65
M25	50,79	35,94	6,44	0,71
M26	56,06	32,60	7,47	0,58
M27	52,35	35,06	8,52	0,67
M28	26,37	52,31	15,90	1,98
M29	44,93	39,99	10,63	0,89

Οι κεραμικές μάζες που προέκυψαν μετά την έψηση των διαφόρων συνθέσεων βωξίτη - καολίνη - I.T. στις διάφορες θερμοκρασίες για διάρκεια έψησης 1 ώρας, παρουσιάζονται στην εικόνα 4.11.



Εικόνα 4.11: Δοκίμια διαφόρων συνθέσεων βωξίτη – καολίνη – I.T. ψημένα σε διάφορες θερμοκρασίες για 1 ώρα.

Όπως φαίνεται στην εικόνα 4.11 το χρώμα των δοκιμίων σκουραίνει με αυξανόμενη τη θερμοκρασία έψησης. Τα δοκίμια M23 έως M29, με τις τυχαίες αναλογίες, εμφάνισαν έντονα σημάδια τήξης μετά την έψηση στη θερμοκρασία των 1350°C γι αυτό δε συμπεριλαμβάνονται στην εικόνα 4.11 και οι ιδιότητές τους δε θα εξεταστούν στη συνέχεια.

Στα δοκίμια M9 και M16 παρατηρήθηκε μερική τήξη μετά την έψηση τους στους 1350°C, ενώ σε υψηλότερη θερμοκρασία εμφάνισαν ολική τήξη. Τα δοκίμια M1, M2 και M22 εμφάνισαν μερική τήξη μετά την έψηση τους στη θερμοκρασία των 1350°C, ενώ σε έψησή τους στη θερμοκρασία των 1400°C, τα μεν M1 και M2 εμφάνισαν ολική τήξη το δε M22 έντονα σημάδια τήξης. Τα δοκίμια M3 έως M13 και M17, εμφάνισαν μερική τήξη και κάποιες περιορισμένες ρωγμές στην επιφάνεια μετά την έψησή τους στους 1450°C ενώ σε υψηλότερη θερμοκρασία έλιωσαν. Οι κεραμικές μάζες M14 και M18 ήταν συμπαγείς και δεν εμφάνισαν σημάδια τήξης ακόμα και μετά την έψησή τους στους 1450°C, ενώ σε μεγαλύτερη θερμοκρασία έλιωσαν. Οι συνθέσεις M15, M19, M20 και M21 ήταν συμπαγείς χωρίς ρωγμές και σημάδια τήξης μετά την έψηση στους 1500°C, ενώ έψηση σε υψηλότερη θερμοκρασία επέφερε ολική τήξη των δοκιμίων. Ο λόγος για τον οποίο οι συνθέσεις αυτές άντεξαν σε υψηλότερη θερμοκρασία από ότι όλες οι υπόλοιπες ήταν επειδή η κεραμική μάζα M15 είχε το μεγαλύτερο ποσοστό σε Al_2O_3 (58,24%) έναντι των υπολοίπων ενώ οι M19, M20 και M21 είχαν μικρότερα ποσοστά σε Fe_2O_3 .

4.5.1. Ορυκτολογική σύσταση των κεραμικών μαζών

Ορυκτολογικές ποσοτικές ή ημιποσοτικές αναλύσεις έγιναν σε όλες τις κεραμικές μάζες που προέκυψαν μετά από την έψηση των συνθέσεων στους 1400 και 1450°C και δεν είχαν εμφανίσει σημάδια τήξης, ενώ στις κεραμικές μάζες που προέκυψαν μετά από την έψηση των συνθέσεων στους 1500°C έγιναν ποσοτικές ορυκτολογικές αναλύσεις (πίνακα 4.13, α,β,γ και τα αντίστοιχα ακτινογραφήματα εικ. 19 έως 36 του παραρτήματος).

Όπως προκύπτει από τους πίνακες 4.13, α,β,γ, όλες οι κεραμικές μάζες είχαν υψηλά ποσοστά σε μουλλίτη που έφθανε από 31% (σύνθεση M18) έως 63% (σύνθεση M20). Σημαντικά ήταν επίσης τα ποσοστά σε αιματίτη ο οποίος εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα και προϋπήρχε ήδη στο βωξίτη. Σε ορισμένα από τα δείγματα υπήρχε ανατάσης και κορούνδιο (συνθέσεις M15 και M21 είναι 6 και 7% αντίστοιχα). Σε ορισμένες κεραμικές μάζες εμφανίστηκε μαγνητίτης, βρουκίτης και ίχνη σιλλιμανίτη, ενώ στη κεραμική μάζα M3 μετά την έψηση στους 1400°C παρουσιάστηκαν ίχνη κυανίτη ο οποίος σε υψηλότερη θερμοκρασία εξαφανίστηκε.

Πίνακας 4.13.α: Ορυκτολογική σύσταση κεραμικών μαζών βωξίτη – καολίνη – Ι.Τ. (Μ3 έως Μ8) μετά από έψηση στους 1400 και 1450 °C για 1 ώρα.

	Μ3		Μ4		Μ5		Μ6		Μ7		Μ8	
	1400	1450	1400	1450	1400	1450	1400	1450	1400	1450	1400	1450
Μουλλίτης	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Αιματίτης	+	+	+	+	+	+	ι	ι	ο	ο	+	+
Μαγνητίτης	-	ο	ο	ο	ο	ο	ο	ο	+	+	+	+
Τριδυμίτης	-	-	-	-	ι	-	-	-	-	-	-	-
Ανατάσης	-	-	ι	ο	-	-	ι	ο	+	ο	+	+
Σιλλιμανίτης	-	-	-	-	ι	ι	-	-	-	-	-	-
Κυανίτης	ο	-	-	-	-	-	-	ι	-	-	-	-
Βρουκίτης	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Κορούνδιο	ο	ο	ι	ο	ο	ο	-	ι	-	-	-	-

Ένταση κύριας ανάκλασης: ++= ισχυρή, += μέτρια, ο= ασθενής, ι= ίχνη

Πίνακας 4.13.β: Ορυκτολογική σύσταση κεραμικών μαζών βωξίτη – καολίνη – Ι.Τ. (M10 έως M15) ψημένων στους 1400, 1450 και 1500°C για 1 ώρα.

	M10		M11		M12		M13		M14		M15		
	1400	1450	1400	1450	1400	1450	1400	1450	1400	1450	1400	1450	1500
Μουλλίτης	++	++	++	++	++	++	++	++	++	39	++	++	46
Αιματίτης	ο	ο	ο	ο	ο	ο	ο	ο	ο	7	+	+	6
Μαγνητίτης	-	-	ι	ι	-	-	ι	ι	ι	1	ο	ο	2
Ανατάσης	+	+	ο	ο	ο	ο	ο	ο	-	-	ο	ο	1
Σιλλιμανίτης	-	-	-	-	-	-	-	-	ο	1	-	-	1
Σπινέλιος	ο	ο	ο	ο	-	-	ο	ο	ο	1	ο	ο	ι
Βρουκίτης	ο	ο	+	+	ο	ο	ο		ο	1	-	-	-
Κορούνδιο	+	+	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	6
Άμορφο	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	39
Σύνολο	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	100

Ένταση κύριας ανάκλασης: ++= ισχυρή, += μέτρια, ο= ασθενής, ι= ίχνη

Πίνακας 4.13.γ: Ορυκτολογική σύσταση κεραμικών μαζών βωξίτη – καολίνη – Ι.Τ. (M17 έως M21) ψημένων στους 1400, 1450 και 1500°C για 1 ώρα.

	M17		M18		M19			M20			M21		
	1400	1450	1400	1450	1400	1450	1500	1400	1450	1500	1400	1450	1500
Μουλλίτης	++	++	++	31	++	++	47	++	++	63	++	++	43
Αιματίτης	+	+	+	3	+	+	6	+	+	5	+	+	6
Μαγνητίτης	-	-	-	-	-	-	ι	ι	ο	3	-	-	-
Τριδυμίτης	ο	ι	ι	-	+	ο	1	-	ι	2	ο	ο	1
Ανατάσης	ο	ο	ο	1	-	-	-	-	-	-	ι	ι	ι
Σπινέλιος	ι	ι	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Βρουκίτης	ο	ο	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Κορούνδιο	ο	ο	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	7
Άμορφο	-	-	-	65	-	-	46	-	-	27	-	-	43
Σύνολο	-	-	-	100	-	-	100	-	-	10	-	-	100

Ένταση κύριας ανάκλασης: ++= ισχυρή, += μέτρια, ο= ασθενής, ι= ίχνη

Στις κεραμικές μάζες M14, M15 και M18 έως M21 παρατηρήθηκε επίσης ένα αρκετά υψηλό ποσοστό σε άμορφη φάση που κυμάνθηκε από 27% (δείγμα M20) στους 1500°C, έως 65% (δείγμα M18) στους 1450°C.

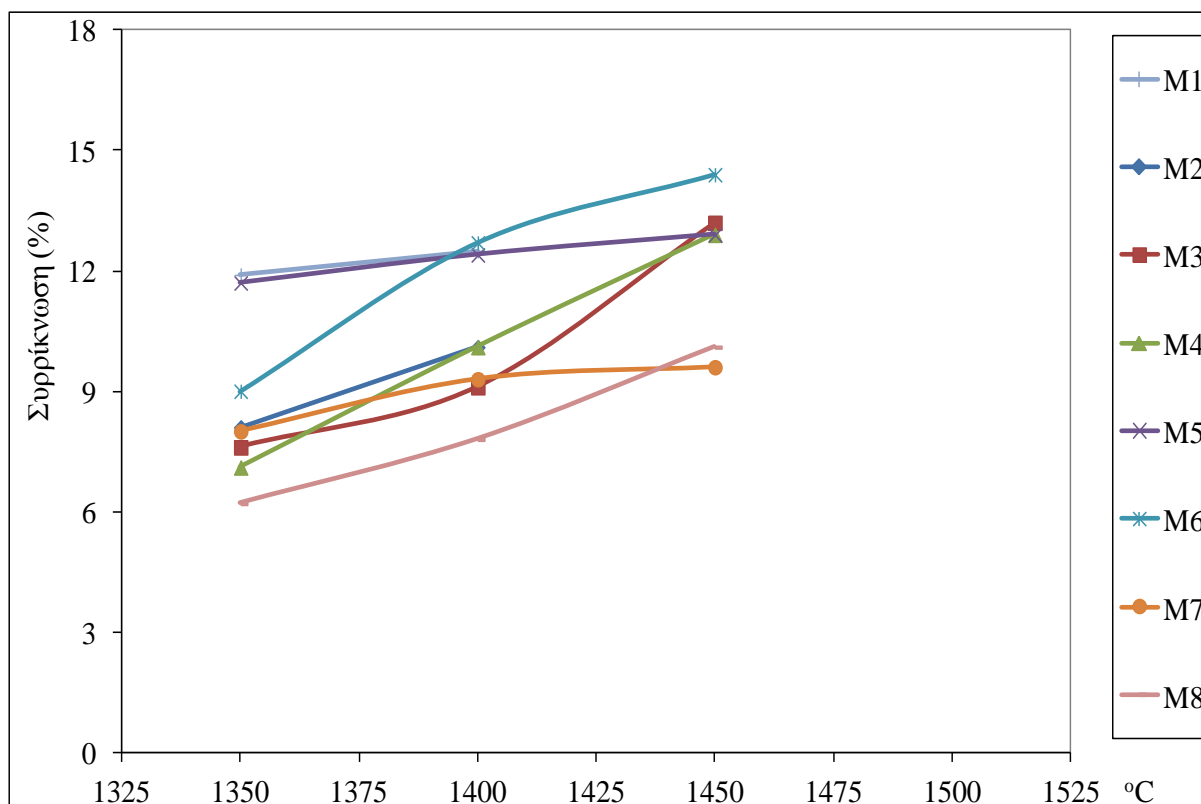
4.5.2. Συρρίκνωση - Πορώδες - Πυκνότητα

Στα προϊόντα της έψησης, προσδιορίστηκαν, όπως αναφέρθηκε μεταξύ άλλων, η συρρίκνωση, το φαινόμενο πορώδες και η πυκνότητα. Τα αποτελέσματα από τη μέτρηση της συρρίκνωσης, του πορώδους και της πυκνότητας παρουσιάζονται στους πίνακες 4.14, 4.15 και 4.16, και στις εικόνες 4.12 (α,β,γ), 4.13 (α,β,γ) και 4.14 (α,β,γ), αντίστοιχα.

Πίνακας 4.14: Συρρίκνωση κεραμικών μαζών βωξίτη – καολίνη – Ι.Τ. (%) ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 1 ώρα.

Σύνθεση	1350	1400	1450	1500
M1	11,9	12,5	-	-
M2	8,1	10,1	-	-
M3	7,6	9,1	13,2	-
M4	7,1	10,1	12,9	-
M5	11,7	12,4	12,9	-
M6	9,0	12,7	14,4	-
M7	8,0	9,3	9,6	-
M8	6,2	7,8	10,1	-
M9	10,5	-	-	-
M10	7,3	9,9	13,1	-
M11	12,3	14,3	15,8	-
M12	11,8	14,7	15,1	-
M13	7,9	11,6	12,2	-
M14	13,4	17,2	17,4	-
M15	14,1	16,8	17,0	17,1
M16	12,2	-	-	-
M17	10,9	12,1	12,7	-
M18	13,4	16,1	16,3	-
M19	11,2	12,9	13,0	13,1
M20	11,2	13,6	13,8	13,9
M21	-0,2	0,3	0,8	1,3
M22	9,3	12,1	12,6	-

Όπως φαίνεται στον πίνακα 4.14 η συρρίκνωση, των κεραμικών μαζών κυμαίνεται από 6,2% για τη σύνθεση M8 στους 1350°C έως και 17,4% για τη σύνθεση M14 μετά από έψηση στους 1450°C. Η μεγάλη συρρίκνωση στα δείγματα αυτά οφείλεται προφανώς σε μεγάλο βαθμό στην παρουσία υψηλού ποσοστού σε Fe_2O_3 , το οποίο βρίσκεται κυρίως στο βωξίτη είναι ευτηκτικό και κυμαίνεται από 12,29% (M21) έως και 22,11% (M14).

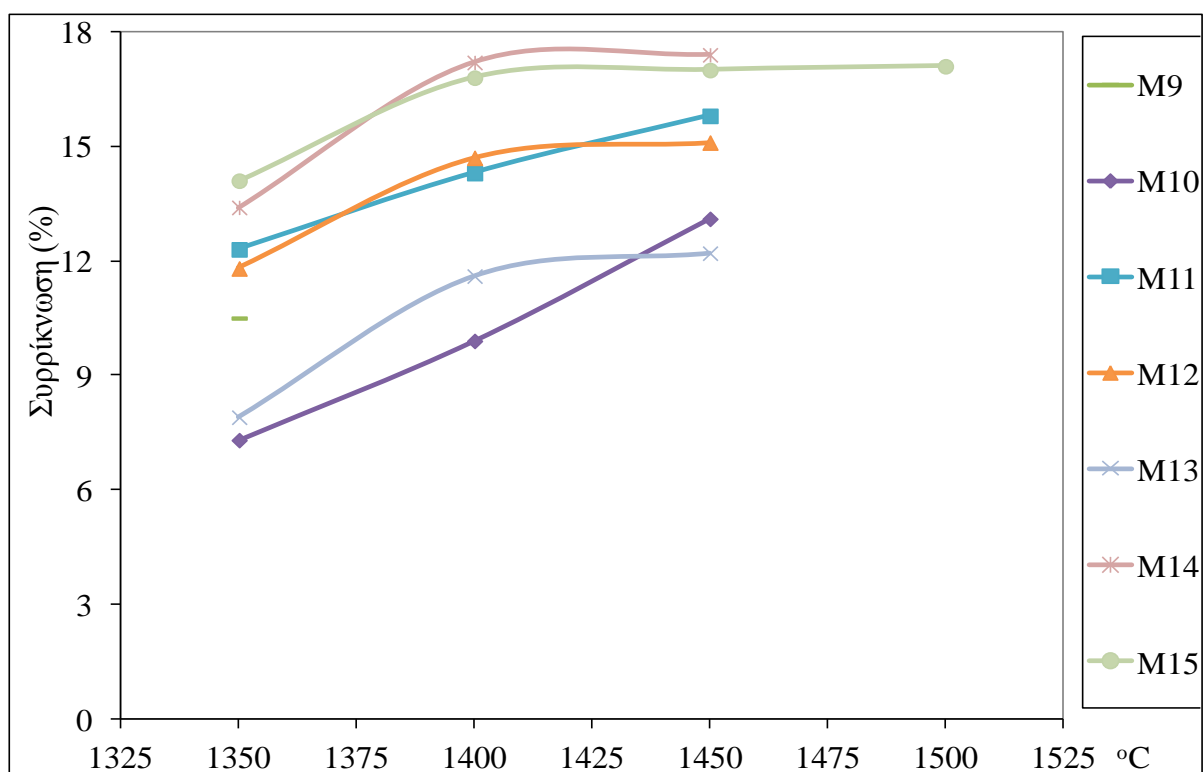


Εικόνα 4.12.α: Συρρίκνωση κεραμικών μαζών βωξίτη – καολίνη – Ι.Τ. (%) ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 1 ώρα.

Από την εικόνα 4.12.α, παρατηρούμε ότι οι κεραμικές μάζες M1 έως M8 με αναλογία $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 2,32 έως 2,83, που ψήθηκαν από τους 1350 έως τους 1450°C εμφάνισαν συρρίκνωση που κυμάνθηκε από το 6,2% (M8 στους 1350°C) έως και 14,4% (M6 στους 1450°C). Η απώλεια πύρωσης (πίνακας 2 του παραρτήματος) κυμάνθηκε από 13,23% (σύνθεση M2) έως 17,81% (σύνθεση M5). Η σύγκριση της απώλειας πύρωσης με τα αποτελέσματα της συρρίκνωσης των κεραμικών μαζών στις διάφορες θερμοκρασίες δεν μας επιτρέπει να βγάλουμε ασφαλή συμπεράσματα για το αν και σε τι βαθμό επηρεάζει η απώλεια πύρωσης τη συνολική συρρίκνωση των κεραμικών μαζών. Η τελική συρρίκνωση επηρεάζεται τόσο από τα ποσοστά των ευτηκτικών που υπάρχουν στην κάθε σύνθεση (Fe_2O_3 ,

K₂O) από το ποσοστό της απώλειας πύρωσης αλλά και το ποσοστό σε κάθε κεραμική μάζα της υαλώδους φάσης.

Οι κεραμικές μάζες M9 έως M15 οι οποίες ψήθηκαν από τους 1350 έως τους 1450 και ορισμένες στους 1500°C, εμφάνισαν συρρίκνωση (εικ. 4.12.β) που κυμάνθηκε από 7,3% (M10 στους 1350°C) έως και 17,4% M14 (στοις 1450°C). Η συρρίκνωση των κεραμικών μαζών, μετά την έψηση τους, εμφανίζει μια μικρή αύξηση με αυξανόμενη την αναλογία Al₂O₃/SiO₂. Η απώλεια πύρωσης κυμάνθηκε σε περιορισμένο εύρος από το 15,04% (σύνθεση M9) έως το 17,85% (σύνθεση M15) και δεν επηρεάζει σημαντικά τη συρρίκνωση των κεραμικών.

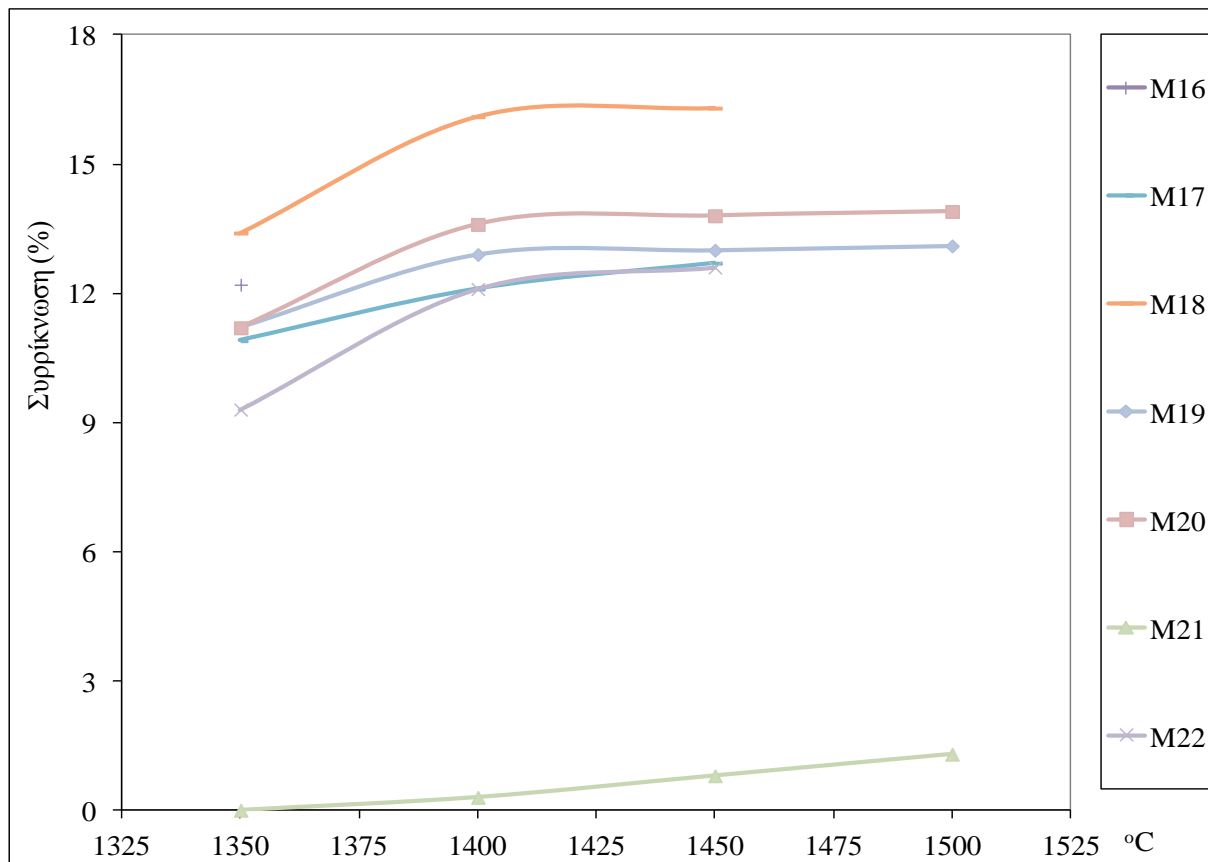


Εικόνα 4.12.β: Συρρίκνωση κεραμικών μαζών βωξίτη – καολίνη – Ι.Τ. (%) ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 1 ώρα.

Οι κεραμικές μάζες M16 έως M22 με αναλογία Al₂O₃/SiO₂ 1,62 έως 1,73, που ψήθηκαν από τους 1350 έως τους 1450 και ορισμένες στους 1500°C εμφάνισαν συρρίκνωση που κυμάνθηκε από το 9,3 (M22 στους 1350°C) έως το 16,3% (M18 στους 1450°C) (εικ. 4.12.γ).

Με εξαίρεση το δείγμα M21, στο οποίο παρατηρήθηκε αρχικά μια ελαφριά διόγκωση στη θερμοκρασία των 1350°C, ενώ στη συνέχεια παρατηρείται συρρίκνωση μόλις 1,3% μετά από έψηση στους 1500°C. Η απώλεια πύρωσης κυμάνθηκε από το 9,55% (σύνθεση M17) έως το

15,33% (σύνθεση M22) και σε αυτή την περίπτωση δεν μπορούμε να συμπεράνουμε με ασφάλεια για το αν και σε τι βαθμό επηρεάζει η απώλεια πύρωσης τη συνολική συρρίκνωση των κεραμικών.



Εικόνα 4.12.γ: Συρρίκνωση κεραμικών μαζών βωξίτη – καολίνη – Ι.Τ. (%) ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 1 ώρα.

Η αποκλίνουσα συμπεριφορά που εμφάνισε η σύνθεση M21 οφείλεται ενδεχομένως στο μοσχοβίτη ο οποίος υπάρχει στον καολίνη Γ (Λευκογειών Δράμας), του οποίου το ποσοστό για τη συγκεκριμένη σύνθεση είναι 42% και η διάσπαση του οποίου σε υψηλές θερμοκρασίες δημιουργεί πορώδες. Σημαντικό είναι επίσης και το γεγονός ότι η σύνθεση M21 έχει και το μικρότερο ποσοστό σε Fe_2O_3 σε σχέση με όλες τις υπόλοιπες συνθέσεις.

Από τη μέτρηση του φαινόμενου πορώδους προέκυψε ότι σε όλα σχεδόν τα δείγματα (εκτός του M20), που ψήθηκαν στους 1350°C, το πορώδες παραμένει πάνω από το 13% (δείγμα M18) και αγγίζει το 34% (δείγμα M8). Αξιοσημείωτο είναι ότι στις συνθέσεις M19 (65% βωξίτη Α + 35% καολίνη Α και 50,69 Al_2O_3 , 31,03% SiO_2 , 13,82% Fe_2O_3) και M20 (69,5%

βωξίτη Α + 30,5% καολίνη Β και 49,60 Al_2O_3 , 30,46% SiO_2 , 14,74% Fe_2O_3) μετά την έψηση τους στους 1400°C, το πορώδες γίνεται σχεδόν μηδενικό (0,6%).

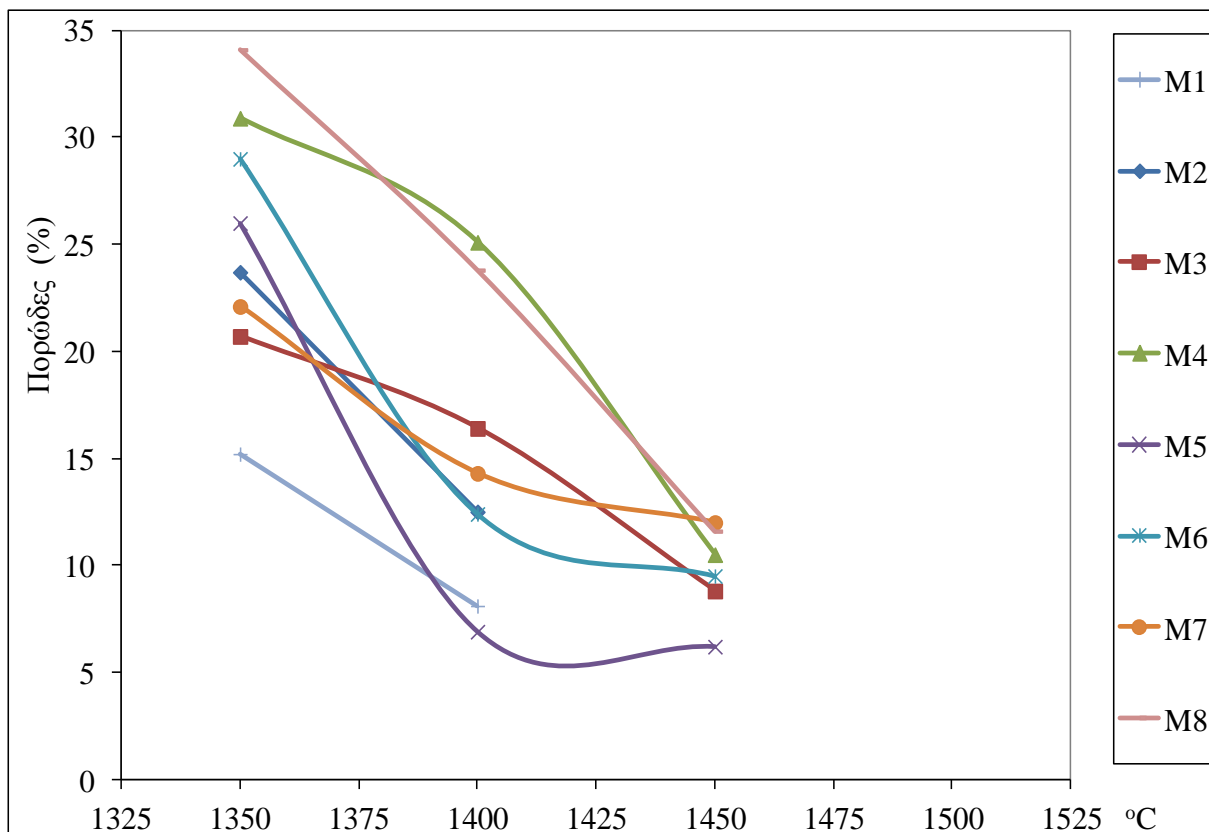
Πίνακας 4.15: Φαινόμενο πορώδες (%) κεραμικών μαζών βωξίτη – καολίνη – Ι.Τ. ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 1 ώρα.

Σύνθεση	1350	1400	1450	1500
M1	15,2	8,1	-	-
M2	23,7	12,5	-	-
M3	20,7	16,4	8,8	-
M4	30,9	25,1	10,5	-
M5	26,0	6,9	6,2	-
M6	29,0	12,4	9,5	-
M7	22,1	14,3	12,0	-
M8	34,1	23,8	11,6	-
M9	17,1	-	-	-
M10	29,3	16,8	6,1	-
M11	25,3	13,4	2,0	-
M12	26,4	12,1	2,8	-
M13	31,0	22,1	12,4	-
M14	28,0	10,1	7,3	-
M15	25,1	6,3	6,2	6,0
M16	τήξη	-	-	-
M17	15,2	8,9	2,3	-
M18	13,0	0,9	0,8	-
M19	14,6	0,6	0,3	0,2
M20	6,3	0,3	0,2	0,2
M21	30,0	21,7	17,3	10,7
M22	18,2	9,6	5,3	-

Από την εικόνα 4.13.α, οι κεραμικές μάζες M1 έως M8 με αναλογία $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 2,32 έως 2,83, που ψήθηκαν από τους 1350 έως τους 1450°C εμφάνισαν πορώδες που κυμάνθηκε από το ~34% (M8 στους 1350°C) έως το 6,2% (M5 στους 1450°C). Η σύνθεση M5 που εμφάνισε το χαμηλότερο πορώδες στις θερμοκρασίες των 1400 και 1450°C, είχε και τη μεγαλύτερη απώλεια πύρωσης (17,81% πίνακας 2 παραρτήματος), η σύνθεση M3 που είχε και αυτή χαμηλό πορώδες στους 1450°C, είχε απώλεια πύρωσης κοντά στο 16% αλλά περιείχε το μεγαλύτερο ποσοστό σε Fe_2O_3 σε σχέση με τις υπόλοιπες συνθέσεις. Το γεγονός αυτό οδηγεί

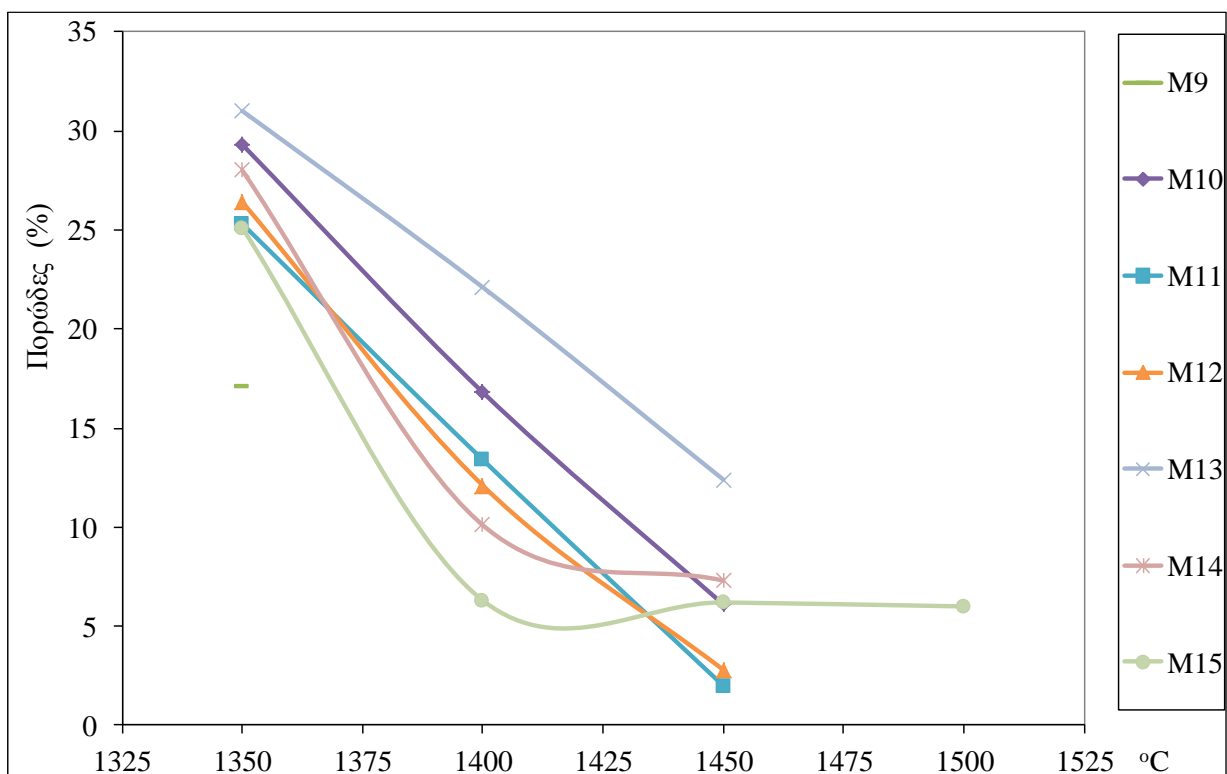
στο συμπέρασμα ότι το τελικό πορώδες επηρεάζεται τόσο από την απώλεια πύρωσης όσο και από την περιεκτικότητα σε Fe_2O_3 .

Οι κεραμικές μάζες M9 έως M15 οι οποίες ψήθηκαν από τους 1350 έως τους 1450 και ορισμένες στους 1500°C, εμφάνισαν πορώδες (εικ. 4.13.β) που κυμάνθηκε από 31% (M13 στους 1350°C) έως ~2% (M11 στους 1450°C) και σε αυτή την περίπτωση συμπεράνουμε ότι το τελικό πορώδες επηρεάζεται τόσο από την απώλεια πύρωσης όσο και από την περιεκτικότητα σε Fe_2O_3 ευτηκτικά.

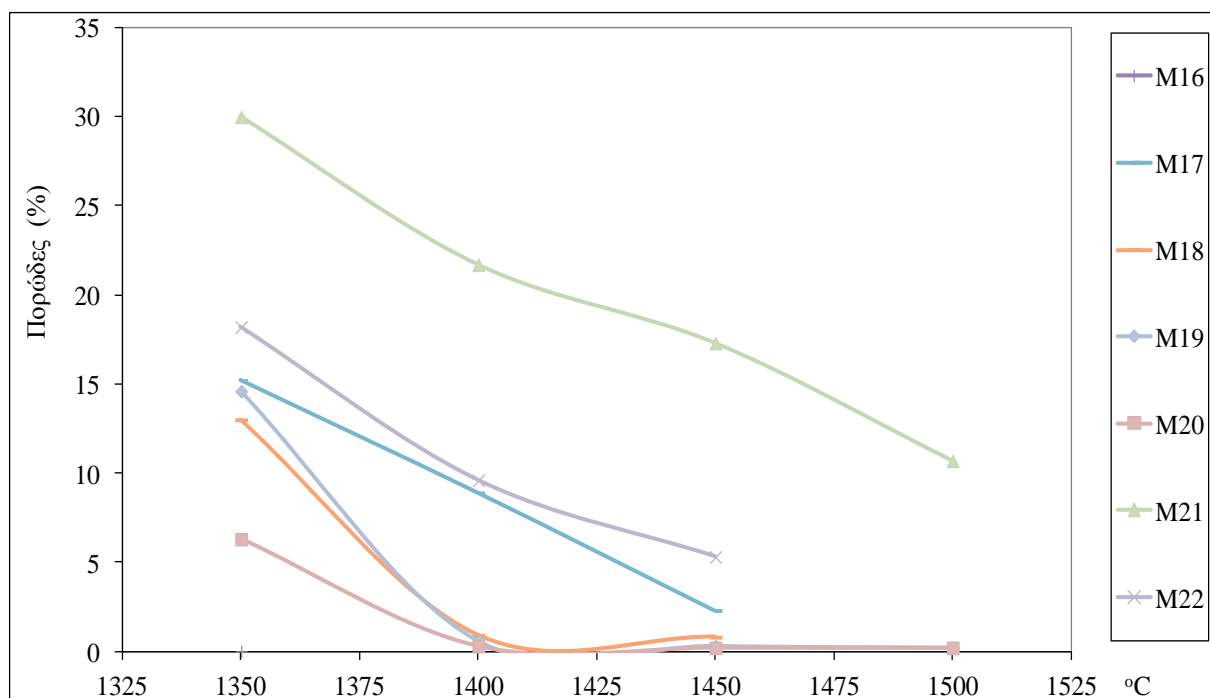


Εικόνα 4.13.α: Φαινόμενο πορώδες κεραμικών μαζών βωξίτη – καολίνη – Ι.Τ. (%) ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 1 ώρα.

Οι συνθέσεις M16 έως M22 με αναλογία $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ από 1,62 έως 1,73, έδωσαν κεραμικές μάζες με πορώδες <5,5% μετά την έψηση στους 1450 και 1500°C με εξαίρεση την κεραμική μάζα M21 της οποίας το πορώδες παραμένει >10% ακόμα και μετά την έψηση στους 1500°C. Παρατηρούμε ότι οι συνθέσεις M16 έως M22 οι οποίες είχαν, σε σχέση με τις υπόλοιπες, τα χαμηλότερα ποσοστά σε Fe_2O_3 , είχαν σε γενικές γραμμές και χαμηλότερα πορώδη (εξαίρεση η σύνθεση M21).



Εικόνα 4.13.β: Φαινόμενο πορώδες κεραμικών μαζών βωξίτη – καολίνη – Ι.Τ. (%) ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 1 ώρα.



Εικόνα 4.13.γ: Φαινόμενο πορώδες κεραμικών μαζών βωξίτη – καολίνη – Ι.Τ. (%) ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 1 ώρα.

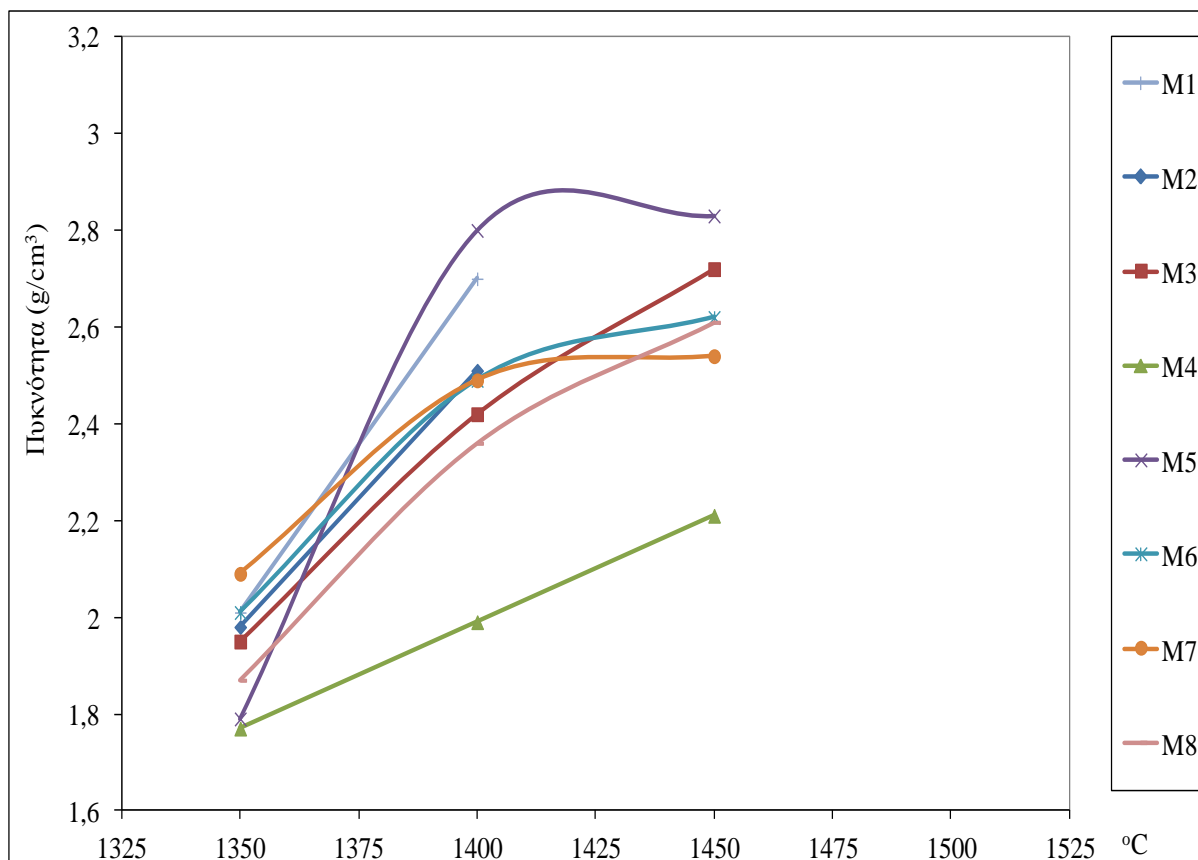
Οι διακυμάνσεις της πυκνότητας από δείγμα σε δείγμα που αναφέρονται στον πιν. 4.16 οφείλονται στο γεγονός ότι τα δείγματα έχουν προκύψει από διάφορες αναλογίες βωξιτών, καολινών και Ι.Τ., έτσι ώστε να δημιουργήσουν μετά την έψηση κεραμικές μάζες μετά από απώλεια πύρωσης και πυροσυσσωμάτωσης διαφόρου βαθμού.

Πίνακας 4.16: Πυκνότητα (g/cm^3) κεραμικών μαζών βωξίτη – καολίνη – Ι.Τ. ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες ($^{\circ}\text{C}$) για 1 ώρα.

Σύνθεση	1350	1400	1450	1500
M1	2,01	2,70	-	-
M2	1,98	2,51	-	-
M3	1,95	2,42	2,72	-
M4	1,77	1,99	2,21	-
M5	1,79	2,80	2,83	-
M6	2,01	2,49	2,62	-
M7	2,09	2,49	2,54	-
M8	1,87	2,36	2,61	-
M9	2,22	-	-	-
M10	2,09	2,65	2,97	-
M11	2,14	2,71	3,08	-
M12	2,11	2,65	2,99	-
M13	2,04	2,34	2,61	-
M14	2,11	2,99	3,05	-
M15	2,19	2,83	2,87	3,01
M16	2,31	-		-
M17	2,12	2,35	2,62	-
M18	2,30	2,79	2,80	-
M19	2,28	2,78	2,81	2,81
M20	2,68	2,78	2,75	2,75
M21	2,01	2,11	2,20	2,41
M22	2,14	2,69	2,81	-

Όπως προκύπτει από τον πιν. 4.16 η πυκνότητα, όλων των κεραμικών μαζών αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Εκτός των κεραμικών μαζών M2, M3, M4 M5 και M8, όπου η πυκνότητα είναι μικρότερη από $2,0\text{g/cm}^3$ μετά την έψησή τους στη θερμοκρασία των 1350°C , η πυκνότητα είναι μεγαλύτερη των $2,00\text{g/cm}^3$ και φτάνει έως και $2,68\text{g/cm}^3$ για τη

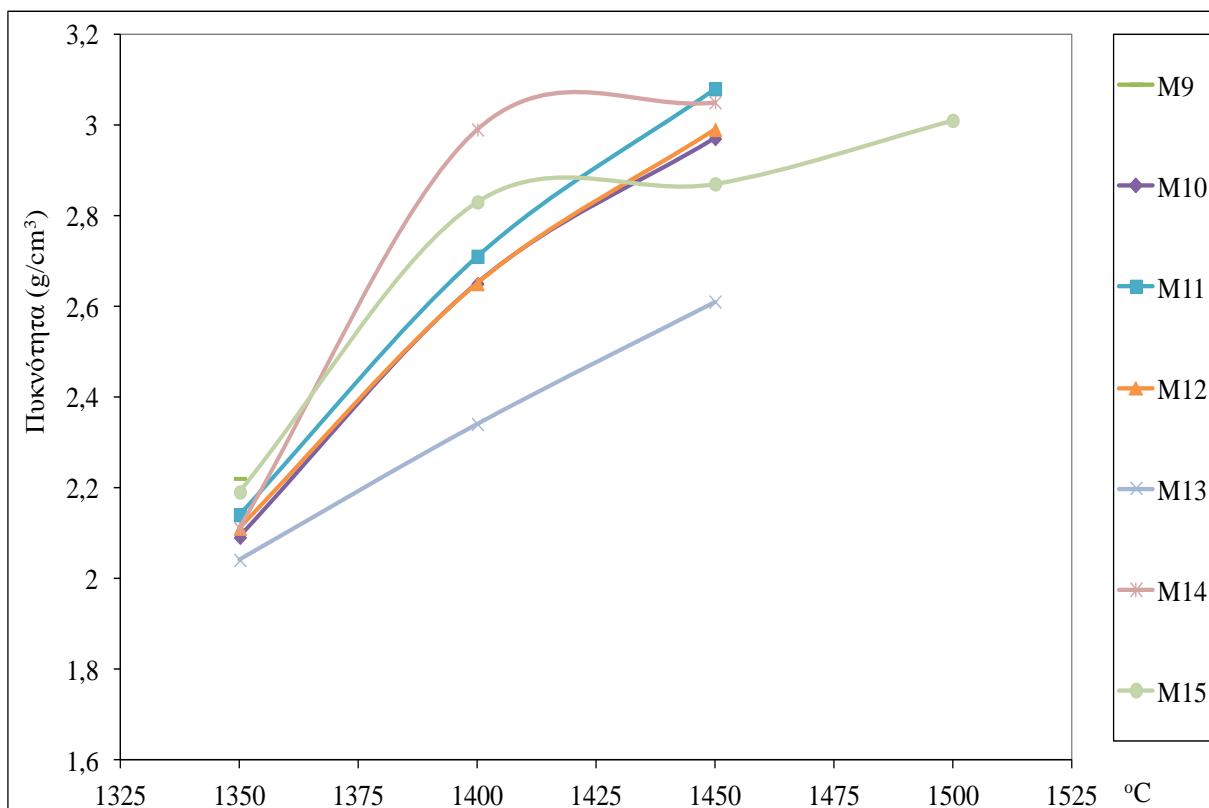
σύνθεση M20. Μετά την έψηση στους 1450 και 1500°C, όλες οι κεραμικές μάζες εμφάνισαν αύξηση της πυκνότητας (σε σχέση με τις χαμηλότερες θερμοκρασίες) η οποία για τις συνθέσεις M11 και M14 ήταν 3,08 και 3,05g/cm³ αντίστοιχα (1450°C) και M15 3,01g/cm³ μετά από έψηση στους 1500°C.



Εικόνα 4.14.α: Πυκνότητα κεραμικών μαζών βωξίτη – καολίνη – I.T. (%) ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 1 ώρα.

Οι συνθέσεις M1 έως M8 έχουν αναλογία $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ από 2,32 έως 2,83 (εικ. 4.14.α) έδωσαν, μετά από έψηση στους 1450, κεραμικές μάζες με πυκνότητες που κυμάνθηκαν από 2,21 (M4) έως 2,83 g/cm³ (M5). Τα δείγματα M9 και M15 με αναλογίες $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ από 3,34 έως 3,45 και περιεκτικότητα σε $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 21\%$, έδωσαν κεραμικές μάζες οι οποίες μετά από έψηση στους 1450 και 1500°C, είχαν πυκνότητες (εικ. 4.14.β) από 2,61 (M13 στους 1450°C) έως 3,08 g/cm³ (M11 στους 1450°C) (εξάιρεση η κεραμική μάζα M13). Η αύξηση του ποσοστού του Al_2O_3 , στις κεραμικές μάζες αύξησε, όπως ήταν αναμενόμενο, την πυκνότητα του κεραμικού.

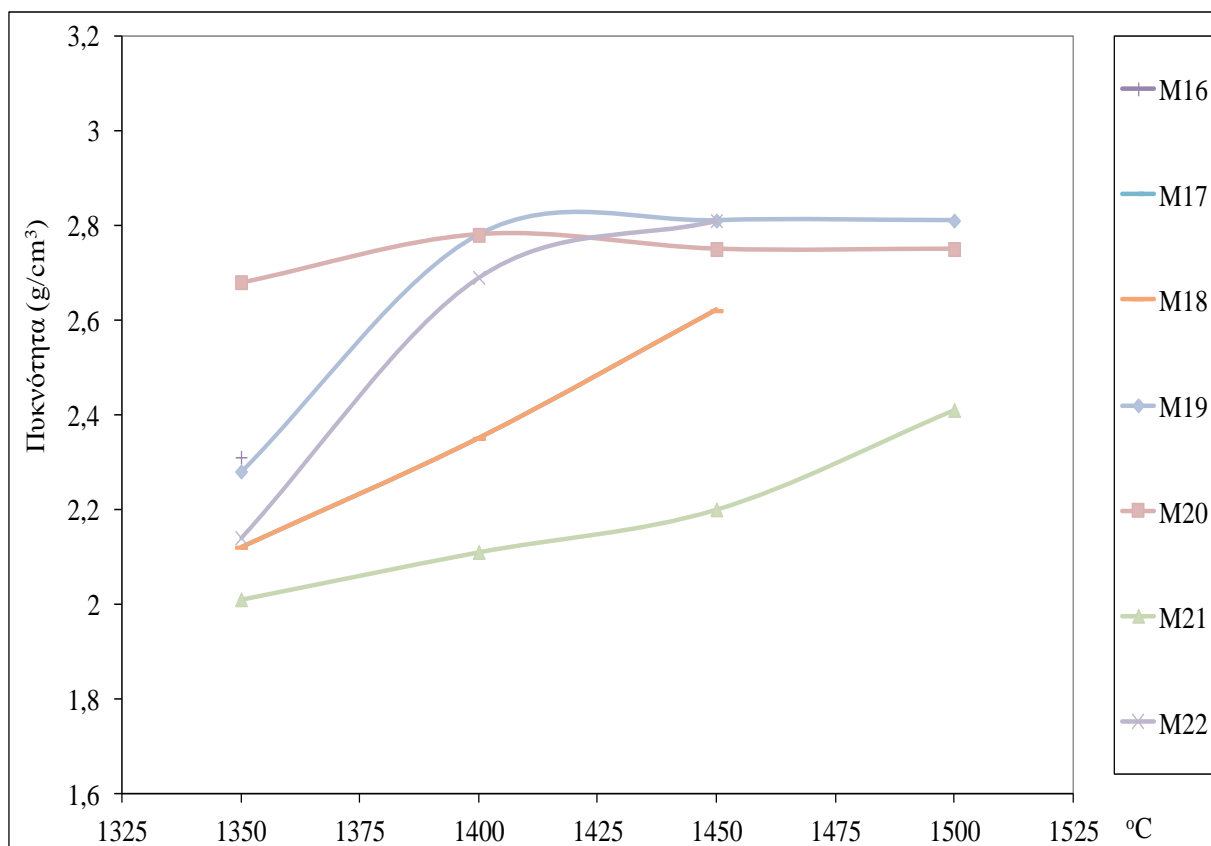
Οι κεραμικές μάζες M16 έως M22 με αναλογία $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 1,62 έως 1,73, που ψήθηκαν στους 1450 και ορισμένες στους 1500°C εμφάνισαν πυκνότητα που κυμάνθηκε από το 2,20 (M21 στους 1450°C) έως και 2,81g/cm³ (M19 στους 1500°C) (εικ. 4.14.γ). Από τη σύγκριση της πυκνότητας με την απώλεια πύρωσης των συνθέσεων κατά την έψηση δεν προκύπτουν συμπεράσματα για το αν και κατά πόσο επηρεάζει η απώλεια πύρωσης την τελική πυκνότητα των κεραμικών μαζών. Η πυκνότητα εξαρτάται από ένα πλήθος παραμέτρων όπως είναι η χημική σύσταση των συνθέσεων, η απώλεια πύρωσης κατά την έψηση, αλλά και η άμορφη φάση που υπάρχει στο τελικό κεραμικό.



Εικόνα 4.14.β: Πυκνότητα κεραμικών μαζών βωξίτη – καολίνη – I.T. (%) ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 1 ώρα.

Από τη μέτρηση της συρρίκνωσης, του πορώδους και της πυκνότητας προκύπτει ότι έχουμε μια σαφή αύξηση της συρρίκνωσης των κεραμικών μαζών με την αύξηση της θερμοκρασίας (εξαιρέση η σύνθεση M21), το φαινόμενο πορώδες μειώνεται αισθητά ενώ παράλληλα η πυκνότητα των κεραμικών μαζών αυξάνεται όσο ανεβαίνει η θερμοκρασία. Τέλος η σύνθεση M21 διατηρεί υψηλό πορώδες (10,7%) ακόμα και μετά την έψηση της στη θερμοκρασία των

1500°C και πυκνότητα στα $\sim 2,4\text{g/cm}^3$, ενώ η συρρίκνωση ακόμα και μετά την έψηση σε αυτή τη θερμοκρασία δε ξεπερνά το 1,3%.

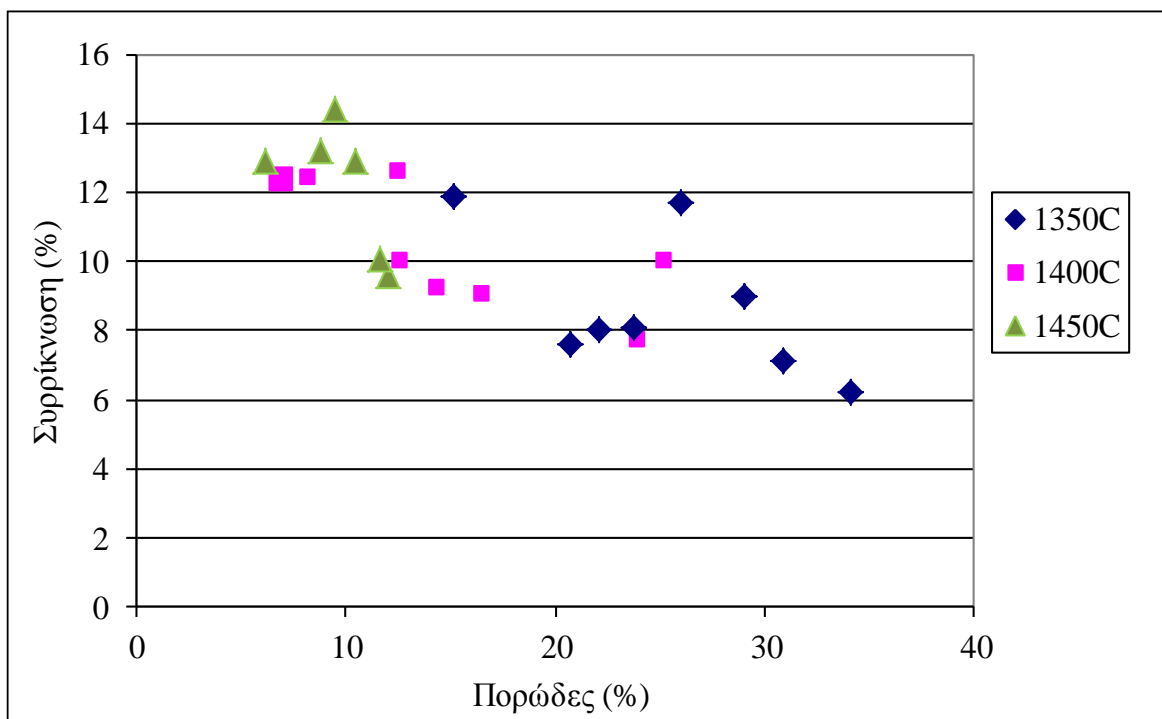


Εικόνα 4.14.γ: Πυκνότητα κεραμικών μαζών βωξίτη – καολίνη – Ι.Τ. (%) ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 1 ώρα.

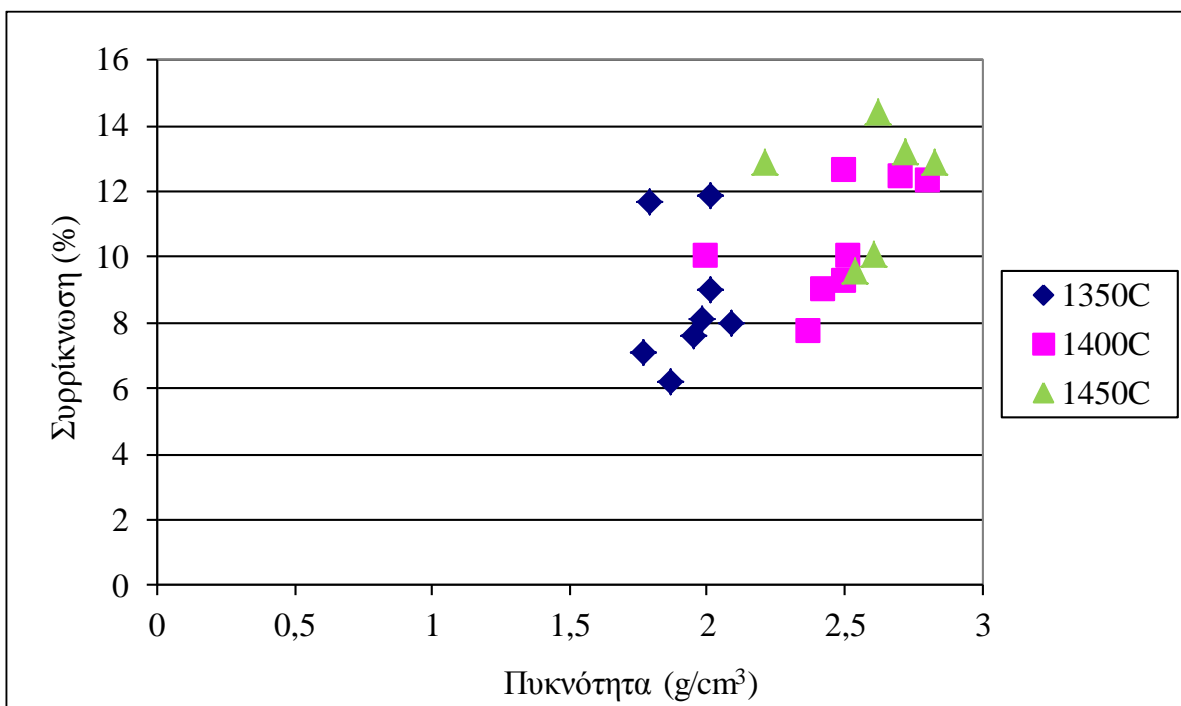
Τα διαγράμματα συρρίκνωσης - πορώδους, συρρίκνωσης – πυκνότητας και πυκνότητας - πορώδους, των κεραμικών μαζών M1 έως M8 παρουσιάζονται στη συνέχεια εικόνες 4.15 α,β,γ, των κεραμικών μαζών M9 έως M15 στις εικόνες 4.16 α,β,γ ενώ τέλος των κεραμικών μαζών M16 έως M22 στις εικόνες 4.17 α,β,γ.

Από την εικόνα 4.15.α όπου παρουσιάζεται η σχέση συρρίκνωσης – πορώδους των κεραμικών μαζών M1 έως M8 για θερμοκρασίες έψησης 1350, 1400 και 1450°C για μία ώρα έψησης, προκύπτει ότι με την άνοδο της θερμοκρασίας και την αύξηση της συρρίκνωσης υπάρχει ταυτόχρονα αντίστοιχη μείωση του πορώδους.

Αντίστοιχα στην εικόνα 4.15.β όπου παρουσιάζεται η σχέση συρρίκνωσης – πυκνότητας των κεραμικών μαζών M1 έως M8 για θερμοκρασίες έψησης 1350, 1400 και 1450°C για μία ώρα έψησης, προκύπτει ότι με την άνοδο της θερμοκρασίας και την αύξηση της συρρίκνωσης υπάρχει ταυτόχρονα μια τάση αύξησης της πυκνότητας.

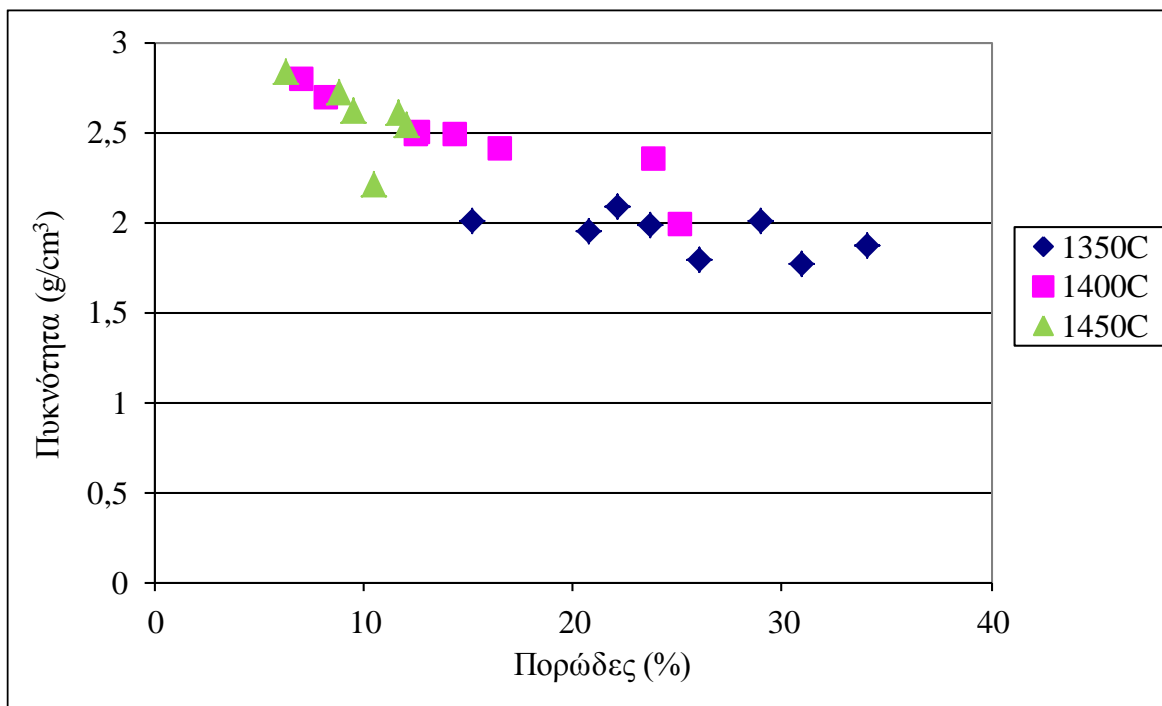


Εικόνα 4.15.α: Σχέση συρρίκνωσης – πορώδους κεραμικών μαζών M1 έως M8 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 1 ώρα.



Εικόνα 4.15.β: Σχέση συρρίκνωσης – πυκνότητας κεραμικών μαζών M1 έως M8 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 1 ώρα.

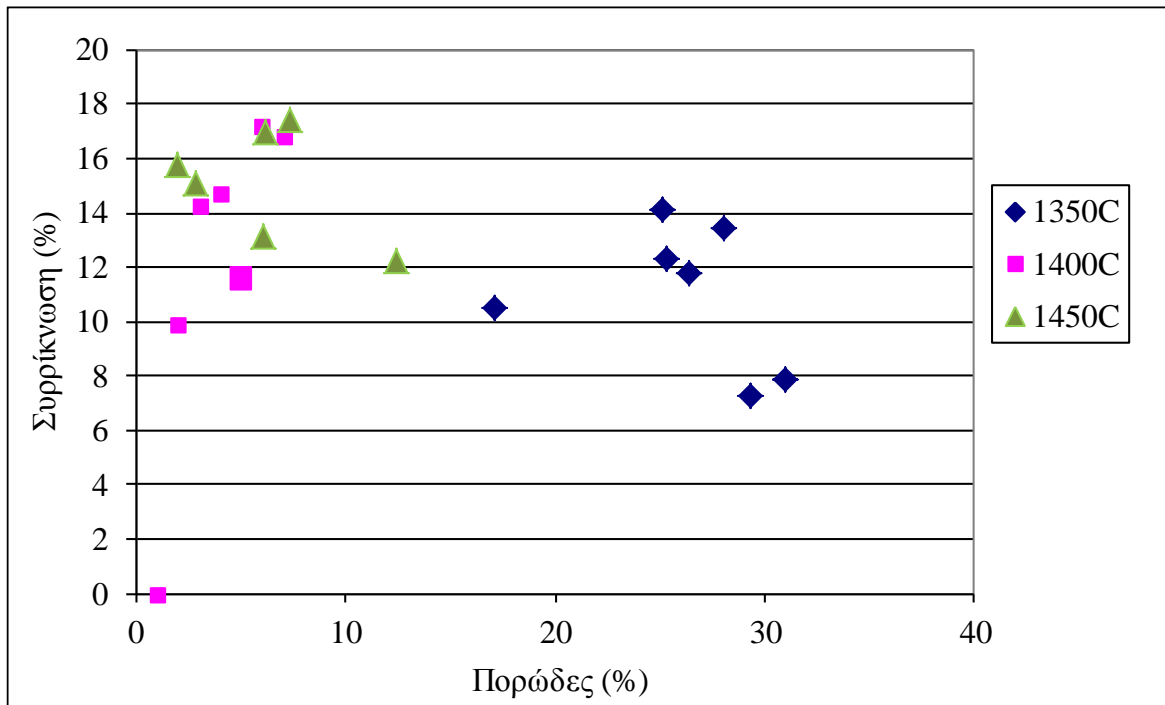
Τέλος στην εικόνα 4.15.γ όπου παρουσιάζεται η σχέση πυκνότητας - πορώδους των κεραμικών μαζών M1 έως M8 για θερμοκρασίες έψησης 1350, 1400 και 1450°C για μία ώρα έψησης προκύπτει ξεκάθαρα ότι με την άνοδο της θερμοκρασίας και την αύξηση της πυκνότητας υπάρχει ταυτόχρονα αντίστοιχη μείωση του πορώδους.



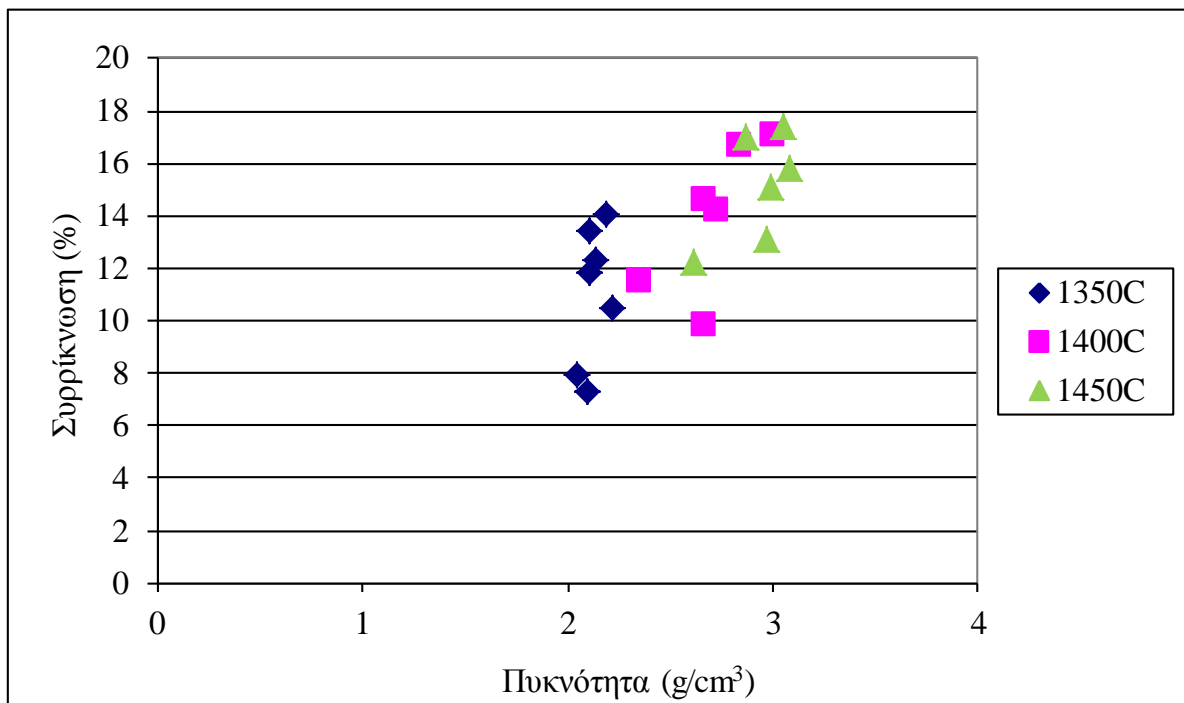
Εικόνα 4.15.γ: Σχέση πυκνότητας - πορώδους κεραμικών μαζών M1 έως M8 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 1 ώρα.

Από την εικόνα 4.16.α όπου παρουσιάζεται η σχέση συρρίκνωσης – πορώδους των κεραμικών μαζών M9 έως M15 για θερμοκρασίες έψησης 1350, 1400 και 1450°C για μία ώρα έψησης προκύπτει ότι με την άνοδο της θερμοκρασίας και την αύξηση της συρρίκνωσης υπάρχει ταυτόχρονα αντίστοιχη μείωση του πορώδους. Οι κεραμικές μάζες M9 έως M15 εμφανίζουν παρόμοια τάση (στη σύγκριση των διαγραμμάτων συρρίκνωσης - πορώδους, συρρίκνωσης – πυκνότητας και πυκνότητας - πορώδους) με αυτή των κεραμικών μαζών M1 έως M8.

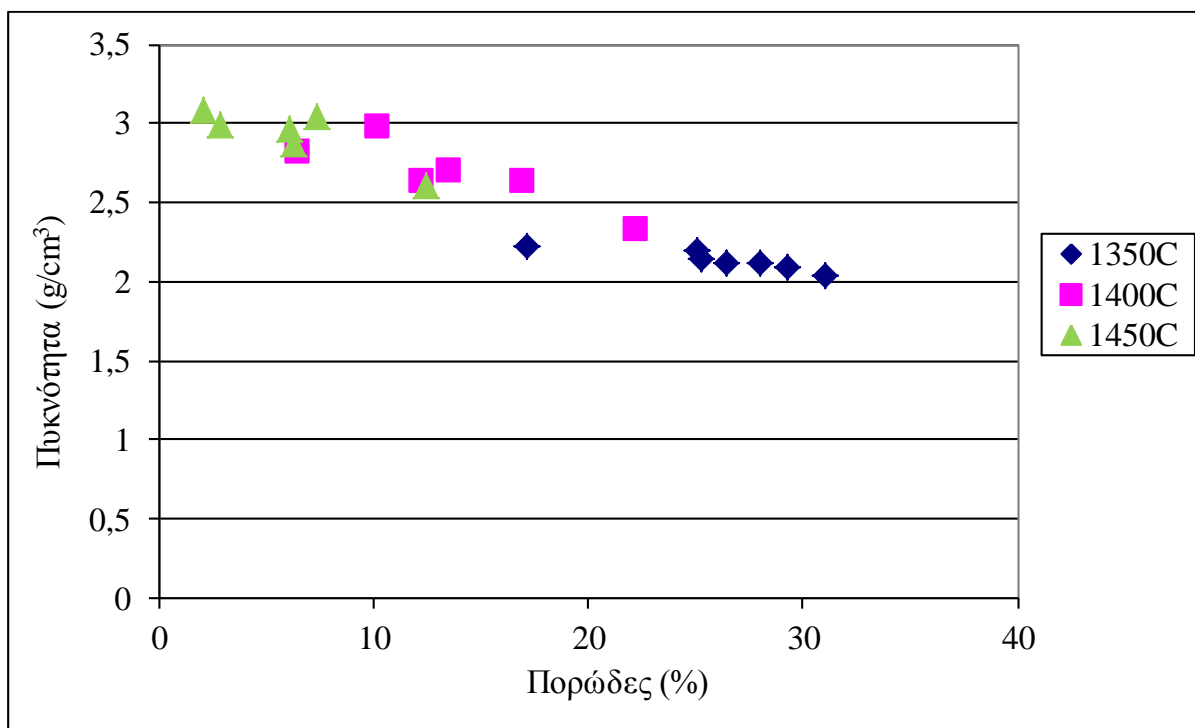
Αντίστοιχα στην εικόνα 4.16.β όπου παρουσιάζεται η σχέση συρρίκνωσης – πυκνότητας των κεραμικών μαζών M9 έως M15 για θερμοκρασίες έψησης 1350, 1400 και 1450°C για μία ώρα έψησης προκύπτει ότι με την άνοδο της θερμοκρασίας και την αύξηση της συρρίκνωσης υπάρχει ταυτόχρονα αντίστοιχη αύξηση της πυκνότητας.



Εικόνα 4.16.α: Σχέση συρρίκνωσης – πορώδους κεραμικών μαζών M9 έως M15 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 1 ώρα.



Εικόνα 4.16.β: Σχέση συρρίκνωσης - πυκνότητας κεραμικών μαζών M9 έως M15 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 1 ώρα.

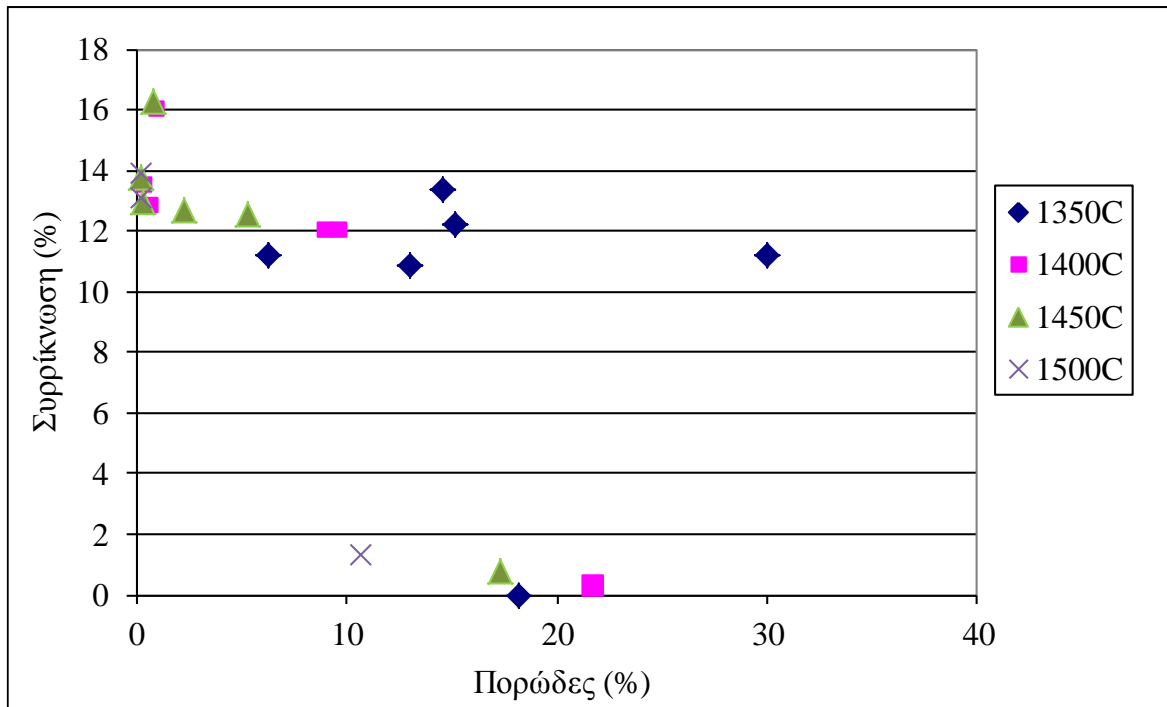


Εικόνα 4.16.γ: Σχέση πυκνότητας - πορώδους κεραμικών μαζών M9 έως M15 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 1 ώρα.

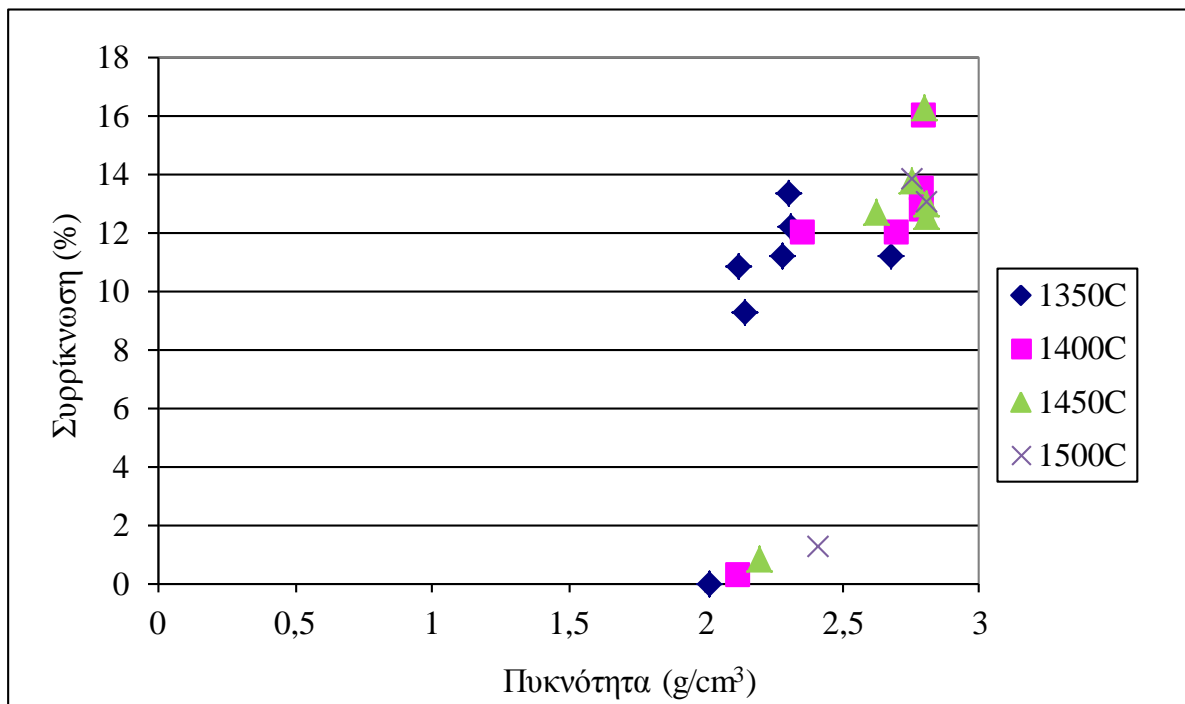
Τέλος στην εικόνα 4.16.γ όπου παρουσιάζεται η σχέση πυκνότητας - πορώδους των κεραμικών μαζών M9 έως M15 για θερμοκρασίες έψησης 1350, 1400 και 1450°C για μία ώρα έψησης προκύπτει ότι με την άνοδο της θερμοκρασίας και την αύξηση της πυκνότητας υπάρχει ταυτόχρονα αντίστοιχη μείωση του πορώδους.

Από την εικόνα 4.17.α όπου παρουσιάζεται η σχέση συρρίκνωσης – πορώδους των κεραμικών μαζών M16 έως M22 για θερμοκρασίες έψησης 1350, 1400, 1450 και σε ορισμένες στους 1500°C για μία ώρα έψησης προκύπτει ότι με την άνοδο της θερμοκρασίας και την αύξηση της συρρίκνωσης υπάρχει ταυτόχρονα αντίστοιχη μείωση του πορώδους. Εξαίρεση αποτελεί και σε αυτή την περίπτωση η κεραμική μάζα M21 η οποία στις χαμηλότερες θερμοκρασίες εμφανίζει μια ελαφρά διόγκωση.

Αντίστοιχα στην εικόνα 4.17.β όπου παρουσιάζεται η σχέση συρρίκνωσης – πυκνότητας των κεραμικών μαζών M16 έως M22 για θερμοκρασίες έψησης 1350, 1400 και 1450°C για μία ώρα έψησης προκύπτει ότι με την άνοδο της θερμοκρασίας και την αύξηση της συρρίκνωσης υπάρχει ταυτόχρονα αντίστοιχη αύξηση της πυκνότητας και σε αυτή τη περίπτωση εξαίρεση αποτελεί η κεραμική μάζα M21.

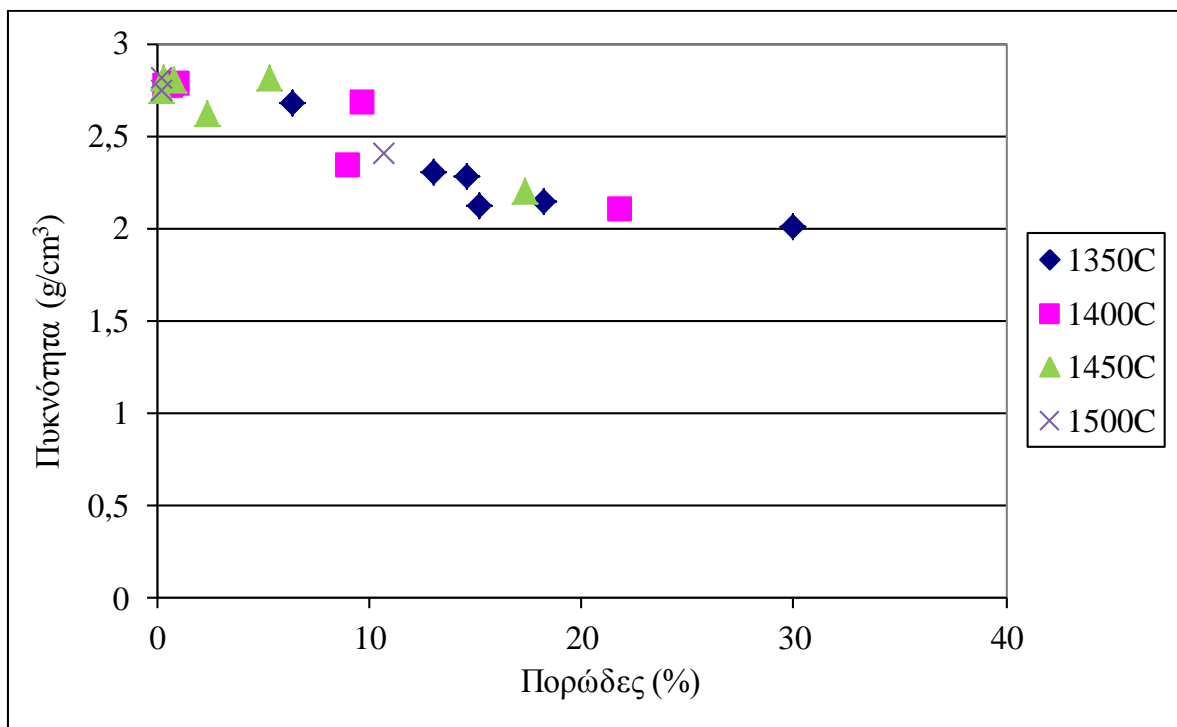


Εικόνα 4.17.α: Σχέση συρρίκνωσης - πορώδους κεραμικών μαζών M16 έως M22 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 1 ώρα.



Εικόνα 4.17.β: Σχέση συρρίκνωσης - πυκνότητας κεραμικών μαζών M16 έως M22 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 1 ώρα.

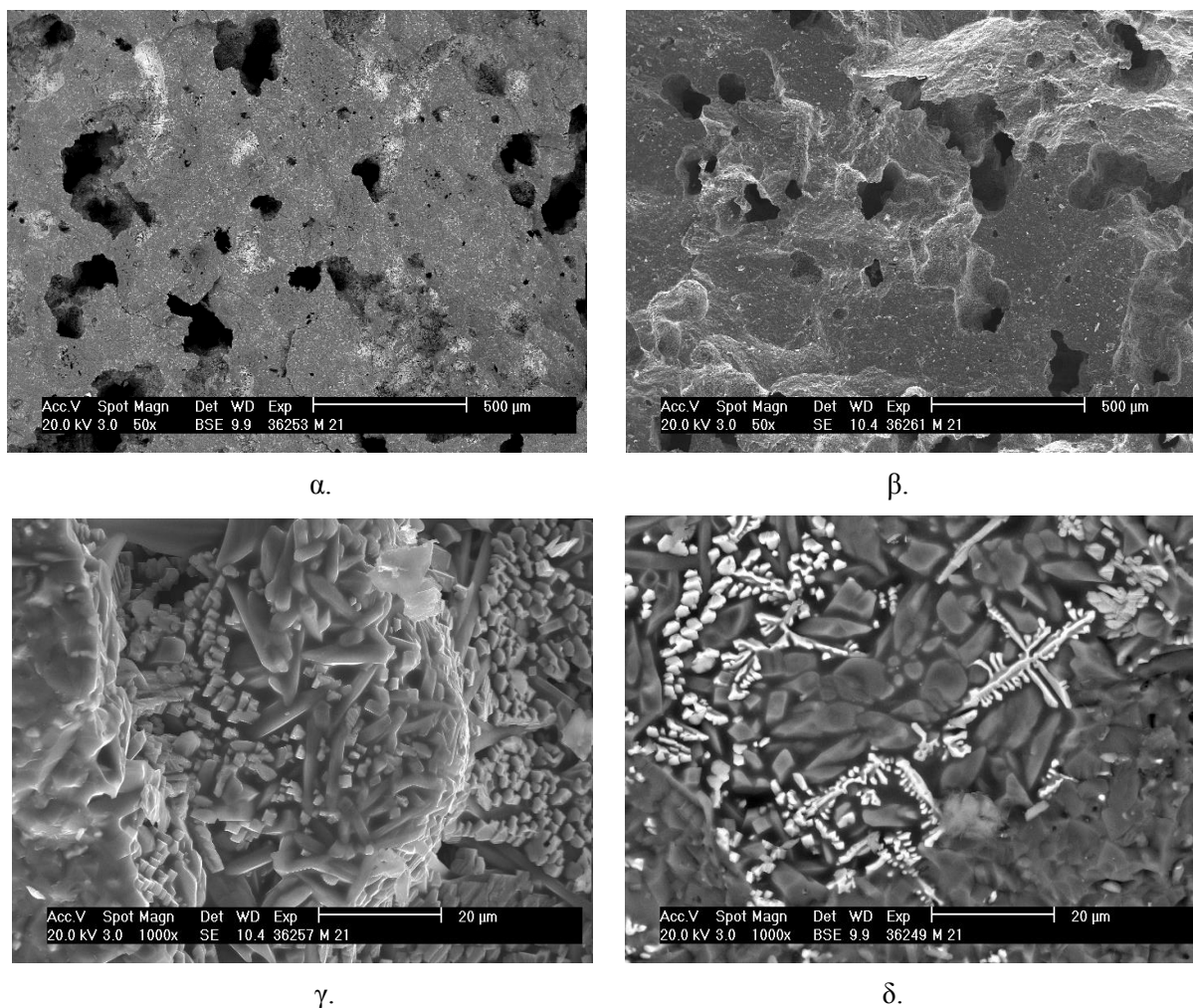
Τέλος στην εικόνα 4.17.γ όπου παρουσιάζεται η σχέση πυκνότητας - πορώδους των κεραμικών μαζών M16 έως M22 για θερμοκρασίες έψησης 1350, 1400, 1450 και 1500°C για μία ώρα έψησης προκύπτει ότι με την άνοδο της θερμοκρασίας και την αύξηση της πυκνότητας υπάρχει ταυτόχρονα αντίστοιχη μείωση του πορώδους.



Εικόνα 4.17.γ: Σχέση πυκνότητας - πορώδους κεραμικών μαζών M16 έως M22 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 1 ώρα.

Η κεραμική μάζα M21 λόγω της εξαιρετικά περιορισμένης συρρίκνωσης (πιν. 4.14) που παρουσίασε, εξετάστηκε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), ώστε να έχουμε μια εκτίμηση για το μέγεθος των πόρων αλλά και εικόνα για τον ιστό και την υφή της κεραμικής μάζας (εικ 4.18).

Στην εικόνα 4.18 διακρίνεται η επιφάνεια του δείγματος (4.18.α και β), καθώς και το μέγεθος των πόρων που κυμαίνεται από λίγα μm έως περίπου $200\mu\text{m}$. Επίσης διακρίνεται ο μουλλίτης σε βελονοειδή μορφή με μέγεθος κρυστάλλων έως και $50\mu\text{m}$ (4.18.γ) αλλά και ο αιματίτης με την μορφή δενδριτικών κρυστάλλων (4.18.δ, λευκά σημεία) μέσα στην άμορφη φάση που αποτελεί τη μήτρα.



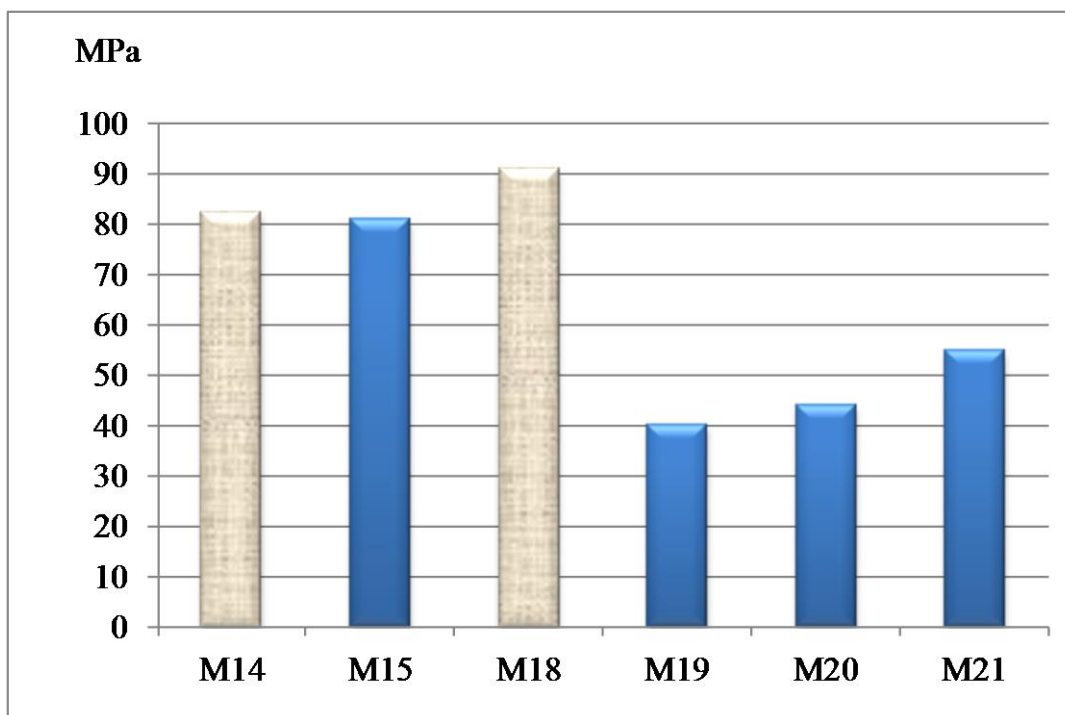
Εικόνα 4.18: Σύνθεση M21 (58% βωξίτης Α και 42% καολίνης Γ) μετά από έψηση στους 1500°C (SEM). α) 50x, β) 50x, γ) 1000x, δ) 1000x.

4.5.3. Μηχανικές Αντοχές

Στα δοκίμια που, μετά την έψηση στους 1450 και 1500°C, ήταν συμπαγή χωρίς σημάδια τήξης και ρωγματώσεις ή άλλες μακροσκοπικά αναγνωρίσιμες ατέλειες πραγματοποιήθηκαν αντοχές σε μονοαξονική θλίψη (εικ 4.19).

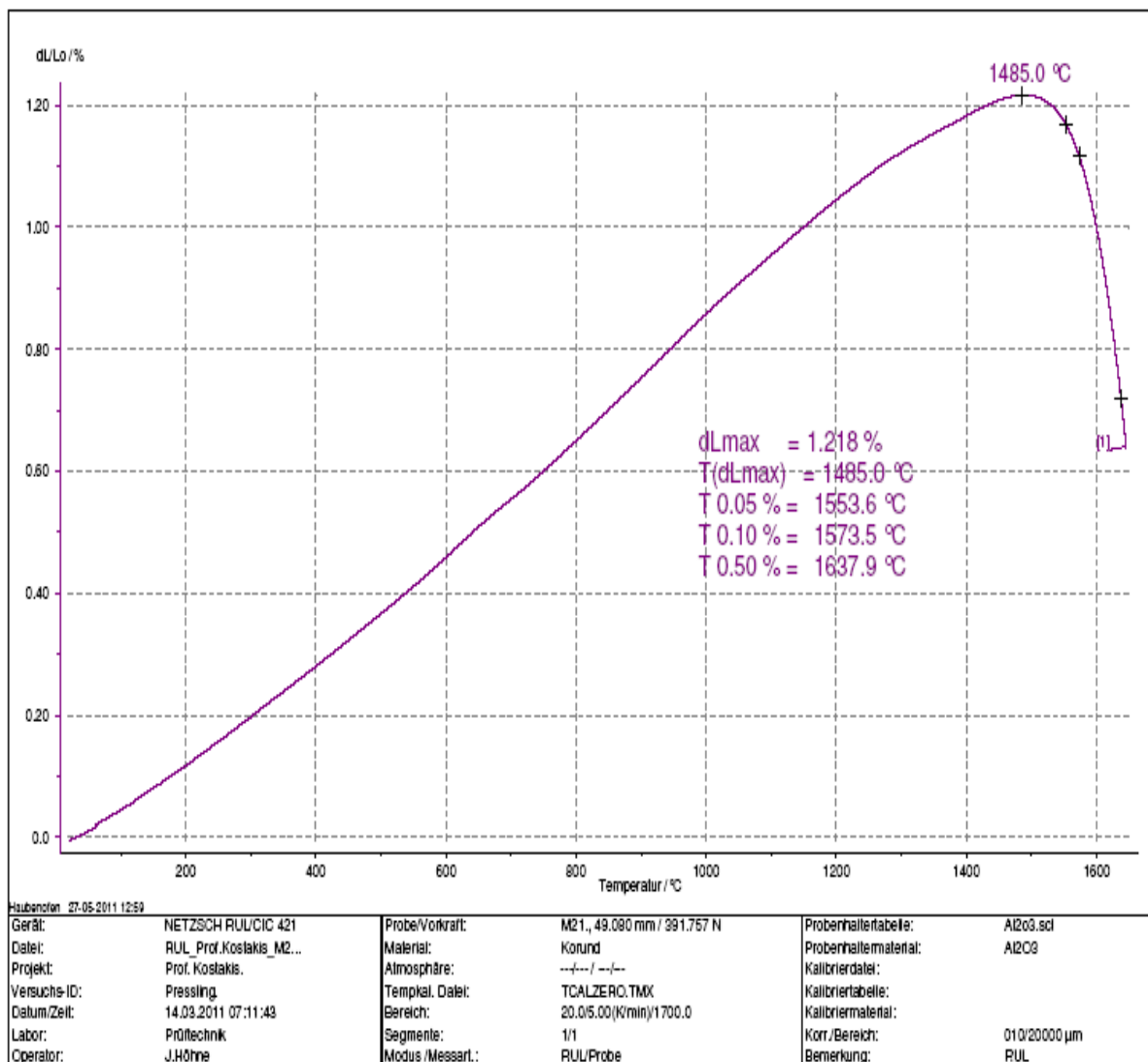
Οι αντοχές σε θλίψη που παρουσιάζονται στην εικόνα 4.19 κυμαίνονται μεταξύ 40 και 91MPa ενώ ειδικά οι κεραμικές μάζες M14, M15 και M18, παρουσιάζουν αντοχή πάνω από 82MPa. Οι κεραμικές μάζες M14, M15 και M18 έχουν μεγάλη πυκνότητα 3,05, 2,87 και 2,80g/cm³ αντίστοιχα, έχουν όμως και υψηλότερα ποσοστά σε Al₂O₃, Fe₂O₃ και μικρότερα σε

SiO₂ σε σχέση με τις κεραμικές μάζες M19, M20 και M21. Λόγω της διαφορετικότητας στη πυκνότητα, τη χημική σύσταση των κεραμικών μαζών αλλά και των υψηλότερων ποσοστών Al₂O₃, Fe₂O₃ υπάρχει η διαφορά στις μηχανικές αντοχές.



Εικόνα 4.19: Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη συνθέσεων βωξίτη – καολίνη – Ι.Τ. ψημένων στους 1450°C (M14 και M18) και στους 1500°C (M15, M19, M20 και M21).

Η κεραμική μάζα που προέκυψε από τη σύνθεση M21, λόγω του ενδιαφέροντος που παρουσιάζει ο συνδυασμός χαμηλής συρρίκνωσης – υψηλού πορώδους έως και τους 1500°C, εξετάστηκε επί πλέον ως προς την αντοχή της σε πυριμαχικότητα υπό φορτίο. Κατά τη δοκιμή αυτή (εικ 4.20) υπήρξε θέρμανση της κεραμικής μάζας M21 (μετά από την έψηση της στους 1500°C για μία ώρα) και ταυτόχρονη φόρτιση της με σταθερό φορτίο. Διαπιστώθηκε θραύση του δοκιμίου στους 1485°C, θερμοκρασία που κρίνεται ικανοποιητική για μουλλιτικά κεραμικά.



Εικόνα. 4.20: Πυριμαχικότητα υπό φορτίο σύνθεσης M21 (58% βωξίτης Α και 42% καολίνης Γ).

4.5.4. Σύνοψη αποτελεσμάτων

Από τη μελέτη των κεραμικών μαζών που προέκυψαν από την έψηση των διαφόρων συνθέσεων μεταξύ βωξίτη - καολίνη, βωξίτη - I.T., καθώς και βωξίτη - καολίνη - I.T., προκύπτουν τα παρακάτω:

Από την έψηση των συνθέσεων στις θερμοκρασίες 1450 και 1500°C, προέκυψαν κεραμικές μάζες με ποσοστά σε μουλλίτη που άγγιξε ακόμα και το 63% για τη σύνθεση M20 (1500°C). Από τη σύνθεση M18 η οποία περιείχε I.T. σε ποσοστό 30%, προέκυψε κεραμική μάζα με ποσοστό μουλλίτη περίπου 35%, η μάζα αυτή εμφάνισε υψηλά ποσοστά αμόρφων φάσεων

που άγγιζαν το 65%. Τα ποσοστά του μουλλίτη μετά την έψηση σε θερμοκρασίες κάτω των 1450°C ήταν χαμηλότερα.

Η μικρότερη συρρίκνωση ανάμεσα σε όλες τις συνθέσεις παρατηρήθηκε στη σύνθεση M21 (58% βωξίτη Α + 42% καολίνη Γ, 51,48% και 51,48 Al_2O_3 , 31,09% SiO_2 , 12,29% Fe_2O_3), η οποία δε ξεπέρασε το 1,3% ακόμα και μετά την έψηση της στους 1500°C. Όλες οι υπόλοιπες κεραμικές μάζες εμφάνισαν συρρίκνωση μεγαλύτερη από 6% ακόμα και μετά την έψηση τους στους 1350°C. Για να χρησιμοποιηθούν στη βιομηχανία πρέπει η συρρίκνωση να είναι χαμηλότερη από 4-5% (**Κοντόπουλος 1983, Φτίκος 1997**), πράγμα που μπορεί να επιτευχθεί με προηγούμενη πύρωση τους και στη συνέχεια μορφοποίηση και έψησή τους. Στους 1450°C οι κεραμικές μάζες εμφάνισαν συρρίκνωση από 9,6% (σύνθεση M7) έως 17,4% (σύνθεση M14 στους 1450°C).

Το μικρότερο πορώδες (0,2%), μετά από έψηση στους 1500°C, ανάμεσα σε όλες τις συνθέσεις παρατηρήθηκε στις συνθέσεις M19 (65% βωξίτη Α + 35% καολίνη Α και 50,69 Al_2O_3 , 31,03% SiO_2 , 13,82% Fe_2O_3) και M20 (69,5% βωξίτη Α + 30,5% καολίνη Β και 49,60 Al_2O_3 , 30,46% SiO_2 , 14,74% Fe_2O_3). Οι υπόλοιπες συνθέσεις εμφάνισαν πορώδες από 2,3% (σύνθεση M17 στους 1450°C) έως 12,4% (σύνθεση M13 στους 1450°C).

Τη μεγαλύτερη πυκνότητα ανάμεσα σε όλες τις συνθέσεις εμφάνισαν οι κεραμικές μάζες που προέκυψαν από την έψηση των συνθέσεων M14 (88% βωξίτης Γ + 12% καολίνης Β και 57,27 Al_2O_3 , 17,14% SiO_2 , 22,11% Fe_2O_3) και M11 (85% βωξίτης Γ + 5% καολίνης Β + 10% Ι.Τ. και 56,66 Al_2O_3 , 16,41% SiO_2 , 22,23% Fe_2O_3) με πυκνότητες 3,05g/cm³ (στοις 1450°C) και 3,08g/cm³ (στοις 1500°C) αντίστοιχα. Στις υπόλοιπες συνθέσεις η πυκνότητα κυμάνθηκε από 2,21g/cm³ για τη σύνθεση M4 στους 1450°C έως 3,01g/cm³ για τη σύνθεση M15 στους 1500°C.

Η αντοχή σε θλίψη των κεραμικών μαζών κυμάνθηκε από 40 (M19 για τους 1500°C) έως 91MPa (M18 για τους 1500°C). Η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη όλων των εξετασθέντων δειγμάτων ευρέθησαν εντός των ορίων που προβλέπονται για την παραγωγή μουλλιτικών πυρότουβλων (**Taikabutsu 1998, πιν. 2.9**). Ειδικά οι τιμές για τις μάζες M14, M15 και M18 που ήταν πάνω από 82MPa ήταν ιδιαίτερα υψηλές και εντός των ορίων που προβλέπονται για την παραγωγή πυριμάχων για επενδύσεις κλιβάνων (**Taikabutsu 1998, πιν. 2.5**).

4.6. Συνθέσεις κορδιεριτικών και σπινελικών μαζών από βωξίτη – καολίνη – σερπεντινίτη / ολιβινίτη

Ο συνδυασμός βωξίτη με σερπεντινίτη ή ολιβινίτη με ή χωρίς καολίνη είχε σαν στόχο την παραγωγή κεραμικών μαζών με υψηλά ποσοστά κορδιερίτη και σπινέλιου (συνθέσεις χωρίς καολίνη). Για την παραγωγή των κεραμικών μαζών (πιν. 4.17 και 4.19) χρησιμοποιήθηκε μόνο ο βωξίτης Α (διασπορικού τύπου) λόγω του ότι αυτός είχε το μεγαλύτερο ποσοστό σε Al_2O_3 και το μικρότερο σε Fe_2O_3 .

Α) Συνθέσεις κορδιερίτη

Η σύνθεση του κορδιερίτη πραγματοποιείται συνήθως μεταξύ 1350 έως 1450°C, επειδή έψηση σε θερμοκρασία μικρότερη από τους 1350°C δεν οδηγεί στο σχηματισμό κορδιερίτη, ενώ έψηση σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 1450°C έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό άλλων φάσεων όπως ο φορστερίτης, ο μουλλίτης κ.α. (Singer et al. 1966, Gregory & Veasey, 1973, Sampathkumar et al. 1995, Shao et al. 2004, Zake-Tiluga et al. 2014). Το κριτήριο για την επιλογή της σύστασης των συνθέσεων αποτέλεσε η παραγωγή κεραμικής μάζας με όσο το δυνατόν υψηλότερο ποσοστό κορδιερίτη κατά το δυνατόν φτωχότερο σε σίδηρο, δηλαδή να πλησιάζει στην ιδανική περίπτωση την αναλογία οξειδίων $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, δηλαδή τη χημική σύσταση: MgO 13,8%, Al_2O_3 34,8%, SiO_2 51,4% (αντίστοιχα ήταν τα κριτήρια για το σχεδιασμό των σπινελικών συνθέσεων). Εντούτοις η αναπόφευκτη παρουσία σημαντικών ποσοτήτων Fe_2O_3 στις συνθέσεις έχει ως αποτέλεσμα η κεραμική μάζα να αναμένεται να είναι πλούσια σε σιδηρούχο κορδιερίτη (ινδιαλίτη).

Στον πίνακα 4.17 παρατίθενται οι συνθέσεις που έγιναν με στόχο την παρασκευή κεραμικής μάζας η οποία να αποτελείται κυρίως από κορδιερίτη, ενώ στο πίνακα 4.18 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες σε βασικά οξείδια (% κ.β) των συνθέσεων βωξίτη – καολίνη – σερπεντινίτη / ολιβινίτη για την παρασκευή κεραμικών μαζών κορδιεριτικής σύστασης τέλος στο παράρτημα (πιν. 3) παρουσιάζεται η χημική σύσταση κάθε σύνθεσης καθώς και η απώλεια πύρωσης κατά την έψηση. Στον ίδιο πίνακα (4.18) περιέχονται επίσης και οι αναλογίες $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$, MgO/SiO_2 , και $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Το ποσοστό στο οποίο περιέχεται το SiO_2 και το CaO και κυρίως ο λόγος CaO/SiO_2 ή (C/S) έχει σημαντική επίδραση στην πυριμαχικότητα των κεραμικών που περιέχουν MgO . Επιπλέον το ποσοστό του Fe_2O_3 ο οποίος περιέχεται τόσο στο βωξίτη όσο και στο σερπεντινίτη / ολιβινίτη λειτουργεί ως ευτηκτικό και υποβιβάζει το σημείο μαλάκυνσης της κεραμικής μάζας.

Πίνακας 4.17: Συνθέσεις βωξίτη – καολίνη - σερπεντινίτη / ολιβινίτη (% κ.β.) για την παραγωγή κορδιερίτη.

Σύνθεση	Βωξίτης Α	Καολίνης Α	Καολίνης Β	Καολίνης Γ	Σερπεντιν- ίτης	Ολιβινίτης
M30	30,0	57,0	-	-	13,0	-
M31	32,0	52,0	-	-	-	16,0
M32	40,0	-	47,0	-	13,0	-
M33	40,0	-	45,0	-	-	15,0
M34	21,5	-	-	65,5	13,0	-
M35	22,0	-	-	62,5	-	15,5
M36	24,0	-	-	45,0	31,0	-
M37	29,0	40,0	-	-	31,0	-
M38	30,0	42,0	-	-	-	28,0
M39	32,7	-	42,0	-	-	25,3

Από τον πίνακα 4.17 παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο μέρος της πρώτης ύλης που χρησιμοποιείται είναι ο καολίνης, αυτό οφείλεται στο ότι ο καολίνης περιέχει μεγάλα ποσοστά τόσο σε SiO_2 όσο και σε Al_2O_3 ενώ περιέχει επίσης πολύ μικρά ποσοστά σε Fe_2O_3 .

Πίνακας 4.18: Περιεκτικότητα σε βασικά οξείδια (% κ.β) συνθέσεων βωξίτη – καολίνη – σερπεντινίτη / ολιβινίτη για την παρασκευή κεραμικών μαζών κορδιεριτικής σύστασης.

Σύνθεση	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	MgO	$\text{MgO}/$ $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}/$ SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3/$ Fe_2O_3
M30	33,62	49,95	7,55	6,43	0,16	0,13	4,45
M31	33,73	48,65	8,39	6,65	0,16	0,14	4,02
M32	33,17	47,12	9,61	6,43	0,15	0,14	3,45
M33	32,92	47,26	9,9	6,24	0,15	0,13	3,32
M34	33,02	47,79	5,71	6,43	0,17	0,13	5,78
M35	32,53	47,99	6,12	6,44	0,17	0,13	5,31
M36	28,08	40,75	8,62	11,41	0,31	0,28	3,26
M37	28,04	42,59	10,02	11,42	0,30	0,27	2,80
M38	29,22	42,92	10,96	12,85	0,32	0,30	2,67
M39	26,94	45,48	11,41	11,60	0,30	0,25	2,36

Β) Συνθέσεις σπινελίων

Οι συνθέσεις M40 έως M45, που δεν περιείχαν καολίνη, αλλά αυξημένα ποσοστά σε βωξίτη και σερπεντινίτη / ολιβινίτη, αναμενόταν (από το σχεδιασμό των συνθέσεων και λόγω του χαμηλού ποσοστού σε SiO_2) να έχουν, ως κύριες φάσεις στις κεραμικές μάζες σπινέλιο (MgAl_2O_4) και ερκυνίτη (FeAl_2O_4). Οι σπινέλιοι σχηματίζονται συνήθως σε θερμοκρασίες από 1300 έως 1600°C (Taikabutsu 1998, Sarkar and Banerjee 2000). Στον πίνακα 4.19 παρατίθενται οι συνθέσεις που έχουν γίνει, με στόχο την παρασκευή μάζας πλούσιας σε σπινέλιους.

Πίνακας 4.19: Συνθέσεις βωξίτη, σερπεντινίτη / ολιβινίτη (% κ.β.) για την παραγωγή σπινελίων.

Σύνθεση	Βωξίτης Α	Σερπεντινίτης	Ολιβινίτης
M40	65,0	35,0	-
M41	72,5	27,5	-
M42	54,0	46,0	-
M43	65,0	-	35,0
M44	72,3	-	27,7
M45	54,5		45,5

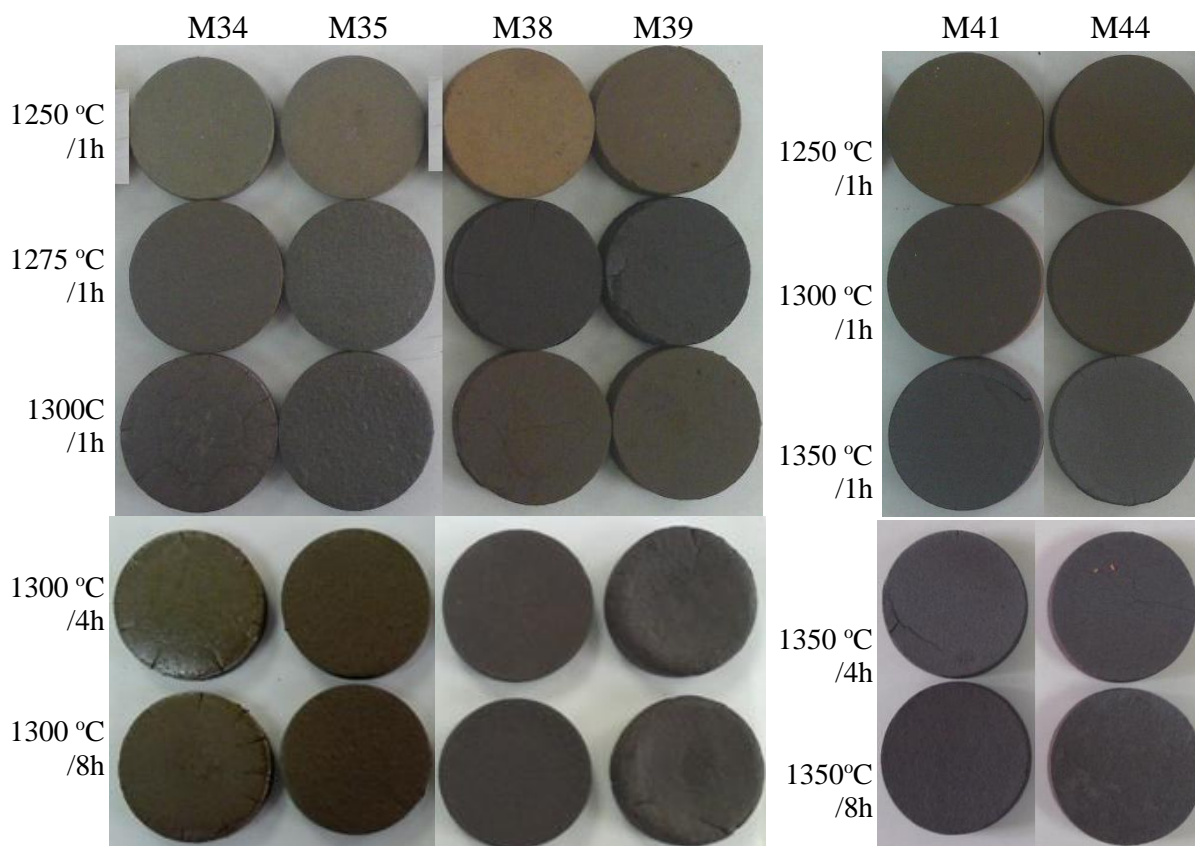
Οι περιεκτικότητες σε βασικά οξείδια (% κ.β) των συνθέσεων βωξίτη – σερπεντινίτη / ολιβινίτη για την παρασκευή κεραμικών μαζών σπινελικής σύστασης όπως επίσης και οι αναλογίες $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ και $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ παρατίθεται στον πίνακα 4.20.

Πίνακας 20: Περιεκτικότητα σε βασικά οξείδια (% κ.β) συνθέσεων βωξίτη - σερπεντινίτη / ολιβινίτη για την παρασκευή κεραμικών μαζών σπινελικής σύστασης.

Σύνθεση	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	MgO	$\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$
M40	40,58	15,85	20,06	16,03	0,26	0,80	2,02
M41	45,26	13,32	21,62	12,60	0,19	0,58	2,09
M42	33,72	19,57	17,77	21,07	0,41	1,19	1,90
M43	40,65	15,77	21,14	16,03	0,26	0,76	1,92
M44	45,90	13,32	22,44	12,69	0,19	0,56	2,04
M45	34,13	19,23	19,28	20,84	0,39	1,08	1,77

Η χημική σύσταση και η απώλεια πύρωσης των συνθέσεων παρουσιάζεται στο παράρτημα (πιν. 3), ενώ η κοκκομετρία των λειοτριβημένων συνθέσεων παρουσιάζεται στο παράρτημα (εικόνα 7) με το μέσο μέγεθος των κόκκων (d_{50}) να είναι κάτω των $15\mu\text{m}$. Η μορφοποίηση των δοκιμίων έγινε με πίεση σε πρέσα 130 έως 140 bar, χωρίς προσθήκη νερού.

Για την παραγωγή κορδιεριτικής μάζας (εικ. 4.21) ψήθηκαν δοκίμια σε θερμοκρασία 1250, 1275°C για μία ώρα και σε θερμοκρασία 1300 °C για μία, τέσσερις και οχτώ ώρες. Τα δοκίμια ενός μέρους των συνθέσεων (M30, M31, M32, M33, M36 και M37) εμφάνισαν έντονα σημάδια τήξης ήδη από τους 1250°C και για το λόγο αυτό απερρίφθησαν από την περαιτέρω εξέταση. Τα υπόλοιπα (M34, M35, M38 και M39) δεν εμφάνισαν μέχρι τη θερμοκρασία των 1300°C για μία ώρα έψησης σημάδια τήξης, ενώ κατά την έψηση για 4 ώρες και πάνω άρχισαν να εμφανίζουν σημάδια τήξης και ρωγματώσεις. Δοκίμια των μαζών M34, M35, M38 και M39, που ψήθηκαν στους 1350°C άρχισαν ήδη, μετά από μία ώρα έψησης, να τήκονται.



Εικόνα 4.21: Δοκίμια συνθέσεων βωξίτη – καολίνη σερπεντινίτη / ολιβινίτη ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.

Οι κεραμικές μάζες M34 και M35 είχαν το μικρότερο ποσοστό σε Fe_2O_3 , 5,71% για την M34 και 6,12% για την M35 γεγονός στο οποίο οφείλεται και η αντοχή των μαζών αυτών σε θερμοκρασίες έως και 1300°C ενώ οι μάζες M38 και M39 οι οποίες εμφάνισαν και αυτές σταθερότητα στη θερμοκρασία των 1300°C είχαν μεγαλύτερο ποσοστό MgO 12,85 και 11,60% για M38 και M39 αντίστοιχα.

Για την παραγωγή σπινελικής μάζας χρησιμοποιήθηκαν οι συνθέσεις M40 έως και M45 (πιν. 4.19). Από τις παραπάνω συνθέσεις μόνο η M41 και η M44 (εικ. 4.21) έδωσαν μετά από έψηση στους 1250 και 1300°C , για μία ώρα και 1350°C , για μία, τέσσερις και οχτώ ώρες, κεραμικές μάζες πλούσιες σε σπινέλιο και ερκυνίτη. Τα δοκίμια των υπολοίπων συνθέσεων εμφάνισαν σημάδια τήξης ήδη μετά από έψηση στους 1250°C , αυτό οφείλεται πιθανότατα στο ότι οι κεραμικές μάζες M41 και M44 είχαν το μεγαλύτερο λόγο αναλογίας $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (2,09 και 2,04 για M41 και M44 αντίστοιχα). Εντούτοις μόνο τα δοκίμια που ψήθηκαν για μία ώρα ήταν απολύτως συνεκτικά, ενώ κατά την έψηση για μακρύτερο χρονικό διάστημα εμφάνισαν σημάδια τήξης ή/ και ρωγματώσεις.

Από το σύνολο των ψηθέντων δοκιμίων, επελέγησαν έτσι για περαιτέρω εξέταση μόνο εκείνα τα δοκίμια που ήταν συμπαγή χωρίς σημάδια τήξης και ρωγματώσεις ή άλλες μακροσκοπικά αναγνωρίσιμες ατέλειες.

4.6.1. Ορυκτολογική σύσταση των κεραμικών μαζών

Τα αποτελέσματα των ποσοτικών ορυκτολογικών αναλύσεων, ενός μέρους των προϊόντων της έψησης παρουσιάζονται στο πίνακα 4.21 και τα αντίστοιχα ακτινογραφήματα στο παράρτημα (εικ. 36 - 47). Όπως φαίνεται στο πίνακα 4.21 οι συνθέσεις M34, M35, M38 και M39 που αποσκοπούσαν στη δημιουργία κορδιεριτικής μάζας, έδωσαν μετά από έψηση στους 1300°C κεραμικές μάζες με ποσοστά κορδιερίτη από 26 (δείγμα M35) έως 66% (δείγμα M38).

Οι συνθέσεις με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε σερπεντινίτη / ολιβινίτη (M38 και M39) έδωσαν κεραμικές μάζες που είχαν μεγαλύτερο ποσοστό σε κορδιερίτη ενώ αυτές (M34 και M35) που δεν ήταν τόσο πλούσιες σε σερπεντινίτη / ολιβινίτη (φτωχότερες δηλαδή σε MgO , έδωσαν κεραμικές μάζες με μικρότερα ποσοστά σε κορδιερίτη και μεγαλύτερα σε μουλλίτη (πιν. 4.21). Η προσθήκη του καολίνη Γ (ο οποίος περιείχε 2,25% K_2O) στις συνθέσεις M34 και M35, αύξησε το ποσοστό σε άμορφα που έφθασαν το 45 και 49% για τις M34 και M35 αντίστοιχα.

Πίνακας 4.21: Ορυκτολογική σύσταση των κεραμικών μαζών βωξίτη-καολίνη-σερπεντινίτη / ολιβινίτη μετά από έψηση στους *1300 και **1350°C.

Φάση	M34*	M35*	M38*	M39*	M41**	M44**
Κορδιερίτης	30	26	66	65	-	-
Ερκυνίτης	1	2	5	5	17	14
Μουλλίτης	14	14	4	5	14	21
Σπινέλιος	2	1	3	4	28	25
Χαλαζίας	8	8	-	-	-	-
Ενστατίτης	-	-	8	8	-	-
Άμορφο	45	49	14	13	41	40
Αθροισμα	100	100	100	100	100	100

Οι συνθέσεις M41 και M44 που αποσκοπούσαν στη δημιουργία σπινελικής μάζας έδωσαν, μετά από έψηση στους 1350°C, μάζες με ποσοστά σε σπινέλιο + ερκυνίτη, 45% (δείγμα M41) και 39% (δείγμα M44). Οι μάζες αυτές περιείχαν επίσης μουλλίτη (14% στο M41 και 21% στο M44) και άμορφα 41 και 44% για τις μάζες M41 και M44 αντίστοιχα.

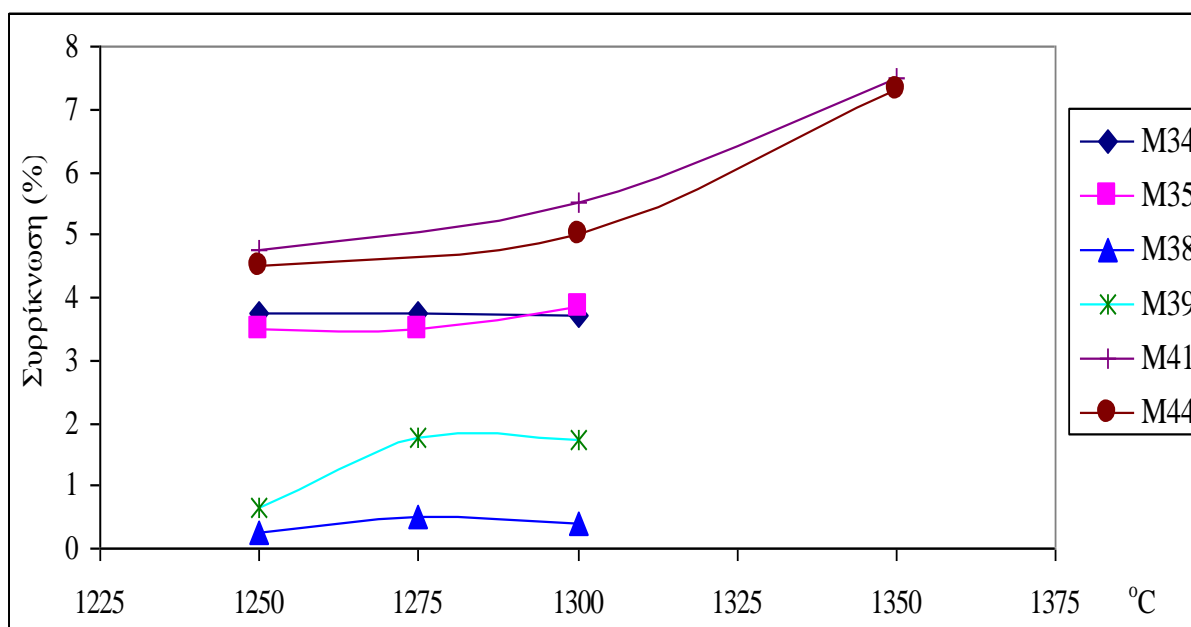
4.6.2. Συρρίκνωση - Πορώδες – Πυκνότητα

Η συρρίκνωση το φαινόμενο πορώδες και η πυκνότητα που εμφάνισαν οι κεραμικές μάζες παρουσιάζεται στους πίνακες 4.22 έως 4.24 και στις εικόνες 4.22 έως 4.24.

Πίνακας 4.22: Συρρίκνωση κεραμικών μαζών (%) σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) έψησης για 1 ώρα

Σύνθεση	1250	1275	1300	1350
M34	3,75	3,73	3,71	-
M35	3,51	3,50	3,85	-
M38	0,25	0,50	0,40	-
M39	0,65	1,75	1,73	-
M41	4,75	-	5,50	7,50
M44	4,50	-	5,00	7,30

Στην εικόνα 4.22 παρατηρούμε ότι η συρρίκνωση των κορδιεριστικών κεραμικών μαζών των συνθέσεων M34 έως και M38 ουσιαστικά παραμένει σταθερή προφανώς λόγω της μικρής μεταβολής της θερμοκρασίας από τους 1250 έως 1300°C, ενώ στις κεραμικές μάζες που είχαμε το μεγαλύτερο ποσοστό βωξίτη (~30%) αλλά και υψηλό ποσοστό σε άμορφη φάση (~50% M34 και M35) είχαμε τη μικρότερη συρρίκνωση.



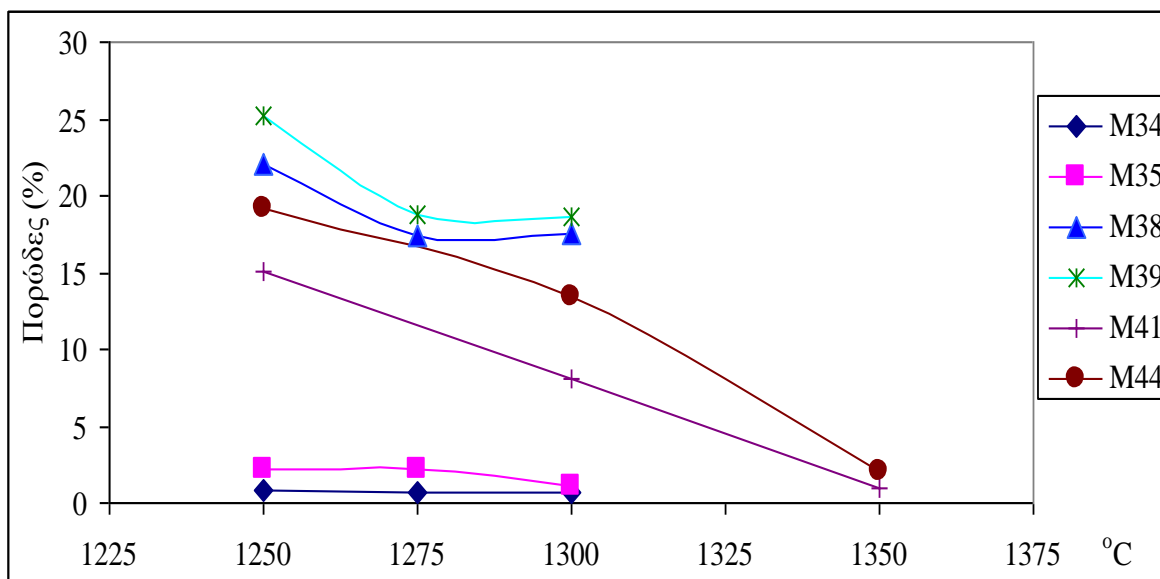
Εικόνα 4.22: Συρρίκνωση κεραμικών μαζών ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες για 1 ώρα.

Στις σπινελικές κεραμικές μάζες (M41 και M44), η συρρίκνωση αυξάνετο αισθητά με την άνοδο της θερμοκρασίας και κυμάνθηκε από 4,50% (δείγμα M44) στους 1250°C έως 7,50 (δείγμα M41) στους 1350°C.

Πίνακας 4.23: Φαινόμενο πορώδες (%) κεραμικών μαζών μετά την έψηση τους σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 1 ώρα.

Σύνθεση	1250	1275	1300	1350
M34	0,8	0,7	0,7	-
M35	2,4	2,5	1,2	-
M38	22,1	17,4	17,5	-
M39	25,2	18,8	18,7	-
M41	15,0	-	8,1	1,0
M44	19,2	-	13,4	2,0

Στις κορδιεριτικές κεραμικές μάζες, όπου παρατηρήθηκε η μικρότερη συρρίκνωση (δείγμα M38 και M39), παρατηρήθηκε και το μεγαλύτερο πορώδες, το οποίο κυμαίνεται από 25% στους 1250°C (δείγμα M39) έως 17,5% στους 1350°C (δείγμα M38). Οι μάζες αυτές εμφανίζουν και τη μικρότερη πυκνότητα 1,90g/cm³ για τους 1250°C, στη σύνθεση M39 και 1,99g/cm³ για τους 1300°C στη σύνθεση M38.



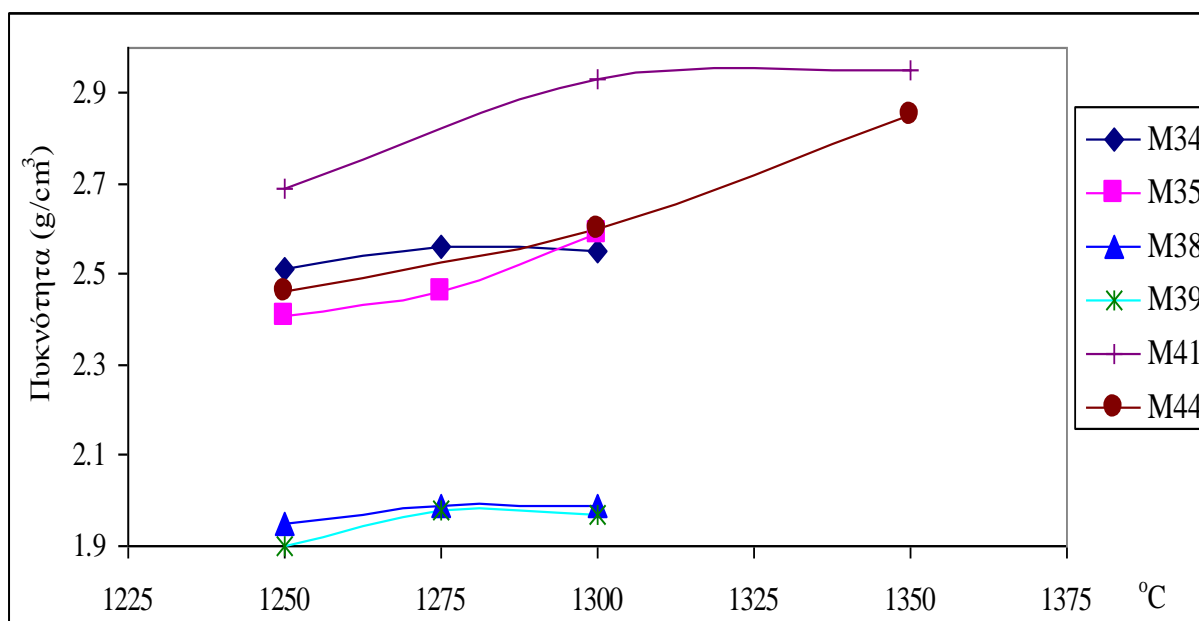
Εικόνα 4.23: Φαινόμενο πορώδες κεραμικών μαζών ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες για 1 ώρα.

Στις σπινελικές κεραμικές μάζες παρατηρούμε με αύξηση της θερμοκρασίας μια σημαντική μείωση του πορώδους από το 15,01% (δείγμα M41) και 19,23% (δείγμα M44) για τους 1250°C, πέφτει στο 0,96% (δείγμα M41) και 2,05% (δείγμα M44) για τους 1350°C.

Πίνακας 4.24: Πυκνότητα (g/cm³) κεραμικών μαζών μετά την έψηση τους σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 1 ώρα.

Σύνθεση	1250	1275	1300	1350
M34	2,51	2,56	2,55	-
M35	2,21	2,26	2,59	-
M38	1,95	1,99	1,99	-
M39	1,90	1,98	1,97	-
M41	2,69	-	2,93	2,95
M44	2,46	-	2,60	2,85

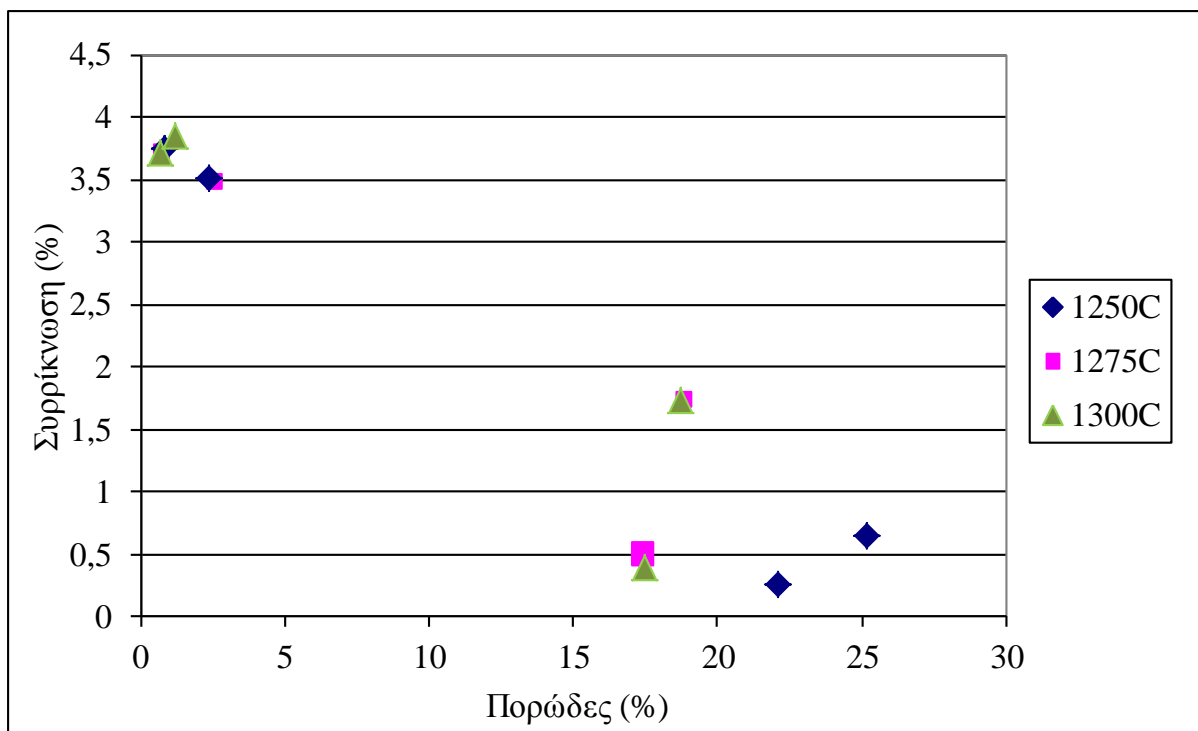
Η πυκνότητα των κεραμικών μαζών αυξάνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας που από το $2,69\text{g/cm}^3$ (δείγμα M41) και $2,46\text{g/cm}^3$ (δείγμα M44) για τους 1250°C αυξάνεται στο $2,95\text{g/cm}^3$ και $2,85\text{g/cm}^3$ για τις συνθέσεις M41 και M44 αντίστοιχα μετά την έψηση στους 1350°C . Η διαφοροποίηση στη συρρίκνωση, το πορώδες και την πυκνότητα των συνθέσεων M34, M35 σε σχέση με τις M38, M39 οφείλεται στη χημική σύσταση. Οι συνθέσεις M34, M35 έχουν μεγαλύτερα ποσοστά σε Al_2O_3 , Fe_2O_3 (ευτηκτικό αυξάνει τη συρρίκνωση και μειώνει το πορώδες) και SiO_2 ενώ οι M38 και M39 έχουν αυξημένα ποσοστά σε MgO σε σύγκριση με τις M34 και M35. Η απώλεια πύρωσης (κυμάνθηκε από 11,11% σύνθεση M35 έως 13,42 σύνθεση M39) κατά την έψηση των συνθέσεων έχει ένα πολύ περιορισμένο εύρος και δεν φαίνεται να επηρεάζει τις φυσικές ιδιότητες (συρρίκνωση, πορώδες) των κεραμικών μαζών. Για τις κεραμικές μάζες M41 και M44 έχουμε παρόμοια χημική σύσταση η απώλεια πύρωσης όμως είναι 13,76 και 11,85% για M41 και M44 αντίστοιχα. Το μικρότερο πορώδες και η μεγαλύτερη πυκνότητα που παρουσιάζουν οι κεραμικές μάζες M41 σε όλες τις θερμοκρασίες έψησης σε σχέση με τις M44 οφείλονται σε αυτή τη διαφορά της απώλειας πύρωσης.



Εικόνα 4.24: Πυκνότητα κεραμικών μαζών ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες για 1 ώρα.

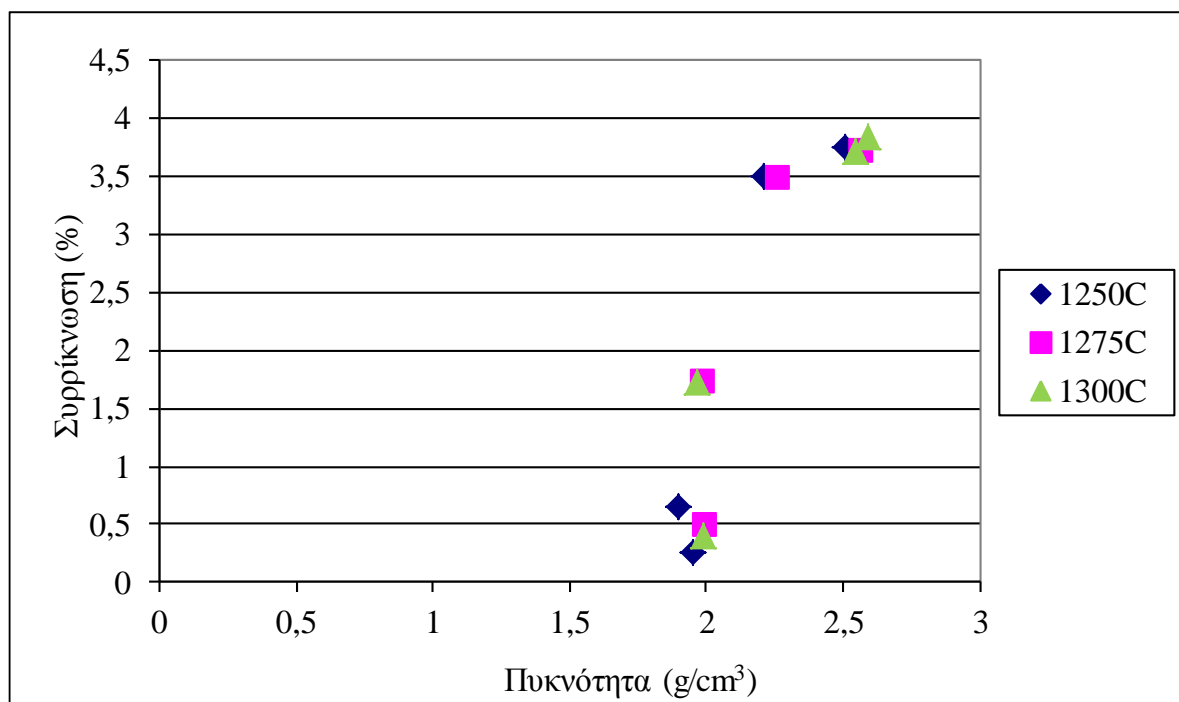
Στα δοκίμια των κορδιεριστικών συνθέσεων M34, M35, M38 και M39, που ψήθηκαν στους 1350°C , δεν έγιναν μετρήσεις επειδή σε αυτή τη θερμοκρασία αυτά τα δοκίμια παρουσίασαν έντονα σημάδια τήξης.

Τα διαγράμματα συρρίκνωσης - πορώδους, - συρρίκνωσης – πυκνότητας και πυκνότητας - πορώδους, των κεραμικών μαζών M34, M35, M38 και M39 παρουσιάζονται στη συνέχεια εικόνες 4.25 α,β,γ ενώ των κεραμικών μαζών M41 και M44 στις εικόνες 4.26 α,β,γ. Εξαιτίας της πολύ μικρής θερμοκρασιακής διαφοράς της έψησης των δοκιμίων δεν παρατηρούνται, σε ορισμένες κεραμικές μάζες μεγάλες διακυμάνσεις στις φυσικές ιδιότητες των κεραμικών μαζών. Σε γενικές γραμμές όμως υπάρχει αύξηση της πυκνότητας και της συρρίκνωσης και μείωση του πορώδους με την αύξηση της θερμοκρασίας. Από την εικόνα 4.25.α όπου παρουσιάζεται η σχέση συρρίκνωσης – πορώδους των κεραμικών μαζών M35, και M39 για θερμοκρασίες έψησης 1250, 1275 και 1300°C για μία ώρα έψησης προκύπτει ότι με την άνοδο της θερμοκρασίας και την αύξηση της συρρίκνωσης υπάρχει ταυτόχρονα αντίστοιχη μείωση του πορώδους. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται και από τη σύγκριση των εικόνων 4.22 και 4.23.

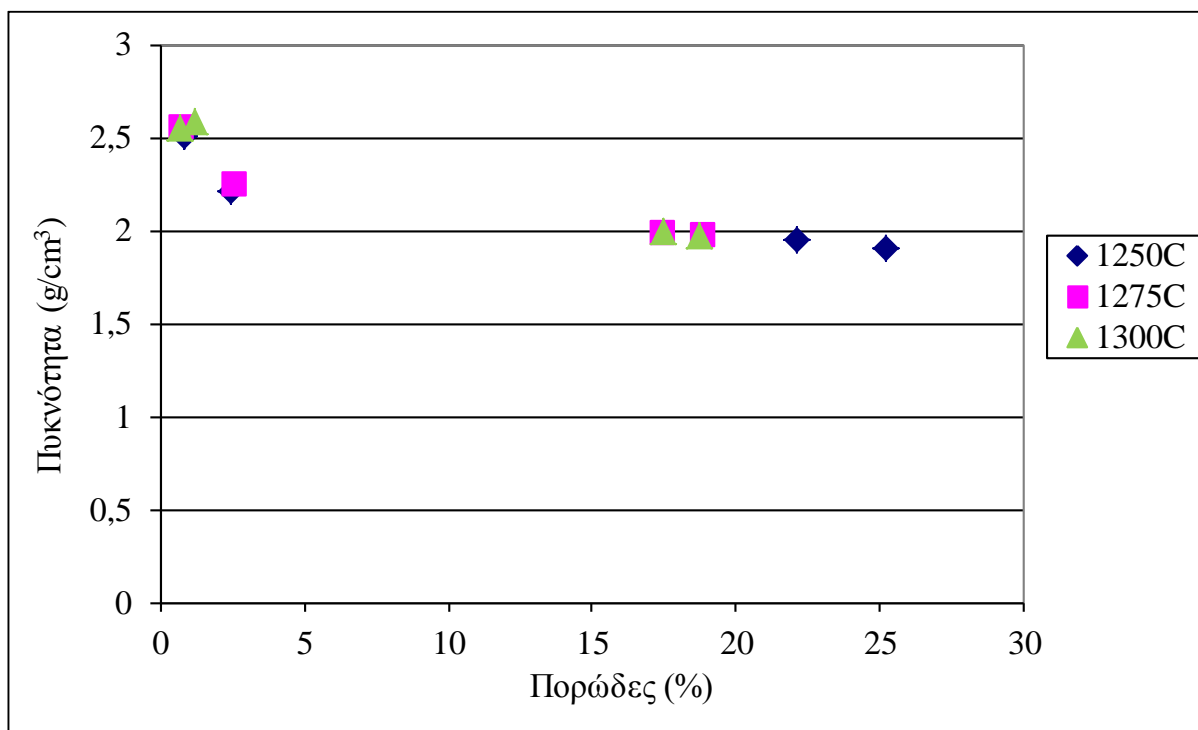


Εικόνα 4.25.α: Σχέση συρρίκνωσης – πορώδους κεραμικών μαζών M34, M35, M38 και M39 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 1 ώρα.

Αντίστοιχα στην εικόνα 4.25.β όπου παρουσιάζεται η σχέση συρρίκνωσης – πυκνότητας των κεραμικών μαζών M34, M35, M38 και M39 για θερμοκρασίες έψησης 1250, 1275 και 1300°C για μία ώρα έψησης προκύπτει ότι με την άνοδο της θερμοκρασίας και την αύξηση της συρρίκνωσης υπάρχει ταυτόχρονα αντίστοιχη αύξηση της πυκνότητας.



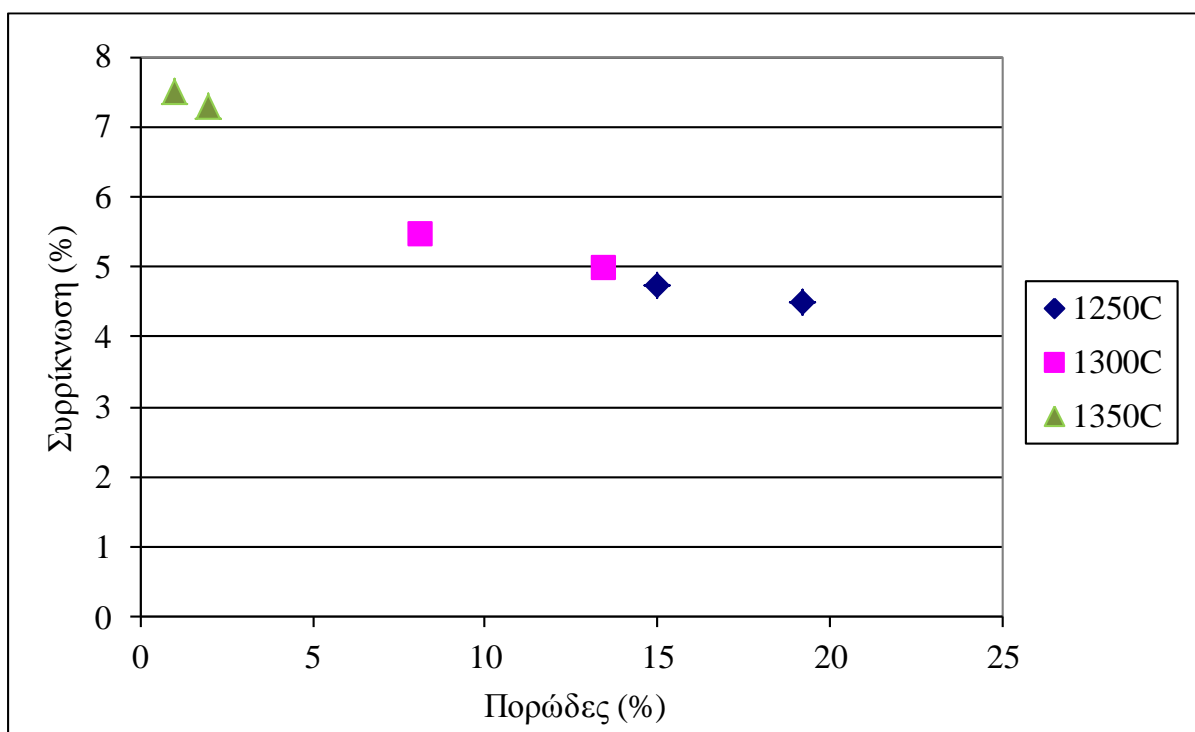
Εικόνα 4.25.β: Σχέση συρρίκνωσης – πυκνότητας κεραμικών μαζών M34, M35, M38 και M39 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 1 ώρα.



Εικόνα 4.25.γ: Σχέση πυκνότητας – πορώδους κεραμικών μαζών M34, M35, M38 και M39 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 1 ώρα.

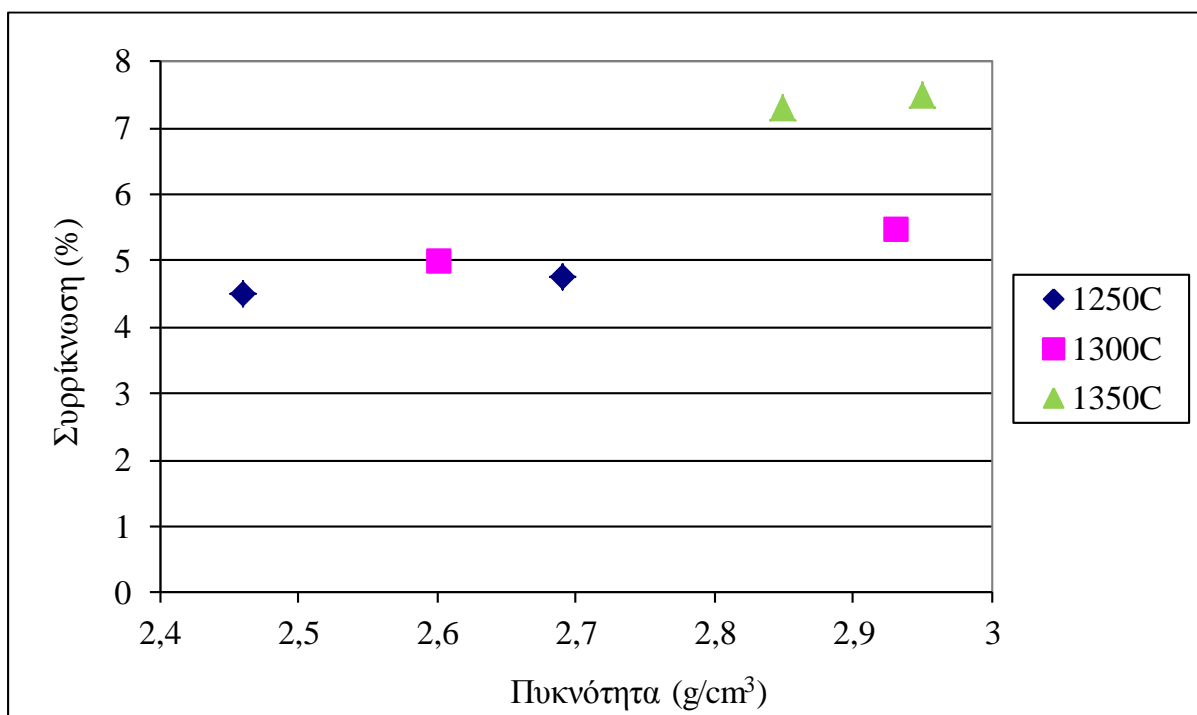
Τέλος στην εικόνα 4.25.γ όπου παρουσιάζεται η σχέση πυκνότητας - πορώδους των κεραμικών μαζών M1 έως M8 για θερμοκρασίες έψησης 1250, 1275 και 1300°C για μία ώρα έψησης προκύπτει ότι με την άνοδο της θερμοκρασίας και την αύξηση της πυκνότητας υπάρχει ταυτόχρονα αντίστοιχη μείωση του πορώδους.

Από την εικόνα 4.26.α όπου παρουσιάζεται η σχέση συρρίκνωσης – πορώδους των κεραμικών μαζών M41 έως M44 για θερμοκρασίες έψησης 1250, 1300 και 1350°C για μία ώρα έψησης, παρά το μικρό αριθμό των δειγμάτων και λαμβάνοντας υπόψη και τα αποτελέσματα των προηγούμενων εργασιών μπορούμε δούμε ότι με την άνοδο της θερμοκρασίας και την αύξηση της συρρίκνωσης υπάρχει ταυτόχρονα αντίστοιχη μείωση του πορώδους.

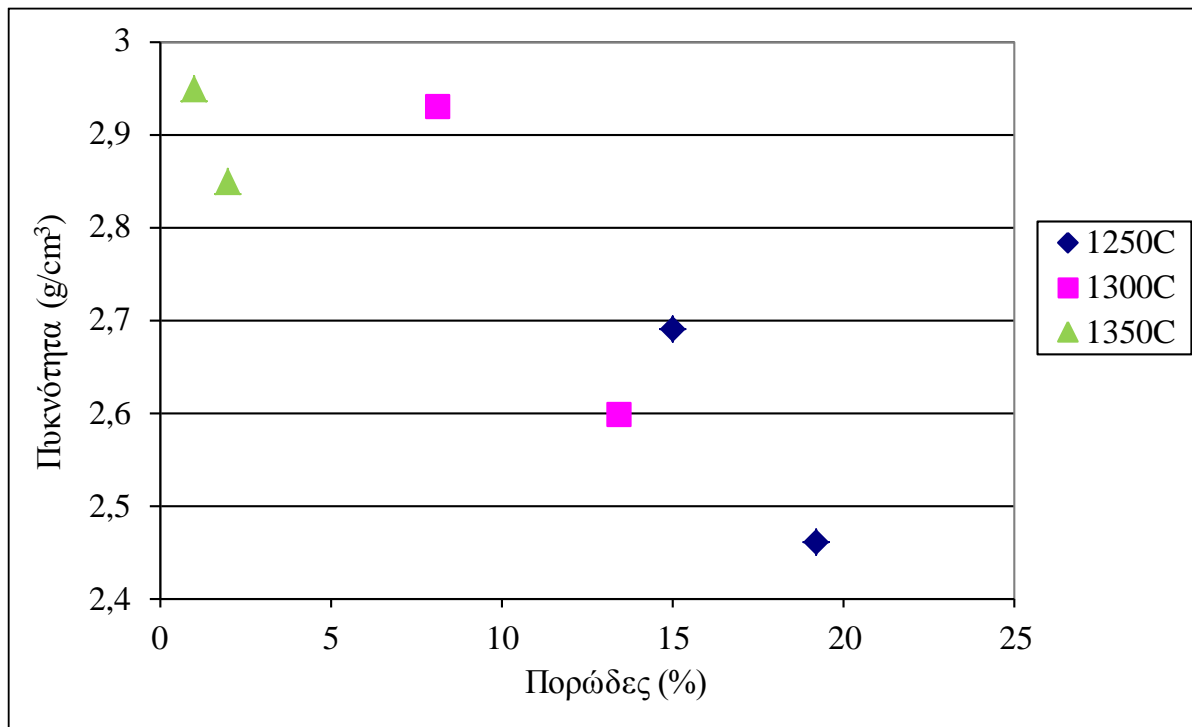


Εικόνα 4.26.α: Σχέση συρρίκνωσης – πορώδους κεραμικών μαζών M41 και M44 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 1 ώρα.

Αντίστοιχα στην εικόνα 4.26.β όπου παρουσιάζεται η σχέση συρρίκνωσης – πυκνότητας των κεραμικών μαζών M41 έως M44 για θερμοκρασίες έψησης 1250, 1300 και 1350°C για μία ώρα έψησης προκύπτει ότι με την άνοδο της θερμοκρασίας και την αύξηση της συρρίκνωσης υπάρχει ταυτόχρονα αντίστοιχη αύξηση της πυκνότητας.



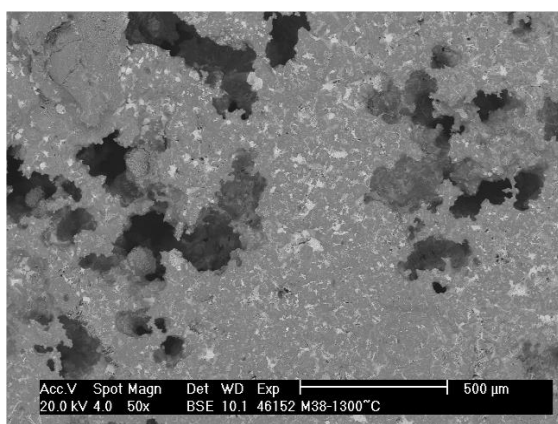
Εικόνα 4.26.β: Σχέση συρρίκνωσης – πυκνότητας κεραμικών μαζών M41 και M44 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 1 ώρα.



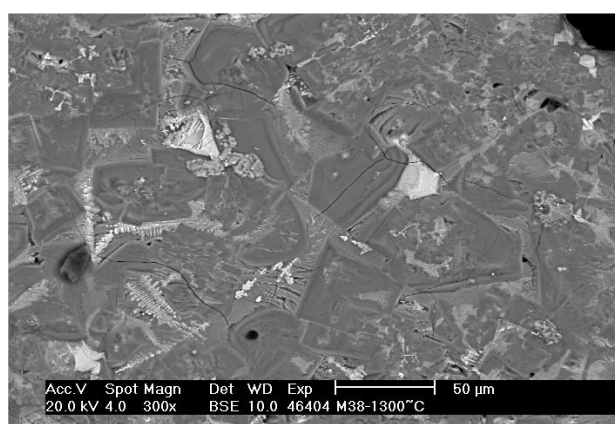
Εικόνα 4.26.γ: Σχέση πυκνότητας – πορώδους κεραμικών μαζών M41 και M44 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 1 ώρα.

Τέλος στην εικόνα 4.26.γ όπου παρουσιάζεται η σχέση πυκνότητας - πορώδους των κεραμικών μαζών M41 έως M44 για θερμοκρασίες έψησης 1250, 1300 και 1350°C για μία ώρα έψησης προκύπτει ότι με την άνοδο της θερμοκρασίας και την αύξηση της πυκνότητας υπάρχει ταυτόχρονα αντίστοιχη μείωση του πορώδους.

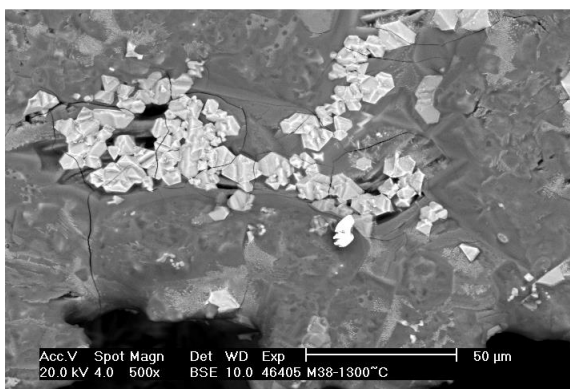
Η μικροδομή της αντιπροσωπευτικής κορδιεριτικής (δείγμα M38) και σπινελικής (δείγμα M41) μάζας με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) παρουσιάζεται στις εικόνες 4.27 και 4.28 αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στην εικόνα 4.27.α η κορδιεριτική μάζα (δείγμα M38) εμφανίζει αρκετά υψηλό πορώδες, όπου το μέγεθος των πόρων φτάνει έως και τα 200μm. Στην εικόνα 4.27.β φαίνονται οι κρύσταλλοι του κορδιερίτη (ιδιόμορφοι κρύσταλλοι), οι οποίοι καταλαμβάνουν την κύρια μάζα του δείγματος, καθώς και ελάχιστοι κρύσταλλοι μουλλίτη (λευκοί βελονοειδείς κόκκοι). Τέλος στην εικόνα 4.27.γ, παρατηρούνται κρύσταλλοι σπινελίων (λευκοί κυβικοί κόκκοι), και κορδιερίτης (σκούρα γκρι).



α.



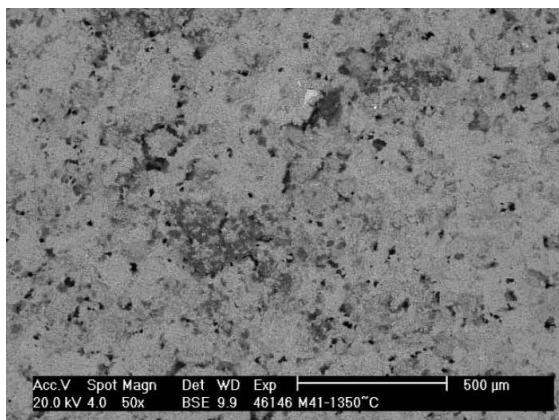
β.



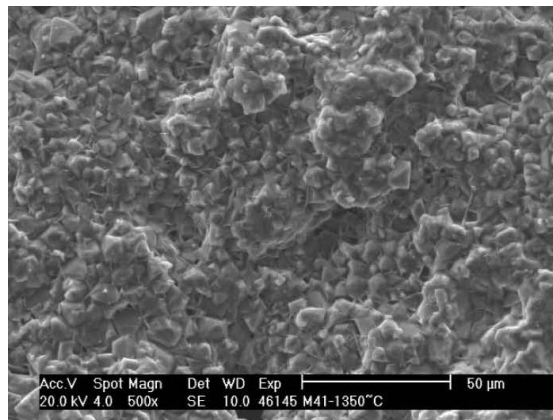
γ.

Εικόνα 4.27: Σύνθεση M38 (30% βωξίτης, 42% καολίνης Α και 28% ολιβινίτης) μετά από έψηση στους 1300°C (SEM) α) 50x, β) 300x, γ) 500x.

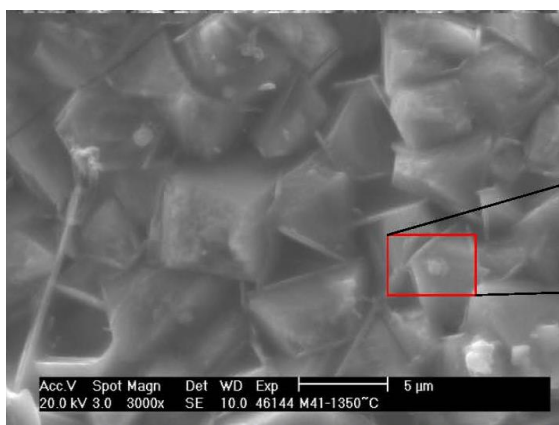
Η μικροδομή της αντιπροσωπευτικής σπινελικής μάζας (δείγμα M41) παρουσιάζεται στην εικόνα 4.28. Στην εικόνα 4.28.α φαίνεται ότι το μέγεθος των πόρων (σκούρες γκρι περιοχές) κυμαίνεται από λίγα μm έως περίπου $50\mu\text{m}$. Επίσης διακρίνονται κρύσταλλοι σπινελίων με μέγεθος κρυστάλλων έως και $6\mu\text{m}$ (4.28.γ), κρύσταλλοι μουλλίτη (λευκοί βελονοειδείς κόκκοι) καθώς και η τετηγμένη φάση (4.28.β).



α.



β.



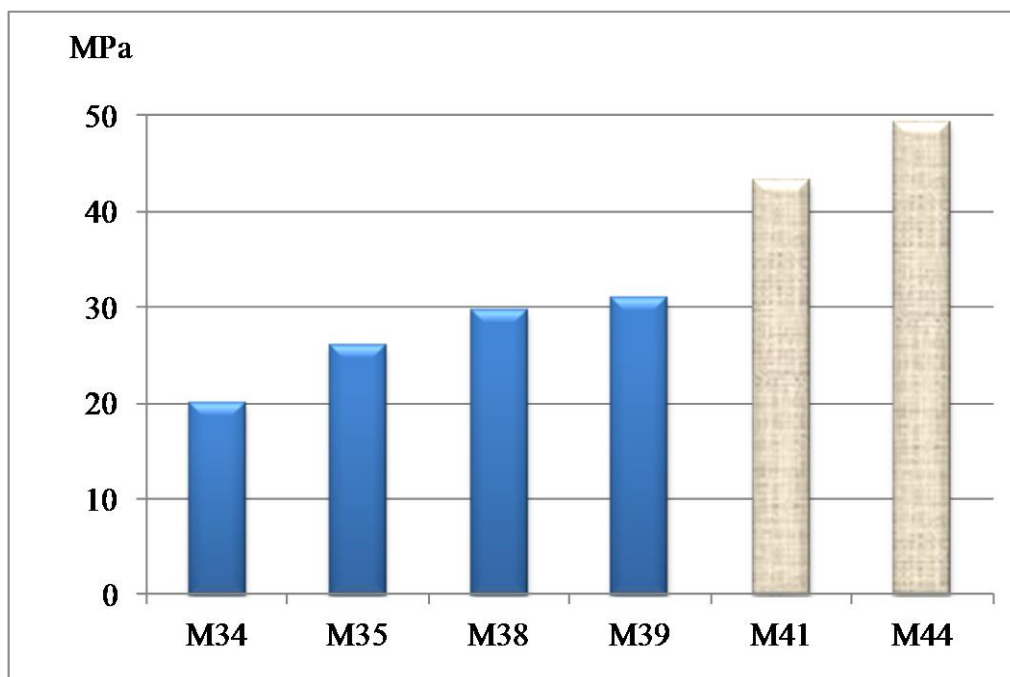
γ.

Εικόνα 4.28: Σύνθεση M41 (72,5% βωξίτης Α και 27,5% σερπεντινίτης) μετά από έψηση στους 1350°C για 1 ώρα (SEM) α) 50x, β) 500x, γ) 3000x.

4.6.3. Αντοχή σε θλίψη

Η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη των δοκιμίων παρουσιάζεται στην εικόνα 4.29. Όπως φαίνεται στην εικόνα 4.29 η αντοχή των κορδιεριτικών μαζών κυμάνθηκε από 20 (δείγμα M34) έως 31 MPa (δείγμα M39). Η αντοχή σε θλίψη των κεραμικών μαζών φαίνεται να

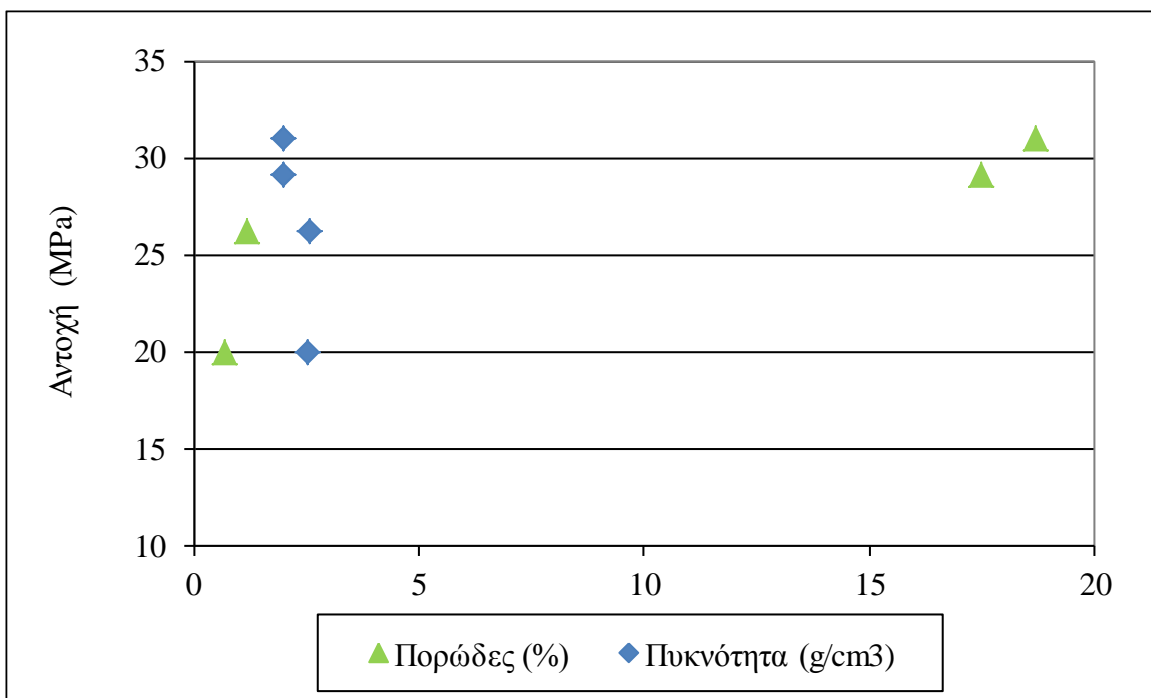
επηρεάζεται από το ποσοστό των αμόρφων. Οι μάζες που είχαν υψηλότερο ποσοστό αμόρφων φάσεων (πιν. 4.21) παρουσίασαν χαμηλότερη αντοχή σε θλίψη.



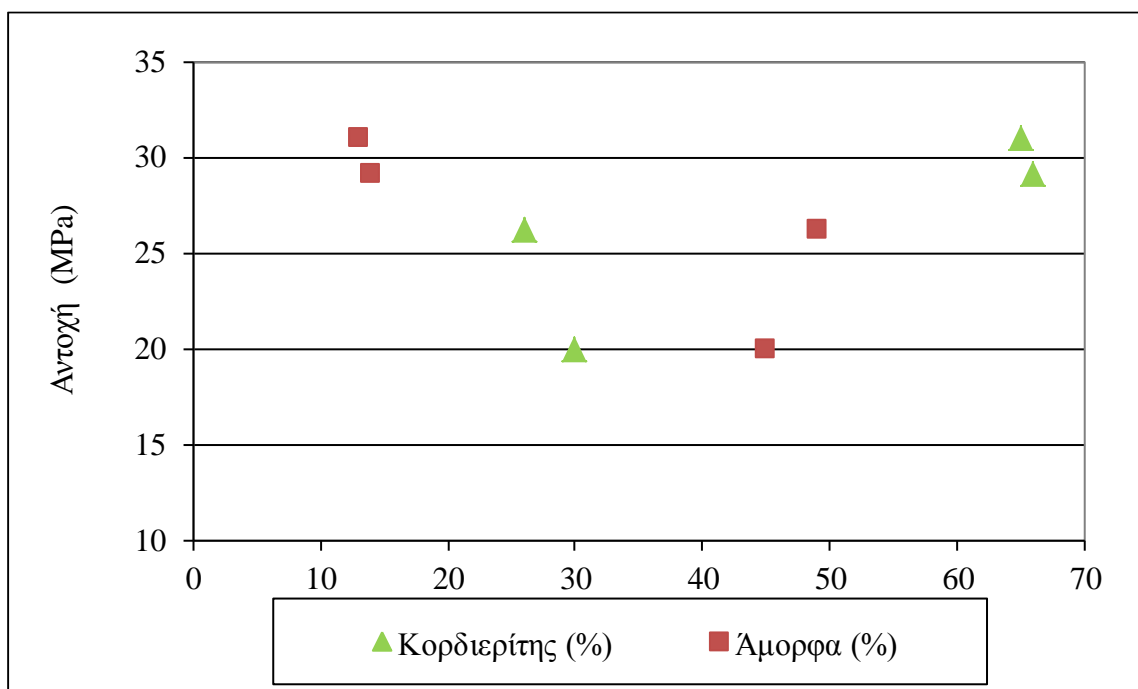
Εικόνα 4.29: Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη δοκιμίων M34, M35, M38, M39 ψημένων στους 1300°C και M41, M44 στους 1350°C.

Οι σπινελικές (MgAl_2O_4 και FeAl_2O_4) μάζες (M41 και M44) παρουσίασαν αντοχές σε θλίψη από 43,2 (δείγμα M41) έως 49MPa (δείγμα M44), δηλαδή υψηλότερες από ότι οι κορδιεριτικές.

Τα διαγράμματα της αντοχής σε θλίψη συναρτήσει του πορώδους και της πυκνότητας και της αντοχής σε θλίψη συναρτήσει της σύστασης των κεραμικών μαζών M34, M35, M38 και M39 παρουσιάζονται στη συνέχεια εικόνες 4.30 και 4.31. Λόγω του μικρού αριθμού των συνθέσεων (δύο) των σπινελικών μαζών δεν βγήκαν συμπεράσματα για το αν επηρεάζεται η αντοχή από τις φυσικές ιδιότητες (πορώδες, πυκνότητα, συρρίκνωση) ή την σύσταση της κεραμικής μάζας. Από την εικόνα 4.30 προκύπτει ότι η αντοχή σε θλίψη των κορδιεριτικών κεραμικών μαζών παραμένει ικανοποιητική ακόμα και στις κεραμικές μάζες με πορώδες >20%. Η διαφοροποίηση του πορώδους και της πυκνότητας δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την αντοχή σε θλίψη. Αντίθετα όπως προκύπτει από την εικόνα 4.31 ότι η αντοχή σε θλίψη αυξάνεται όσο αυξάνεται το ποσοστό του κορδιερίτη ενώ μειώνεται ταυτόχρονα και το ποσοστό σε άμορφη φάση.



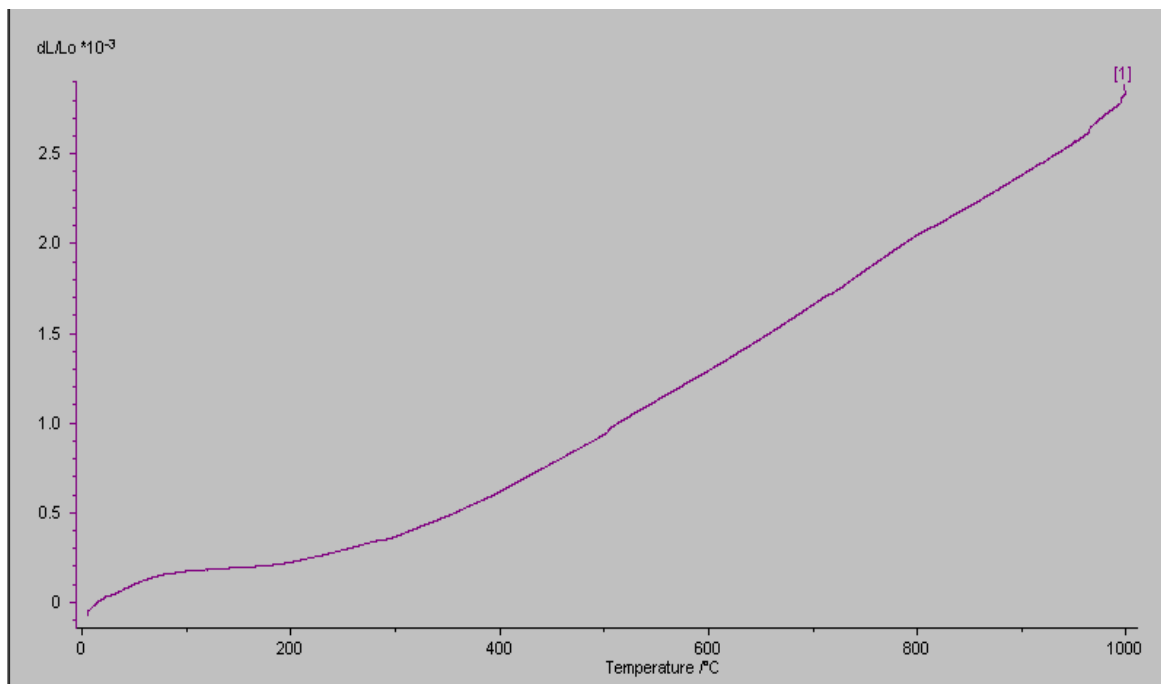
Εικόνα 4.30: Αντοχή σε θλίψη συναρτήσει της πυκνότητας και του πορώδους των κεραμικών μαζών M34, M35, M38 και M39 ψημμένων στους 1300°C για 1 ώρα.



Εικόνα 4.31: Αντοχή σε θλίψη συναρτήσει της ορυκτολογικής σύστασης των κεραμικών μαζών M34, M35, M38 και M39 ψημμένων στους 1300°C για 1 ώρα.

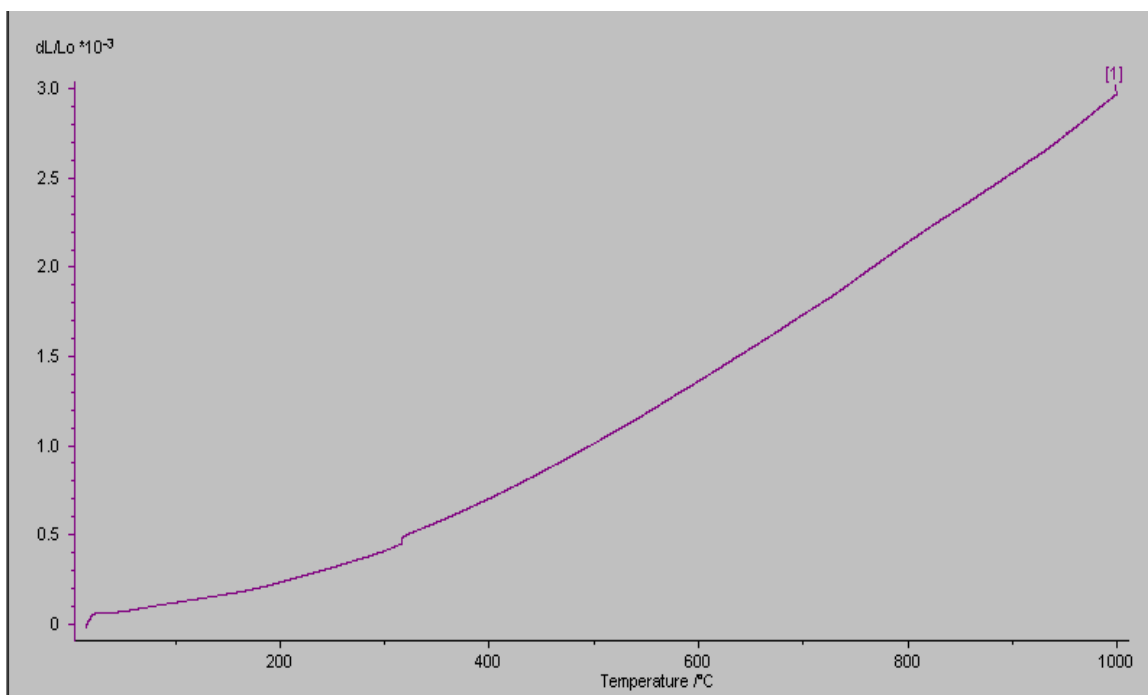
4.6.4. Θερμική διαστολή

Στις κορδιεριτικές κεραμικές μάζες M38 και M39, οι οποίες μετά την έψηση στους 1300°C, εμφάνισαν υψηλά ποσοστά σε κορδιερίτη (>65%) μετρήθηκε η θερμική διαστολή από θερμοκρασία δωματίου (25°C) έως τους 1000°C, δεδομένου ότι η πολύ μικρή θερμική διαστολή σε συνδυασμό με την αντοχή του κορδιερίτη σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες είναι η βασικότερη ιδιότητα που τον καθιστά χρήσιμο για πολλές από τις χρήσεις του.



Εικόνα 4.32: Θερμική διαστολή της κεραμικής μάζας M38 ψημένης στους 1300°C.

Από τις εικόνες 4.32 και 4.33, που παρουσιάζουν τη διαστολή των δοκιμίων με την άνοδο της θερμοκρασίας, προσδιορίστηκαν οι συντελεστές θερμικής διαστολής των κεραμικών μαζών. Όπως φαίνεται από τις εικ. 4.32 και 4.33 η μεταβολή του μήκους των δοκιμίων ήταν κατά προσέγγιση γραμμική, ενώ η γραμμικότητα διέφερε κατά τι μεταξύ των δύο μαζών (M38 και M39). Οι διαφορές του συντελεστή θερμικής διαστολής σε διάφορες περιοχές θερμοκρασιών παρουσιάζονται στον πίνακα 4.25. Όπως προκύπτει από τον πίνακα αυτό ο συντελεστής θερμικής διαστολής διαφέρει κατά τι σε διάφορες περιοχές θερμοκρασίας με αυξητική τάση προς τις υψηλότερες περιοχές θερμοκρασίες. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής κυμάνθηκε για τη σύνθεση M38 από 2,85 έως $3,82 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ενώ για τη μάζα M39 από 2,84 έως $4,11 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.



Εικόνα 4.33: Θερμική διαστολή της κεραμικής μάζας M39 ψημένης στους 1300°C.

Πίνακας 4.25: Συντελεστής θερμικής διαστολής ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) των κορδιεριτικών μαζών για διάφορες περιοχές θερμοκρασιών.

Δείγμα	Συντελ. θερμικής διαστολής (περιοχές θερμοκρασιών $^{\circ}\text{C}$)		
M38	2,85 (300 - 500)	3,68 (500 - 700)	3,82 (700 - 1000)
M39	2,84 (300 - 600)	3,63 (600 - 800)	4,11 (800 - 1000)

4.6.5. Σύνοψη αποτελεσμάτων

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τις διάφορες συνθέσεις α) βωξίτη, καολινών με σερπεντινίτη ή ολιβινίτη, που είχαν ως στόχο τη δημιουργία κορδιεριτικής μάζας, καθώς και τις συνθέσεις β) βωξίτη με σερπεντινίτη ή ολιβινίτη, που είχαν ως στόχο τη δημιουργία σπινελίων, διαπιστώθηκε ότι:

Από την έψηση των συνθέσεων (α) στους 1300°C προέκυψαν κορδιεριτικές μάζες με ποσοστά κορδιερίτη που κυμάνθηκαν από 26 (δείγμα M35) έως 66% (δείγμα M38). Πολύ υψηλά ήταν τα ποσοστά της άμορφης φάσεως κυρίως των κεραμικών μαζών που προέκυψαν από τις συνθέσεις M34 και M35 που περιείχαν καολίνη Δράμας (περιέχει K_2O 2,25%). Η συρρίκνωση όλων των κεραμικών μαζών ήταν μικρότερη του 4% ακόμα και μετά την έψηση

στους 1300°C, πράγμα που επιτρέπει τη χρησιμοποίηση των πρώτων υλών για την παραγωγή κεραμικών χωρίς την προηγούμενη πύρωσή τους. Στις κεραμικές μάζες τις οποίες είχαμε τη μικρότερη συρρίκνωση (δείγμα M38 και M39) είχαμε και το μεγαλύτερο πορώδες το οποίο κυμάνθηκε από το 25% (δείγμα M39 ψημένο στους 1250°C) έως 17,5% (δείγμα M38 ψημένο στους 1300°C). Τα δείγματα αυτά (M38 και M39) εμφάνισαν και τη μικρότερη πυκνότητα 1,90g/cm³ για τη σύνθεση M39 ψημένη στους 1250°C, και 1,99g/cm³ για τη σύνθεση M38 ψημένη στους 1300°C. Η αντοχή σε θλίψη, για τα δοκίμια που ψήθηκαν στους 1300°C, κυμάνθηκε από 20 (δείγμα M34) έως 31MPa (δείγμα M39), ενώ με την αύξηση του ποσοστού των αμόρφων (πιν 4.21) παρατηρήθηκε μείωση της αντοχής σε θλίψη. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής για τις κεραμικές μάζες M38 και M39 δεν εμφάνισε σημαντικές διαφορές μεταξύ τους. Αυτό οφείλεται στην παρόμοια ορυκτολογική σύσταση των δύο μαζών. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής για τη μάζα M38 δεν ξεπέρασε, στις υψηλές θερμοκρασίες, το $3,82 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Οι τιμές αυτές πλησιάζουν τις αναφερόμενες στη βιβλιογραφία (**Morrell 1985, Kumar et al. 2000, Shao et al. 2004**) τιμές για τον κορδιερίτη ο οποίος παρασκευάζεται σε βιομηχανική κλίμακα.

Από την έψηση των συνθέσεων (β) στους 1350°C προέκυψαν σπινελικές μάζες με ποσοστά σπινελίων που έφτασαν το 45% για τη μάζα M41, ενώ σημαντικά ήταν επίσης τα ποσοστά μουλλίτη (14%) και της άμορφης φάσεως (40%). Η συρρίκνωση αυξάνεται αισθητά με την άνοδο της θερμοκρασίας έψησης και φτάνει έως και το 7,5% για τη σύνθεση M41, μετά την έψηση στους 1350°C. Οι σπινελικές μάζες εμφάνισαν αυξημένη συρρίκνωση, σε σχέση με τις κορδιεριτικές, προφανώς εξαιτίας των αυξημένων ποσοστών Fe₂O₃ (~22%) στη σύστασή τους. Το πορώδες κυμάνθηκε από 1,00 έως 2,00% για τις συνθέσεις M41 και M44 που ψήθηκαν στους 1350°C, αντίστοιχα ενώ η πυκνότητα ήταν 2,95 και 2,85g/cm³ για τις M41 και M44, αντίστοιχα. Η αντοχή σε θλίψη έφτασε τα 43 και 49MPa για τις M41 και M44.

4.7. Συνθέσεις κορδιεριτικών μαζών από βωξίτη – καολίνη – μαγνησίτη

Στόχος του συνδυασμού βωξίτη με καολίνες και μαγνησίτη ήταν η παραγωγή κεραμικών μαζών με υψηλά ποσοστά κορδιερίτη. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν οι καολίνες της Μήλου (δείγμα Α και Β) και των Λευκογείων Δράμας (δείγμα Γ). Από τους καολίνες αυτούς, όπως έχει αναφερθεί, ο μεν καολίνης της Δράμας είχε υψηλό ποσοστό μοσχοβίτη (18%) και χαλαζία (38%), ενώ οι καολίνες της Μήλου, περιείχαν μόνο πολύ χαμηλά ποσοστά χαλαζία (2-3%), υψηλά ποσοστά αμόρφων (κυρίως οπαλίου), τριδυμίτη και καθόλου μοσχοβίτη.

Δεδομένου ότι ο κορδιερίτης (ινδιαλίτης) σχηματίζει μεικτούς κρυστάλλους με ποικίλες αναλογίες Fe/Mg οι συνθέσεις (M48 έως M53) σχεδιάστηκαν έτσι ώστε να έχουν χημική σύσταση που να βρίσκεται κοντά στη σύσταση του κορδιερίτη: MgO (13,8%), Al₂O₃ (34,8%), SiO₂ (51,4%) και με την περιεκτικότητα σε Fe₂O₃ να μην ξεπερνά το 9%. Οι συνθέσεις που προέκυψαν με αυτό τον τρόπο παρουσιάζονται στον πίνακα 4.26.

Πίνακας 4.26: Συνθέσεις βωξίτη, καολινών και μαγνησίτη (% κ.β.) για την παραγωγή κορδιερίτη.

Σύνθεση	M48	M49	M50	M51	M52	M53
Βωξίτης	25,0	32,0	12,0	22,0	31,0	11,0
Καολίνης Α	60,0	-	-	61,0	-	-
Καολίνης Β	-	54,0	-	-	53,0	
Καολίνης Γ	-	-	73,0	-	-	72,0
Μαγνησίτης	15,0	14,0	15,0	17,0	16,0	17,0

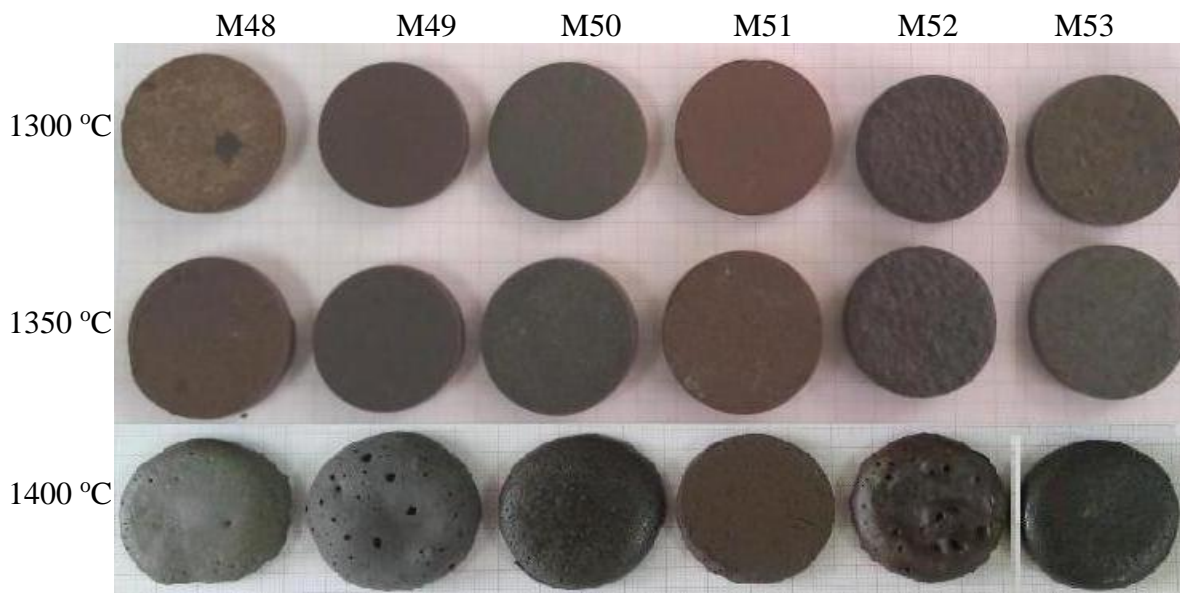
Στον πίνακα 4.27 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα σε βασικά οξείδια (% κ.β.) των συνθέσεων βωξίτη – καολίνη – μαγνησίτη που είχαν ως στόχο τη παρασκευή κεραμικών μαζών κορδιεριτικής σύστασης. Από τον πίνακα 4.27 παρατηρούμε ότι η χημική σύσταση των κεραμικών μαζών καθώς επίσης και οι λόγοι MgO/Al₂O₃+Fe₂O₃, MgO/SiO₂ και Al₂O₃/Fe₂O₃ δεν παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις γεγονός το οποίο δεν μας επιτρέπει να βγάλουμε συμπεράσματα που να αφορούν τη διαφοροποίηση των διαφόρων ιδιοτήτων (συρρίκνωση, φαινόμενο πορώδες, πυκνότητα και μηχανικές αντοχές) των κεραμικών μαζών.

Το μέσο μέγεθος των κόκκων d₅₀, μετά τη συνλειτουργία των δειγμάτων, ήταν κάτω των 15μm, (εικ. 8 του παραρτήματος) και η μορφοποίηση των δοκιμίων έγινε με πίεση της πρέσας περίπου 130bar και προσθήκη νερού έως 6% Η έψηση πραγματοποιήθηκε στους 1300°C, με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας του κλιβάνου καταρχήν 10°C/min και παραμονή 1 ώρας.

Πίνακας 4.27: Περιεκτικότητα σε βασικά οξείδια (% κ.β.) συνθέσεων βωξίτη – καολίνη – μαγνησίτη, για τη παρασκευή κεραμικών μαζών κορδιεριστικής σύστασης.

Σύνθεση	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	MgO/ Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	MgO/ SiO ₂	Al ₂ O ₃ / Fe ₂ O ₃
M48	30,54	46,90	7,08	11,51	0,31	0,24	4,31
M49	28,33	47,01	8,93	10,75	0,29	0,23	3,17
M50	28,75	47,33	3,49	11,50	0,36	0,24	8,24
M51	28,92	47,70	6,28	13,04	0,37	0,27	4,60
M52	27,56	46,33	8,68	12,29	0,34	0,26	3,17
M53	27,85	46,85	3,23	13,04	0,42	0,28	8,62

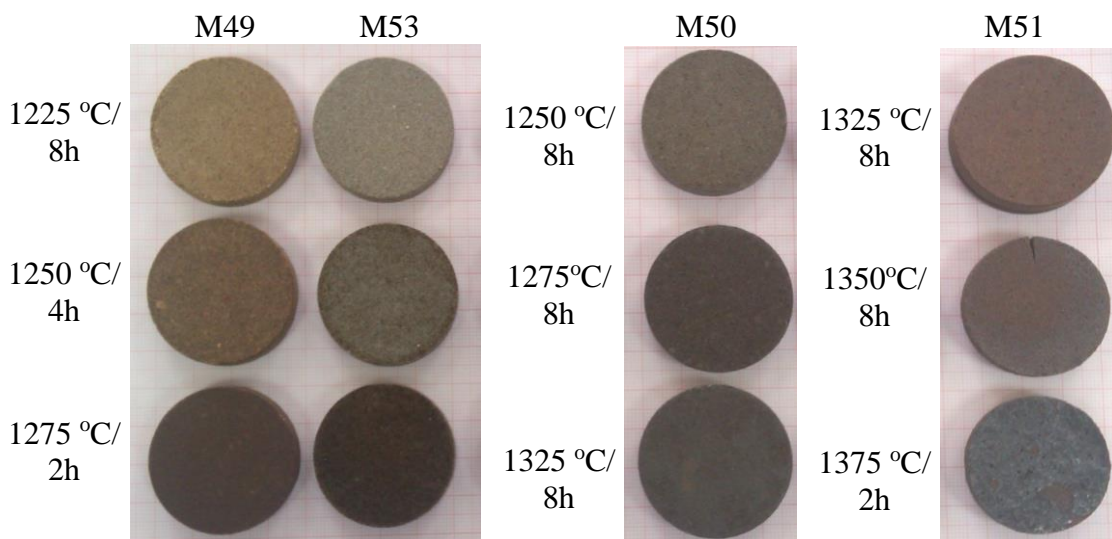
Επειδή τα δοκίμια όλων των συνθέσεων παρουσίασαν μία παραμόρφωση μετά την έψηση που προφανώς οφείλεται στο CO₂ που δημιουργήθηκε από τη διάσπαση του μαγνησίτη, η έψηση επαναλήφθηκε με άλλα δοκίμια, στην ίδια θερμοκρασία αλλά με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας 6°C/min έως τους 500°C, 3°C/min από τους 500 έως τους 700°C και 10°C/min από τους 700 έως τους 1300°C (η διάσπαση του μαγνησίτη εμφανίζεται πάνω από τους 550°C και έχει ολοκληρωθεί στους 700°C, (**Mackenzie 1970**)). Η διάρκεια παραμονής στους 1300°C ήταν δύο ώρες. Οι κεραμικές μάζες που προέκυψαν με αυτό τον τρόπο παρουσιάζονται στην εικόνα 4.34.



Εικόνα 4.34: Δοκίμια συνθέσεων βωξίτη – καολίνη – μαγνησίτη ψημένα σε διάφορες θερμοκρασίες για 2 ώρες.

Στη συνέχεια ψήθηκε μία άλλη σειρά δοκιμίων με τον ίδιο ρυθμό ανόδου και χρόνου παραμονής στους 1350°C (εικ. 4.34), ενώ τα δοκίμια μιας τρίτης σειράς δοκιμίων τα οποία ψήθηκαν στους 1400°C για 2 ώρες, εμφάνισαν σημάδια προχωρημένης τήξης. Όπως φαίνεται από την εικόνα 4.34, όσο ανεβαίνει η θερμοκρασία έψησης το χρώμα των δοκιμίων γίνεται πιο σκούρο χωρίς ωστόσο τα δοκίμια να παρουσιάσουν σημάδια τήξης και να παραμένουν συνεκτικά ακόμα και μετά την έψηση στους 1350°C.

Πέραν των παραπάνω δοκιμίων, ψήθηκαν και σειρές δοκιμίων σε θερμοκρασίες 1225, 1250, 1275, 1325, 1350 και 1375°C, με διάρκειες έψησης 2, 4 και 8 ώρες (εικ. 4.35). Στα δοκίμια αυτά προσδιορίστηκε η ορυκτολογική σύσταση για να διαπιστωθεί εάν η αύξηση του χρόνου παραμονής διατήρησε τα υψηλά ποσοστά σε κορδιερίτη με ταυτόχρονη μείωση της αμόρφου φάσεως. Από τα δοκίμια αυτά προέκυψαν κεραμικές μάζες οι οποίες ήταν συνεκτικές και δεν εμφάνισαν σημάδια τήξης (εικ. 4.35) τα οποία να οφείλονται στην αύξηση της διάρκειας έψησης. Η κεραμική μάζα M51, μετά την έψηση της στους 1375°C, παρουσίασε σημάδια τήξης.



Εικόνα 4.35: Δοκίμια συνθέσεων βωξίτη – καολίνη – μαγνησίτη ψημένα σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες.

Προκειμένου να παραχθούν μάζες με υψηλότερα ποσοστά νέων κρυσταλλωμένων φάσεων (κορδιερίτη) και χαμηλότερο ποσοστό αμόρφου φάσεως, πραγματοποιήθηκε μια τελευταία σειρά εψήσεων δοκιμίων, τα οποία προέκυψαν από τη λειοτρίβηση των δοκιμίων που είχαν ψηθεί στους 1350°C για 2 ώρες, τα οποία ψήθηκαν εκ νέου στους 1350°C, για μια ώρα.

4.7.1. Ορυκτολογική σύσταση των κεραμικών μαζών

Οι κεραμικές μάζες που προέκυψαν από την έψηση των συνθέσεων βωξίτη με καολίνες και μαγνησίτη (1350°C για 2 ώρες), είχαν τα αναμενόμενα υψηλά ποσοστά σε κορδιερίτη έως 65% (δείγμα M48) καθώς και σημαντικά ποσοστά μουλλίτη (πιν. 4.28). Το μεγαλύτερο ποσοστό αμόρφου φάσεως εμφανίζουν οι κεραμικές μάζες M50 και M53, των οποίων οι συνθέσεις περιείχαν τον καολίνη Δράμας (περιεκτικότητα σε K₂O 2,25%). Τα αντίστοιχα ακτινογραφήματα του ποιοτικού προσδιορισμού παρουσιάζονται στο παράρτημα (εικόνες 48 έως 53).

Πίνακας 4.28: Ορυκτολογική σύσταση κεραμικών μαζών βωξίτη – καολίνη - μαγνησίτη μετά από έψηση στους 1350°C για 2 ώρες.

Φάση	M48	M49	M50	M51	M52	M53
Κορδιερίτης	65	56	50	62	62	50
Μουλλίτης	10	14	-	-	9	-
Χριστοβαλίτης	13	-	-	15	4	-
Χαλαζίας	-	-	3	-	-	7
Άμορφα	12	30	47	23	25	43
Άθροισμα	100	100	100	100	100	100

Η ορυκτολογική σύσταση δοκιμίων που παρασκευάστηκαν από τη σκόνη λειοτριβημένων δοκιμίων, που είχαν ήδη ψηθεί στους 1350°C για 2 ώρες, τα οποία ψήθηκαν εκ νέου στους 1350°C για μία ώρα με ρυθμό ανόδου 10°C/min παρουσιάζονται στον πιν. 4.29.

Πίνακας 4.29: Ορυκτολογική σύσταση βωξίτη – καολίνη - μαγνησίτη μετά την έψηση στους 1350°C για 1 ώρα.

Φάση	M48	M49	M50	M51	M52	M53
Κορδιερίτης	76	70	63	82	81	65
Μουλλίτης	12	15	-	6	8	-
Χριστοβαλίτης	11	14	-	11	10	-
Χαλαζίας	-	-	2	-	-	-
Άμορφα	1	1	35	1	1	35
Άθροισμα	100	100	100	100	100	100

Από τον πίνακα 4.29 προκύπτει ότι έχουν μειωθεί σε μεγάλο βαθμό τόσο η άμορφη φάση όσο και οι ορυκτολογικές φάσεις του SiO_2 , (εκτός των συνθέσεων M50 και M51 που περιείχαν K_2O). Τα αντίστοιχα ακτινογραφήματα παρουσιάζονται στο παράρτημα (εικ. 54 έως 59).

Τα δοκίμια τα οποία ψήθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες για 2, 4 και 8 ώρες δεν είχαν σημαντικές μεταβολές ως προς την ορυκτολογική σύσταση τους, όπως φαίνεται και από τα ακτινογραφήματα τα οποία παρατίθενται στο παράρτημα (σελ. 54 - 59). Παρόλα αυτά προσδιορίστηκαν οι υπόλοιπες ιδιότητες τους όπως η συρρίκνωση το πορώδες και η πυκνότητα για να διαπιστωθεί κατά πόσο αυτές θα επηρεάζονταν από την αύξηση του χρόνου παραμονής στη θερμοκρασία έψησης.

4.7.2. Συρρίκνωση - Πορώδες – Πυκνότητα

Τα αποτελέσματα του προσδιορισμού της συρρίκνωσης του πορώδους και της πυκνότητας παρουσιάζονται στους πίνακες 4.30 έως 4.32 και στις εικόνες 4.36 έως 4.38.

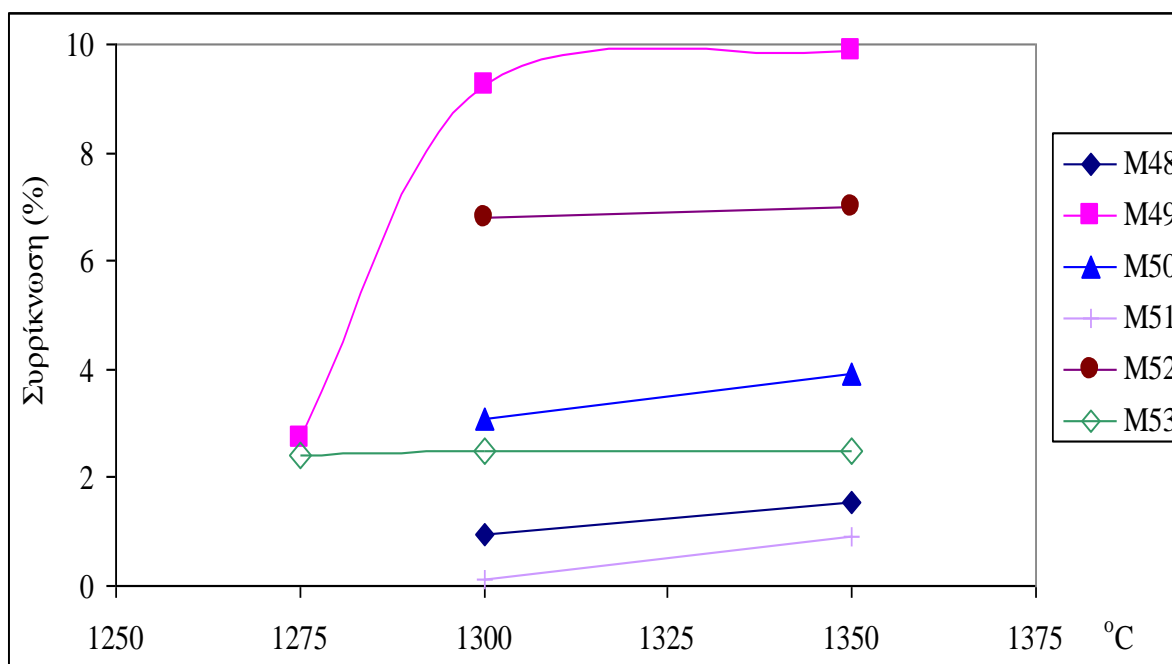
Η μεγαλύτερη συρρίκνωση παρατηρείται στις συνθέσεις M49 και M52 που για έψηση στη θερμοκρασία των 1350°C για 2 ώρες εμφανίζουν συρρίκνωση 9,87 και 7,01 αντίστοιχα. Οι δύο αυτές συνθέσεις έχουν και το μεγαλύτερο ποσοστό σε Fe_2O_3 (8,9 και 8,7 αντίστοιχα). Οι υπόλοιπες κεραμικές μάζες ακόμα και αυτές που στη σύνθεσή τους περιείχαν K_2O (δείγμα M50 και M53) εμφανίζουν συρρίκνωση μικρότερη του 4% ακόμα και μετά από έψηση στους 1350°C .

Πίνακας 4.30: Συρρίκνωση κεραμικών μαζών (%) σε διάφορες θερμοκρασίες ($^\circ\text{C}$) και διάρκειες.

	1225	1250		1275		1300	1325	1350		
Ώρες	8	4	8	2	4	2	8	1*	2	4
M48	-	-	-	-	-	0,95	-	0,50	1,55	-
M49	2,11	2,30	-	2,72	-	9,50	-	3,01	9,87	-
M50	-	-	3,82	-	3,83	3,10	-	1,52	3,90	-
M51	-	-	-	-	-	0,12	0,11	0,05	0,13	1,81
M52	-	-	-	-	-	6,80	-	2,85	7,01	-
M53	0,71	1,01	-	1,11	-	1,20	-	0,92	1,87	-

* Κεραμικές μάζες μετά από λειοτρίβηση και έψηση των αρχικών κεραμικών

Οι συνθέσεις παρουσίασαν υψηλά ποσοστά απώλειας πύρωσης η οποία κυμάνθηκε από 17,81% (σύνθεση M53) έως 21,11% (σύνθεση M52) (πίνακας 4 παραρτήματος) το γεγονός αυτό οφείλεται στη προσθήκη του μαγνησίτη του οποίου η διάσπαση κατά την έψηση δημιουργεί υψηλά ποσοστά απώλειας πύρωσης. Από τον πίνακα 4.30 προκύπτει επίσης ότι η συρρίκνωση των κεραμικών μαζών οι οποίες ψήθηκαν για 1 ώρα στους 1350°C, και οι οποίες προέκυψαν από τη θραύση, λειοτρίβηση και επανέψηση των κεραμικών μαζών που ψήθηκαν στους 1350°C για 2 ώρες, μειώθηκε πάνω από 70% σε όλες τις περιπτώσεις.



Εικόνα 4.36: Συρρίκνωση κεραμικών μαζών ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες για 2 ώρες.

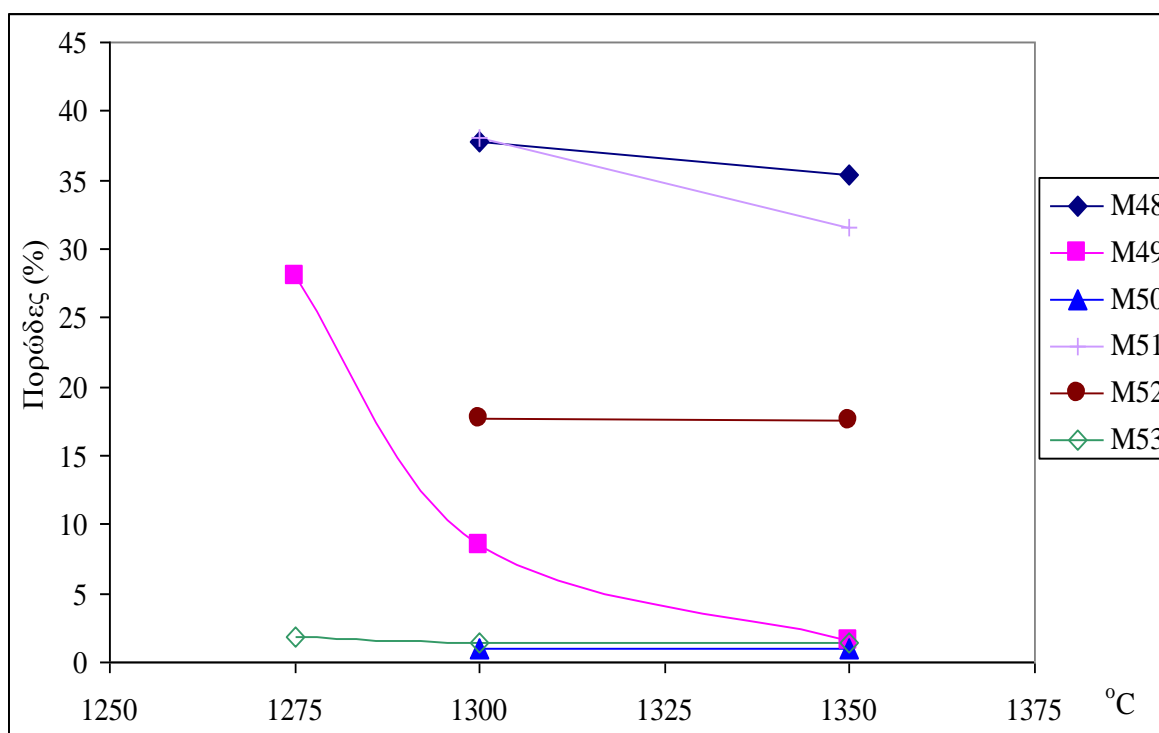
Από τον πίνακα 4.31 προκύπτει ότι οι μάζες που προήλθαν από τις συνθέσεις που περιείχαν καολίνη Α (M48 και M51) είχαν υψηλό πορώδες μετά την έψηση στους 1350°C παρά το ότι είχαν απώλεια πύρωσης > 19,4%. Αντίθετα οι κεραμικές μάζες που προέκυψαν από τις συνθέσεις με καολίνη Δράμας εμφάνισαν πολύ μικρό πορώδες (1,0% δείγμα M50 έως 1,4% δείγμα M53 στους 1350°C) αν και είχαν απώλεια πύρωσης 17,10 και 17,81% για τις συνθέσεις M50 και M53 αντίστοιχα. Η περιεκτικότητα σε Fe_2O_3 , στις συνθέσεις M50 και M53 είναι κάτω του 3,50% ενώ για τις υπόλοιπες κυμαίνεται από 6,28% (σύνθεση M51) έως 8,93% (σύνθεση M49). Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το πορώδες των κεραμικών μαζών M50 και M53 είναι πολύ χαμηλό εξαιτίας της παρουσίας του K_2O το οποίο περιέχεται στον καολίνη της Δράμας. Το K_2O λειτουργεί ως ευτηκτικό με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί μεγαλύτερο ποσοστό σε άμορφη φάση και να μειωθεί το πορώδες.

Πίνακας 4.31: Φαινόμενο πορώδες (%) κεραμικών μαζών μετά την έψηση τους σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) και διάρκειες.

	1225	1250		1275		1300	1325	1350		
Ωρες	8	4	8	2	4	2	8	1*	2	4
M48	-	-	-	-	-	37,8	-	12,81	35,4	-
M49	30,5	29,5	-	28,0	-	8,6	-	2,8	7,5	-
M50	-	-	0,6	-	0,7	1,0	-	0,31	1,0	-
M51	-	-	-	-	-	38,1	38,49	11,05	31,5	5,0
M52	-	-	-	-	-	17,7	-	6,01	17,5	-
M53	5,5	2,0	-	1,8	-	1,4	-	0,52	1,4	-

*Κεραμικές μάζες μετά από λειοτριβήση και έψηση των αρχικών κεραμικών

Από τον πίνακα 4.31 προκύπτει επίσης ότι πορώδες των κεραμικών μαζών οι οποίες ψήθηκαν για 1 ώρα στους 1350°C, και οι οποίες προέκυψαν από τη θραύση, λειοτριβήση και επανέψηση των κεραμικών μαζών που ψήθηκαν στους 1350°C για 2 ώρες, μειώθηκε στο 1/3 σε όλες τις περιπτώσεις.



Εικόνα 4.37: Φαινόμενο πορώδες κεραμικών μαζών δοκιμών ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 2 ώρες.

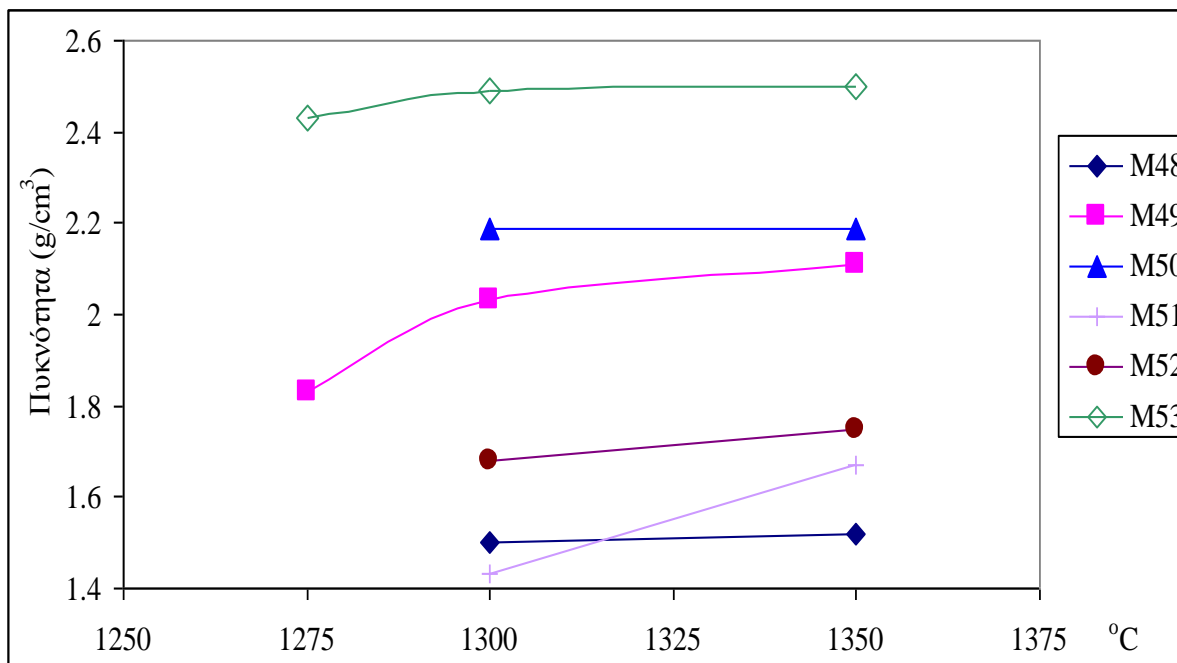
Αντίστοιχα από τον πίνακα 4.32 προκύπτει ότι οι κεραμικές μάζες με τη μεγαλύτερη πυκνότητα, μετά την έψηση στους 1350°C είναι οι μάζες M50 και M53, οι οποίες όπως προαναφέραμε είχαν και τη μικρότερη απώλεια πύρωσης αλλά και τα μικρότερα ποσοστά σε Fe_2O_3 . Το πολύ χαμηλό πορώδες καθώς επίσης και η υψηλή πυκνότητα των κεραμικών μαζών M50 και M53 οφείλονται προφανώς στην παρουσία σημαντικών ποσοστών K_2O στον καολίνη της Δράμας.

Πίνακας 4.32: Πυκνότητα (g/cm^3) κεραμικών μαζών μετά την έψηση τους σε διάφορες θερμοκρασίες ($^{\circ}\text{C}$) και διάρκειες.

	1225	1250		1275		1300	1325	1350		
Ώρες	8	4	8	2	4	2	8	1*	2	4
M48	-	-	-	-	-	1,50	-	2,04	1,52	-
M49	1,83	1,83	-	1,85	-	2,03	-	2,68	2,11	-
M50	-	-	2,45	-	2,35	2,19	-	2,75	2,19	-
M51	-	-	-	-	-	1,43	1,46	2,12	1,67	2,30
M52	-	-	-	-	-	1,68	-	2,19	1,75	-
M53	2,30	2,36	-	2,43	-	2,49	-	3,01	2,50	-

* Κεραμικές μάζες μετά από λειοτρίβηση και έψηση των αρχικών κεραμικών

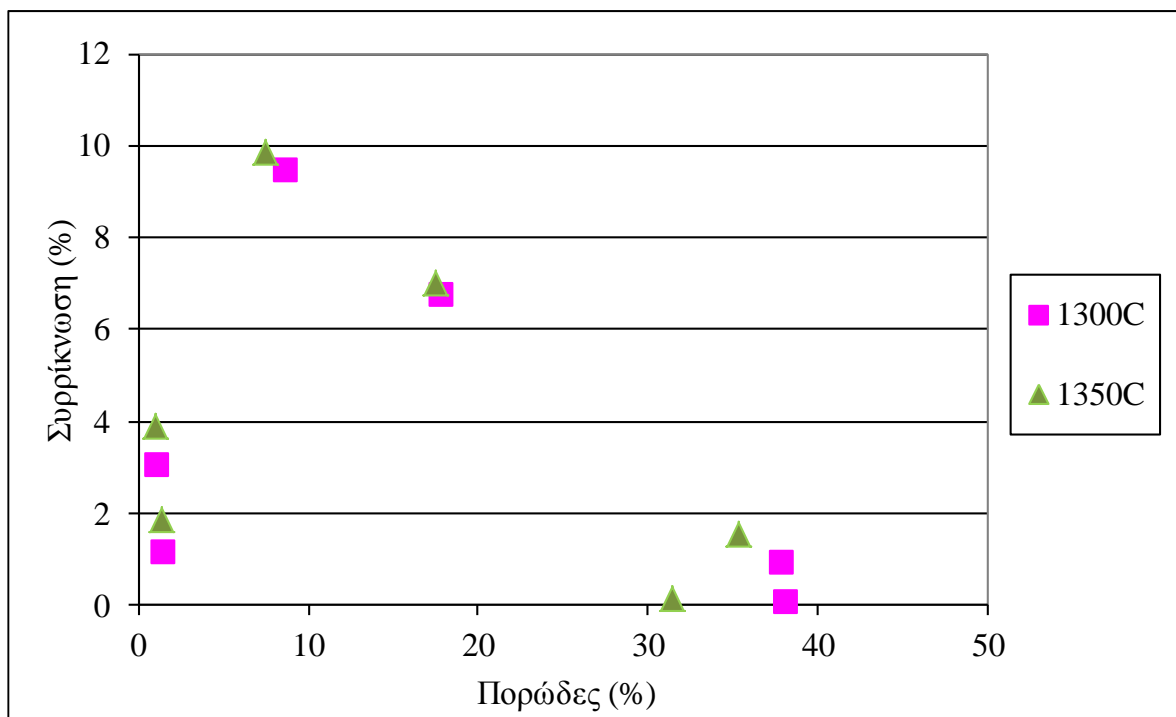
Από τον πίνακα 4.32 προκύπτει επίσης ότι η πυκνότητα των κεραμικών μαζών οι οποίες ψήθηκαν για 1 ώρα στους 1350°C, και οι οποίες προέκυψαν από τη θραύση, λειοτρίβηση και επανέψηση των κεραμικών μαζών που ψήθηκαν στους 1350°C για 2 ώρες, αυξήθηκε σημαντικά σε όλες τις περιπτώσεις. Γενικά η λειοτρίβηση και επανέψηση κεραμικών μαζών βελτίωσε εκτός από την ορυκτολογική σύσταση και όλες τις φυσικές ιδιότητες (συρρίκνωση, πορώδες, πυκνότητα). Η απώλεια πύρωσης των συνθέσεων κατά την έψηση καθώς επίσης και η αύξηση της διάρκειας παραμονής στις διάφορες θερμοκρασίες δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τη συρρίκνωση, το πορώδες και την πυκνότητα των κεραμικών μαζών. Σημαντικό ρόλο και σε αυτή την κατηγορία των συνθέσεων έχει η χημική σύσταση των πρώτων υλών και κυρίως το ποσοστό και το είδος των ευτηκτικών.



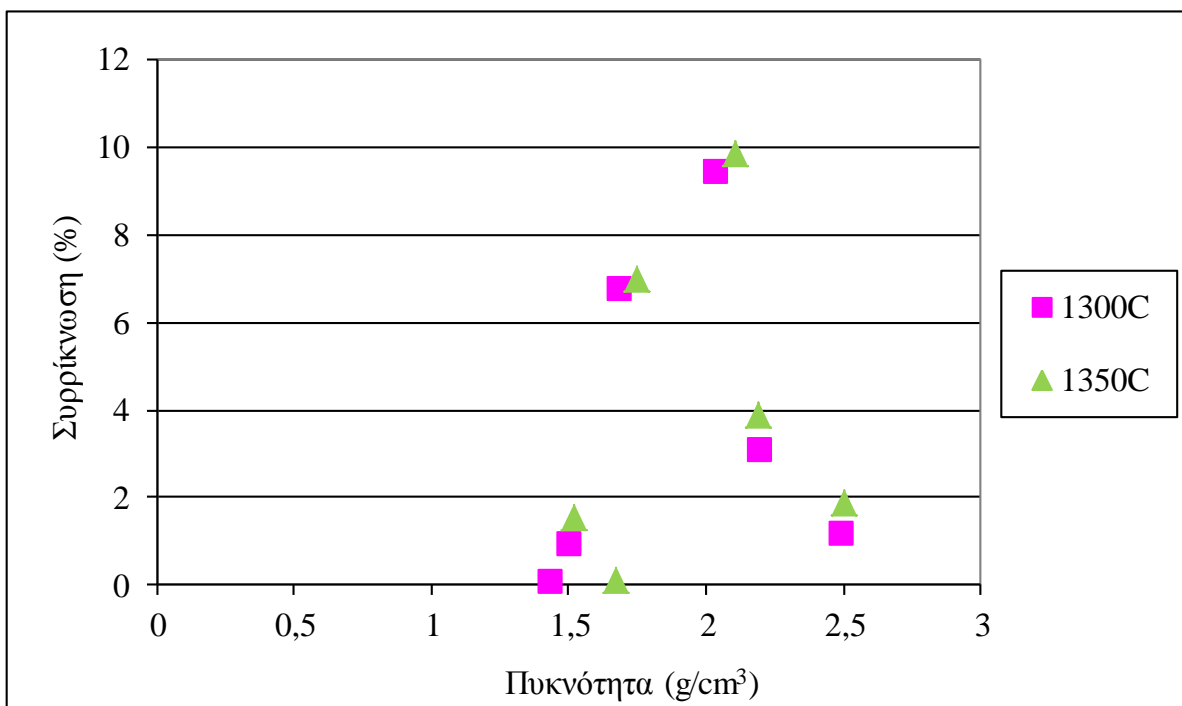
Εικόνα 4.38: Πυκνότητα κεραμικών μαζών μετά την έψηση τους σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) έψησης για 2 ώρες.

Τα διαγράμματα συρρίκνωσης - πορώδους, - συρρίκνωσης – πυκνότητας και πυκνότητας - πορώδους, των κεραμικών μαζών M48 έως και M53 παρουσιάζονται στη συνέχεια εικόνες 4.39 α,β,γ. Από την εικόνα 4.39.α όπου παρουσιάζεται η σχέση συρρίκνωσης – πορώδους των κεραμικών μαζών M48 έως και M53 για θερμοκρασίες έψησης 1300 και 1350°C για δύο ώρες έψησης προκύπτει μια τάση αύξησης της συρρίκνωσης ενώ υπάρχει ταυτόχρονα αντίστοιχη μείωση του πορώδους με την άνοδο της θερμοκρασίας. Αντίστοιχα στην εικόνα 4.39.β όπου παρουσιάζεται η σχέση συρρίκνωσης – πυκνότητας των κεραμικών μαζών M48 έως και M53 για θερμοκρασίες έψησης 1300 και 1350°C για δύο ώρες έψησης προκύπτει ότι με την άνοδο της θερμοκρασίας και την αύξηση της συρρίκνωσης υπάρχει ταυτόχρονα αντίστοιχη αύξηση της πυκνότητας.

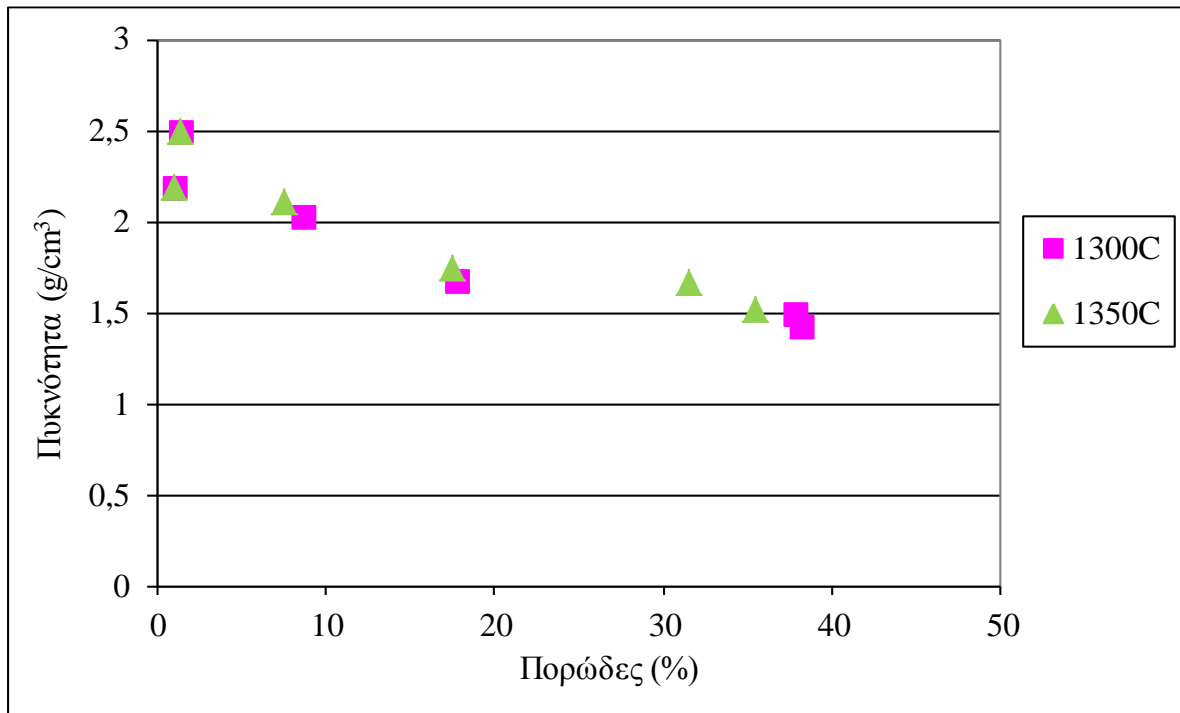
Τέλος στην εικόνα 4.39.γ όπου παρουσιάζεται η σχέση πυκνότητας - πορώδους των κεραμικών μαζών M48 έως και M53 για θερμοκρασίες έψησης 1300 και 1350°C για δύο ώρες έψησης είναι ξεκάθαρο ότι με την άνοδο της θερμοκρασίας και την αύξηση της πυκνότητας υπάρχει ταυτόχρονα αντίστοιχη μείωση του πορώδους.



Εικόνα 4.39.α: Σχέση συρρίκνωσης – πορώδους κεραμικών μαζών M48 έως M53 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 2 ώρες.

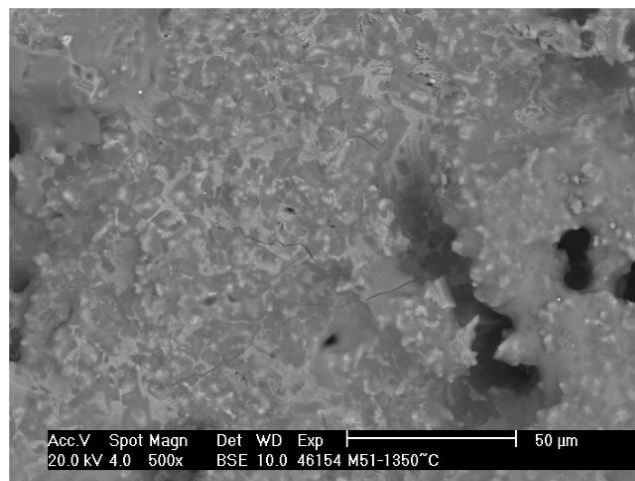


Εικόνα 4.39.β: Σχέση συρρίκνωσης – πυκνότητας κεραμικών μαζών M48 έως M53 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 2 ώρες.



Εικόνα 4.39.γ: Σχέση πυκνότητας – πορώδους κεραμικών μαζών M48 έως M53 ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 2 ώρες.

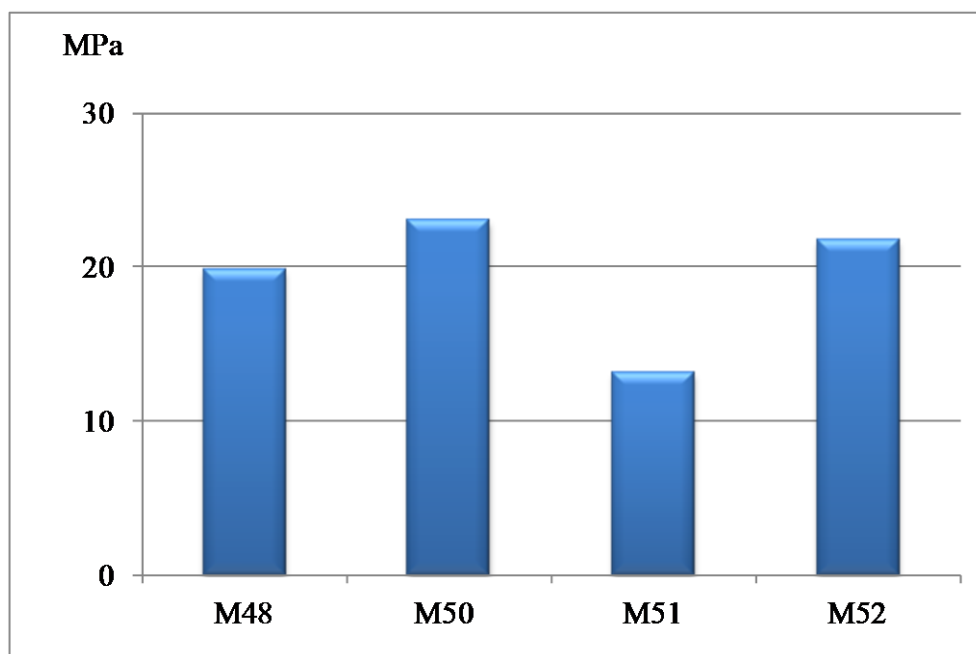
Από την εξέταση της κεραμικής μάζας η οποία είχε ένα αρκετά μεγάλο ποσοστό σε κορδιερίτη (62% δείγμα M51), με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (εικόνα 4.40) φαίνεται ότι οι κρύσταλλοι του κορδιερίτη είναι της τάξεως των μερικών μικρών.



Εικόνα 4.40: Σύνθεση M51 (22,0% βωξίτης Α, 61,0% καολίνης Α και 17,0% μαγνησίτης) μετά από έψηση στους 1350°C για 1 ώρα (SEM) 50x.

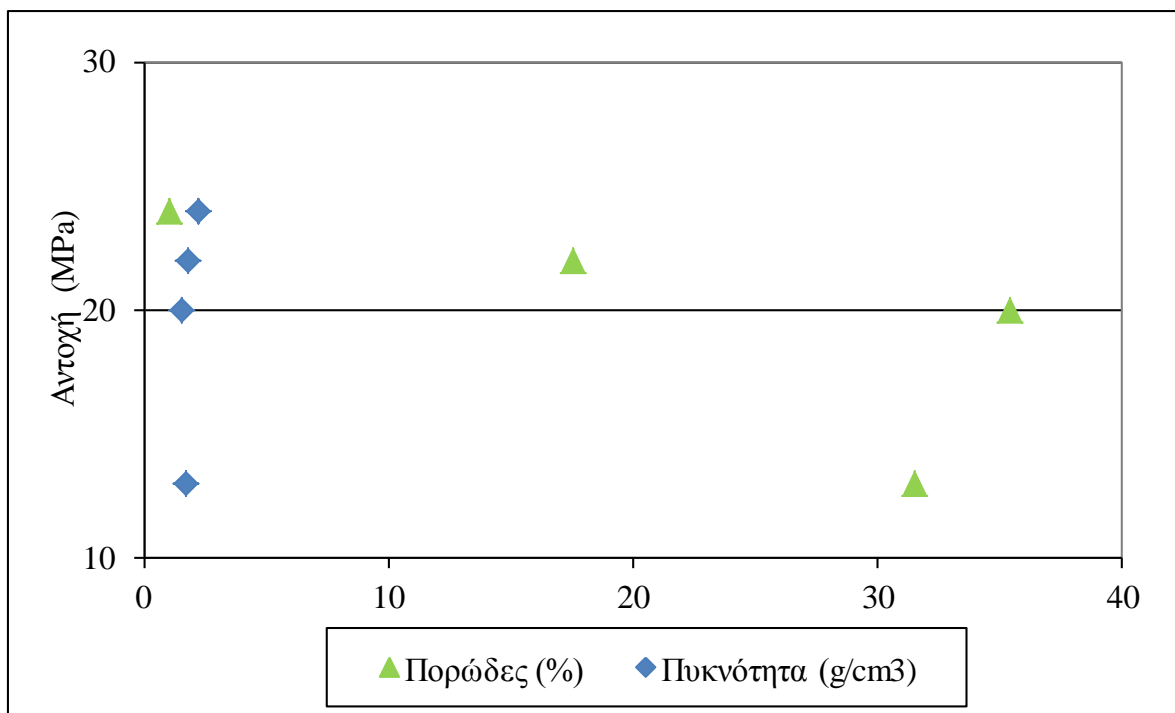
4.7.3. Αντοχή σε θλίψη

Η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη των κορδιεριστικών μαζών που προέκυψαν από την έψηση στους 1350°C παρουσιάζεται στην εικόνα 4.41. Όπως φαίνεται στην εικόνα 4.41 η αντοχή σε θλίψη κυμάνθηκε από 13,1 (M51) έως 24,1MPa (M50). Η αντοχή σε θλίψη των κεραμικών μαζών φαίνεται ότι επηρεάζεται σημαντικά από το πορώδες.



Εικόνα 4.41: Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη (MPa) δοκιμίων ψημένων στους 1350°C για 2 ώρες.

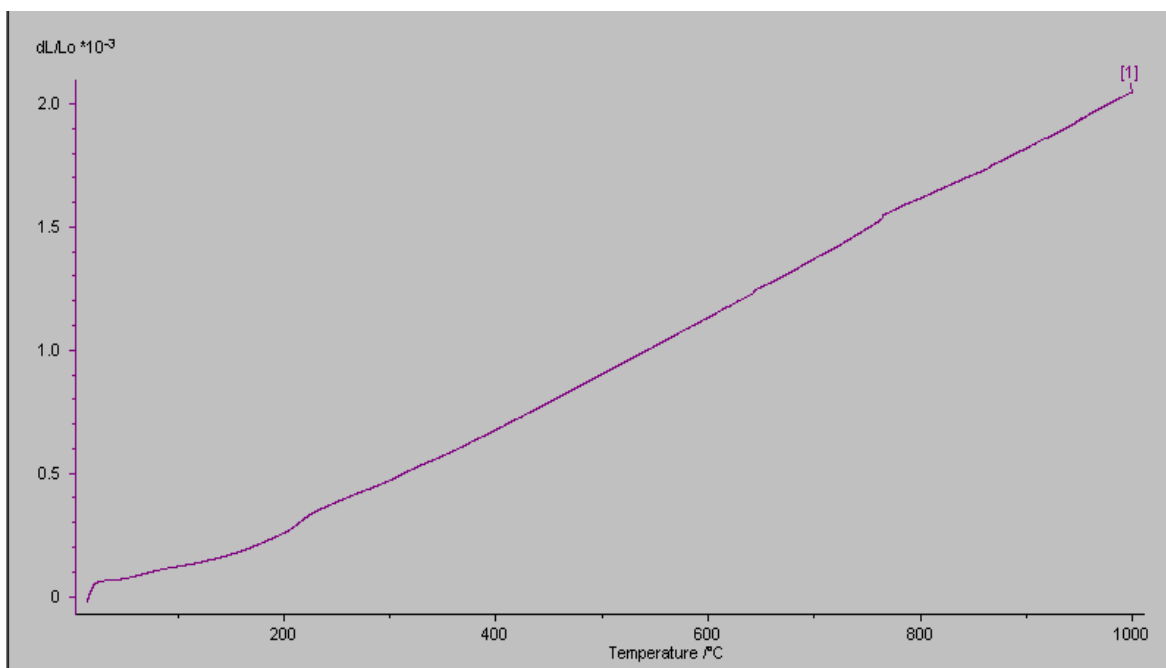
Η αντοχή σε θλίψη συναρτήσει του πορώδους και της πυκνότητας κεραμικών μαζών M48, M50, M51 και M52 μετά την έψηση στους 1350°C για δύο ώρες παρουσιάζεται στη συνέχεια εικόνα 4.42, Από την εικόνα 4.42 προκύπτει ότι η αντοχή σε θλίψη των κεραμικών μαζών είναι μεγαλύτερη σε κεραμικές μάζες που εμφανίζουν υψηλότερη πυκνότητα και χαμηλότερο πορώδες, ενώ οι μάζες M48 και M51 που είχαν το υψηλότερο πορώδες (πιν. 4.31) είχαν και τη μικρότερη αντοχή.



Εικόνα 4.42: Αντοχή σε θλίψη συναρτήσει της πυκνότητας και του πορώδους των κεραμικών μαζών M48, M50, M51 και M52 ψημένων στους 1350°C για 2 ώρες.

4.7.4. Θερμική διαστολή

Στις κορδιεριτικές κεραμικές μάζες (M48 έως M53), που προέκυψαν μετά την έψηση στους 1350°C, μετρήθηκε η θερμική διαστολή από θερμοκρασία δωματίου (25°C) έως τους 1000°C. Αντιπροσωπευτική για τη θερμική διαστολή συναρτήσει της θερμοκρασίας είναι η καμπύλη που παρουσιάζεται για το δείγμα M48 στην εικόνα 4.43, ενώ ανάλογη, σε γενικές γραμμές ήταν η συμπεριφορά και των υπολοίπων δειγμάτων (εικ. 9 έως 13 του παραρτήματος). Όπως φαίνεται στην εικόνα 4.43 η μεταβολή του μήκους των δοκιμίων ήταν κατά προσέγγιση γραμμική. Από τις καμπύλες που παρουσιάζουν τη διαστολή των δοκιμίων με την άνοδο της θερμοκρασίας προσδιορίστηκαν οι συντελεστές θερμικής διαστολής των διαφόρων κεραμικών μαζών.



Εικόνα 4.43: Θερμική διαστολή της κεραμικής μάζας M48 ψημένης στους 1350°C.

Παρόλο που, όπως δείχνει η σύγκριση των εικόνων 4.43 και των εικόνων 9 έως 13 του παραρτήματος, η προσέγγιση στη γραμμικότητα διαφέρει κατά τι από δείγμα σε δείγμα, οι διαφορές του γραμμικού συντελεστή των διαφόρων δειγμάτων, δεν ήταν σημαντική, ενώ οι διαφορές του σε διάφορες περιοχές θερμοκρασίας μικρές (πιν. 4.33).

Πίνακας 4.33: Συντελεστής θερμικής διαστολής ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) των κορδιερετικών μαζών για διάφορες περιοχές θερμοκρασιών.

Δείγμα	Συντελ. θερμικής διαστολής (περιοχές θερμοκρασιών $^{\circ}\text{C}$)		
M48	2,19 (300 – 650)	2,35 (650 – 750)	2,24 (750 – 1000)
M49	2,35 (300 – 500)	2,88 (500 – 700)	2,68 (700 – 1000)
M50	2,40 (300 – 600)	2,96 (600 – 800)	3,23 (800 – 1000)
M51	2,28 (300 – 500)	2,68 (500 – 700)	3,29 (700 – 1000)
M52	2,31 (300 – 500)	2,48 (500 – 800)	2,62 (700 – 1000)
M53	2,21 (300 – 500)	2,42 (500 – 700)	2,37 (700 – 1000)

Από τον πίνακα 4.33 προκύπτει ότι ο συντελεστής θερμικής διαστολής για τη μάζα M48 εμφανίζει τη μικρότερη τιμή της στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, και είναι $2,19 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ από τους 25 έως τους 650°C. Ο συντελεστής αυτός εμφανίζει μια μικρή αύξηση στις

θερμοκρασίες μεταξύ 650 και 750°C, και στη συνέχεια από τους 750 μέχρι τους 1000°C γίνεται $2,24 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

4.7.5. Σύνοψη αποτελεσμάτων

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την έψηση των διαφόρων συνθέσεων μεταξύ του βωξίτη του καολίνη και του μαγνησίτη, και είχαν ως στόχο τη δημιουργία κορδιεριτικής μάζας, συμπεραίνονται τα παρακάτω:

Από την έψηση των συνθέσεων στη θερμοκρασία των 1350°C για 2 ώρες προέκυψαν κεραμικές μάζες με υψηλά ποσοστά κορδιερίτη (έως 65%) και σημαντικά ποσοστά σε μουλλίτη και χριστοβαλίτη. Το μεγαλύτερο ποσοστό της αμόρφου φάσεως εμφανίζουν οι κεραμικές μάζες M50 και M53, των οποίων οι συνθέσεις περιείχαν τον καολίνη Δράμας (περιέχει K_2O 2,25%). Αξιοσημείωτο είναι ότι η επανάληψη της έψησης των διαφόρων δειγμάτων μετά τη θραύση της κεραμικής μάζας, που προήλθε από την πρώτη έψηση και επανάληψη της έψησης, του νέου δοκιμίου, οδήγησε σε σημαντική αύξηση του ποσοστού του κορδιερίτη και αντίστοιχη μείωση της άμορφης φάσεως. Έτσι π.χ. στο δείγμα M51 το ποσοστό του κορδιερίτη αυξήθηκε από 62 στο 82%.

Η μεγαλύτερη συρρίκνωση παρατηρείται στις συνθέσεις M49 και M52, οι οποίες είχαν και το υψηλότερο ποσοστό σε Fe_2O_3 , και μετά την έψηση στη θερμοκρασία των 1350°C για 2 ώρες εμφάνισαν συρρίκνωση 9,87 και 7,01%, αντίστοιχα. Οι υπόλοιπες κεραμικές μάζες ακόμα και αυτές που στη σύνθεση τους περιείχαν K_2O (M50 και M53), εμφανίζουν συρρίκνωση, μετά από έψηση στους 1350°C, μικρότερη του 4%.

Οι τιμές του πορώδους παραμένουν $>30\%$, ακόμα και μετά από έψηση στους 1350°C (συνθέσεις M48 και M51), ενώ οι υπόλοιπες, εκτός της σύνθεσης M52, εμφάνισαν πορώδες κάτω από 2,00%. Αντιστοίχως η πυκνότητα των κεραμικών μαζών που ψήθηκαν στη θερμοκρασία των 1350°C, μετρήθηκε για τα δείγματα M48 και M51 κάτω από $1,7\text{g}/\text{cm}^3$, ενώ στο δείγμα M53 η πυκνότητα ήταν $2,50\text{g}/\text{cm}^3$. Τούτο οφείλεται προφανώς στο ότι τα δείγματα M48 και M51 προήλθαν από συνθέσεις με υψηλότερο ποσοστό καολινίτη και μικρότερο αμόρφων, πράγμα που δεν ευνόησε την πυροσυσσωμάτωση.

Οι τιμές της αντοχής σε θλίψη των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση στους 1350°C για 2 ώρες είχαν αντοχές σε μονοαξονική θλίψη από 13MPa (σύνθεση M51) έως και πάνω από 24MPa (σύνθεση M53) ευρίσκονται κοντά στα όρια των τιμών που αναφέρονται στη βιβλιογραφία (πιν. 2.4 και 2.5) για διάφορα εξαρτήματα για επενδύσεις

κλιβάνων και ως φίλτρα καθαρισμού τήγματος μετάλλων. Το ίδιο ισχύει και για τις τιμές των συντελεστών θερμικής διαστολής των κεραμικών μαζών (M48, M49, M52 και M53) οι οποίες παραμένουν κάτω από το $3,0 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, (**Sampathkumar et al. 1995, Kumar et al. 2000, Shao et al. 2004**).

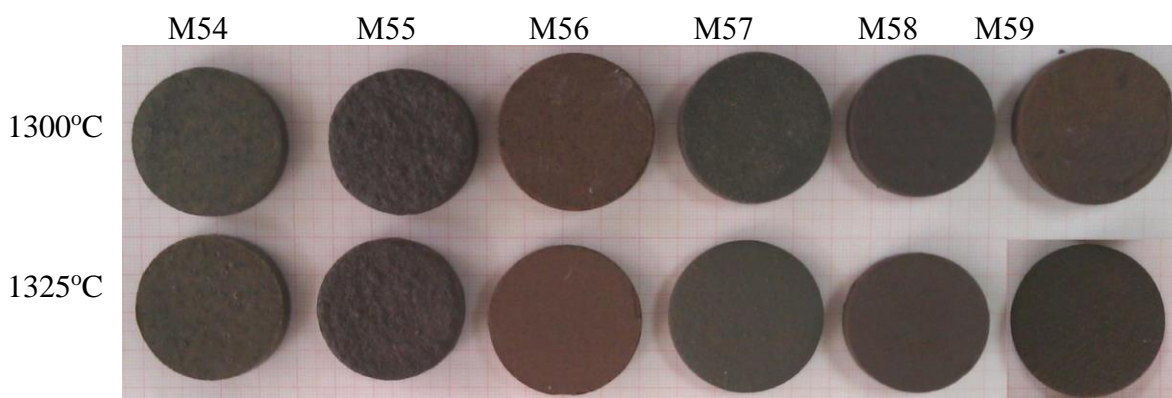
4.8. Συνθέσεις κορδιεριτικών μαζών από βωξίτη – καολίνη – μαγνησίτη με προσθήκη ιπτάμενης τέφρας

Στις συνθέσεις M49, M50 και M51 προσετέθη I.T. Μελίτης - Αχλάδας σε ποσοστά 5, 10 και 13%. Με τον τρόπο αυτό προέκυψαν οι παρακάτω εννέα συνθέσεις (πιν. 4.34). Στόχος της συγκεκριμένης προσπάθειας ήταν να διαπιστώσουμε εάν επηρεάζει και σε τι βαθμό η προσθήκη της I.T. την ορυκτολογική τους σύσταση, καθώς και τις λοιπές ιδιότητες των κεραμικών μαζών.

Πίνακας 4.34: Συνθέσεις δοκιμίων (% κ.β.) για την παραγωγή κορδιερίτη.

Σύνθεση	M54	M55	M56	M57	M58	M59	M60	M61	M62
Μαγνησίτης	16,15	13,30	14,25	15,30	12,60	13,50	14,79	12,18	10,44
Βωξίτης	20,90	30,40	11,40	19,80	28,80	10,80	19,14	27,84	13,05
Καολίνης Α	57,95	-	-	54,90	-	-	53,07	-	-
Καολίνης Β	-	51,30	-	-	48,60	-	-	46,98	-
Καολίνης Γ	-	-	69,35	-	-	65,70	-	-	63,51
I.T. Μελ- Αχλ.	5	5	5	10	10	10	13	13	13

Τα δοκίμια των κεραμικών μαζών που προέκυψαν από την έψηση των διαφόρων αναμιξεων στις διάφορες θερμοκρασίες για 2 ώρες παρουσιάζονται στην εικόνα 4.44. Οι κεραμικές μάζες, M54 έως και M59, που προέκυψαν από την έψηση στους 1300 και 1325°C έδωσαν συνεκτικές μάζες χωρίς σημάδια έντονης τήξης και ρωγματώσεις. Όλα τα δοκίμια που ψήθηκαν στους 1350°C εμφάνισαν, αντίθετα, πολύ έντονα σημάδια τήξης.



Εικόνα 4.44: Δοκίμια συνθέσεων βωξίτη – καολίνη μαγνησίτη με I.T. ψημένα σε διάφορες θερμοκρασίες για 2 ώρες.

Οι συνθέσεις M60, M61 και M62 με περιεκτικότητα σε I.T. 13% εμφάνισαν σημάδια τήξης ήδη από τους 1300°C, και έτσι τα δοκίμια τους δεν συμπεριλαμβάνονται στην εικόνα 4.44 και δεν μελετήθηκαν περαιτέρω. Η προσθήκη της I.T. προκάλεσε τήξη των δοκιμίων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ενώ προσθήκη σε ποσοστό >10% οδήγησε σε τήξη κάνοντας τη θερμοκρασία απαγορευτική για τη δημιουργία του κορδιερίτη, λόγω του ότι αυτός εμφανίζεται περίπου στους 1300°C.

Οι ορυκτολογικές φάσεις που δημιουργήθηκαν μετά την έψηση των συνθέσεων στις διάφορες θερμοκρασίες καθώς και η συρρίκνωση, το φαινόμενο πορώδες, και η πυκνότητα που προσδιορίστηκαν για τις κεραμικές μάζες που ήταν συνεκτικές και δεν εμφάνισαν έντονα σημάδια τήξης παρουσιάζονται παρακάτω.

4.8.1. Ορυκτολογική σύσταση των κεραμικών μαζών

Τα δοκίμια τα οποία ψήθηκαν σε θερμοκρασίες 1300 και 1325°C για 2, ώρες δεν είχαν σημαντικές μεταβολές ως προς την ορυκτολογική τους σύσταση όπως φαίνεται στον πιν. 4.35 και τα ακτινογραφήματα τα οποία παρατίθενται στο παράρτημα (εικ. 60 έως 65).

Πίνακας 4.35: Ορυκτολογική σύσταση των προϊόντων της έψησης στους 1300 και 1325°C για 2 ώρες.

Φάση	M54		M55		M56		M57	M58	M59
	1300	1325	1300	1325	1300	1325	1300	1300	1300
Κορδιερίτης	60	64	49	56	47	56	55	61	46
Μουλλίτης	6	5	17	17	2	1	3	11	3
Χριστοβαλίτης	15	10	-	-	-	-	7	-	2
Χαλαζίας	1	1	1	-	11	7	-	-	
Άμορφα	18	21	34	27	40	36	35	28	49
Άθροισμα	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Οι κεραμικές μάζες που προέκυψαν από την έψηση των συνθέσεων αυτών είχαν υψηλά ποσοστά κορδιερίτη (έως 64%) και σημαντικά ποσοστά μουλλίτη, χριστοβαλίτη και χαλαζία (σε ορισμένα δείγματα). Τέλος παρατηρήθηκε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό αμόρφου φάσεως εμφανίζουν οι κεραμικές μάζες M56 και M59, των οποίων οι συνθέσεις περιείχαν καολίνη Δράμας (περιέχει K₂O).

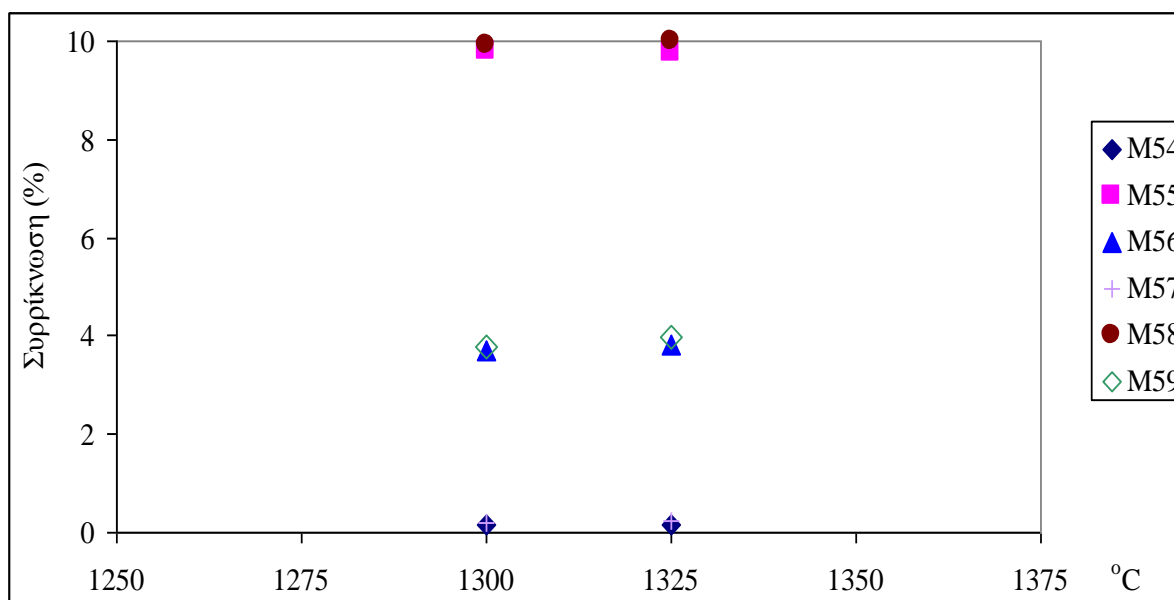
4.8.2. Συρρίκνωση - Πορώδες – Πυκνότητα

Τα αποτελέσματα της συρρίκνωσης του πορώδους και της πυκνότητας παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες 4.36 έως 4.38 και στις εικόνες 4.45 έως 4.47. Όπως προκύπτει από τον πιν. 4.36 η προσθήκη της Ι.Τ. στις συνθέσεις οδήγησε σε αύξηση της συρρίκνωσης σε σχέση με εκείνες που δεν περιείχαν Ι.Τ.

Πίνακας 4.36: Συρρίκνωση κεραμικών μαζών (%) σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) έψησης για 2 ώρες.

Σύνθεση	1300	1325
M54	0,14	0,17
M55	9,80	9,78
M56	3,70	3,81
M57	0,18	0,22*
M58	9,91	9,99*
M59	3,79	3,98*

*Εμφάνισαν τα πρώτα σημάδια τήξης



Εικόνα 4.45: Συρρίκνωση κεραμικών μαζών ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες για 2 ώρες.

Η μεγαλύτερη συρρίκνωση παρατηρείται στις συνθέσεις M55 και M58 που για έψηση στη θερμοκρασία των 1325°C για 2 ώρες εμφανίζουν συρρίκνωση 9,78 και 9,99 αντίστοιχα. Οι

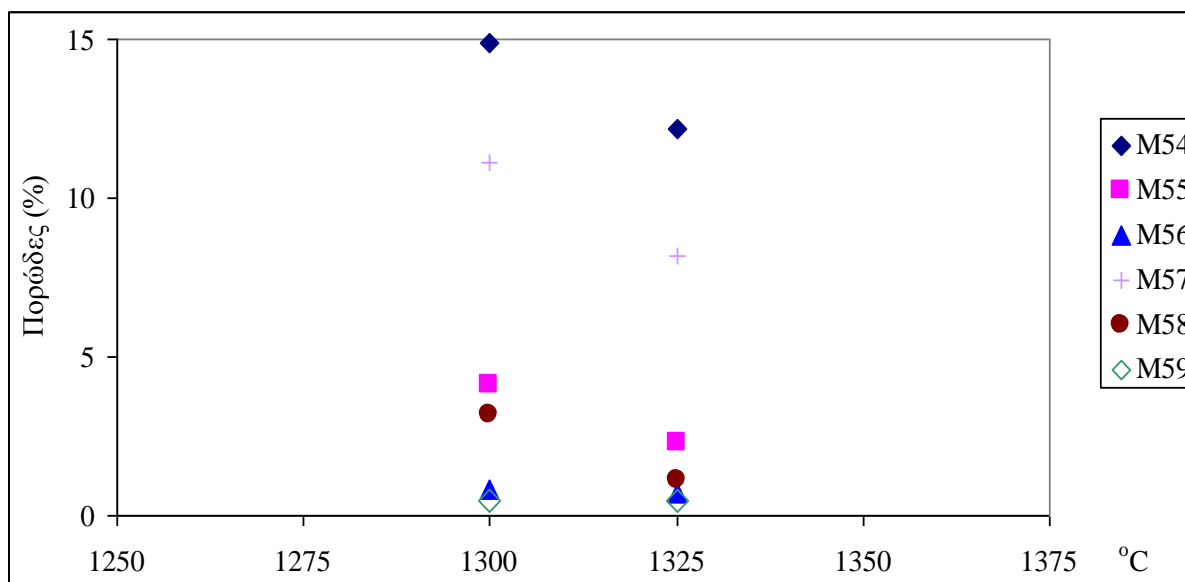
υπόλοιπες κεραμικές μάζες εμφανίζουν συρρίκνωση μικρότερη του 4% ακόμα και μετά από έψηση στους 1325°C.

Πίνακας 4.37: Φαινόμενο πορώδες (%) κεραμικών μαζών μετά την έψηση τους σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) έψησης για 2 ώρες.

Σύνθεση	1300	1325
M54	15,1	12,2
M55	4,1	2,3
M56	0,8	0,7
M57	11,1	8,2*
M58	3,2	1,1*
M59	0,5	0,5*

*Εμφάνισαν τα πρώτα σημάδια τήξης

Από τα αποτελέσματα του προσδιορισμού του πορώδους και της πυκνότητας προκύπτει ότι η προσθήκη της Ι.Τ. μείωσε σημαντικά το πορώδες των κεραμικών μαζών.



Εικόνα 4.46: Φαινόμενο πορώδες κεραμικών μαζών δοκιμίων ψημένων σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) για 2 ώρες.

Η κεραμική μάζα M54 εμφάνισε μετά από έψηση στους 1300°C πορώδες περίπου 15% έναντι 38% στο αντίστοιχο δοκίμιο (M51) χωρίς Ι.Τ., και αντίστοιχα μειωμένο πορώδες στις

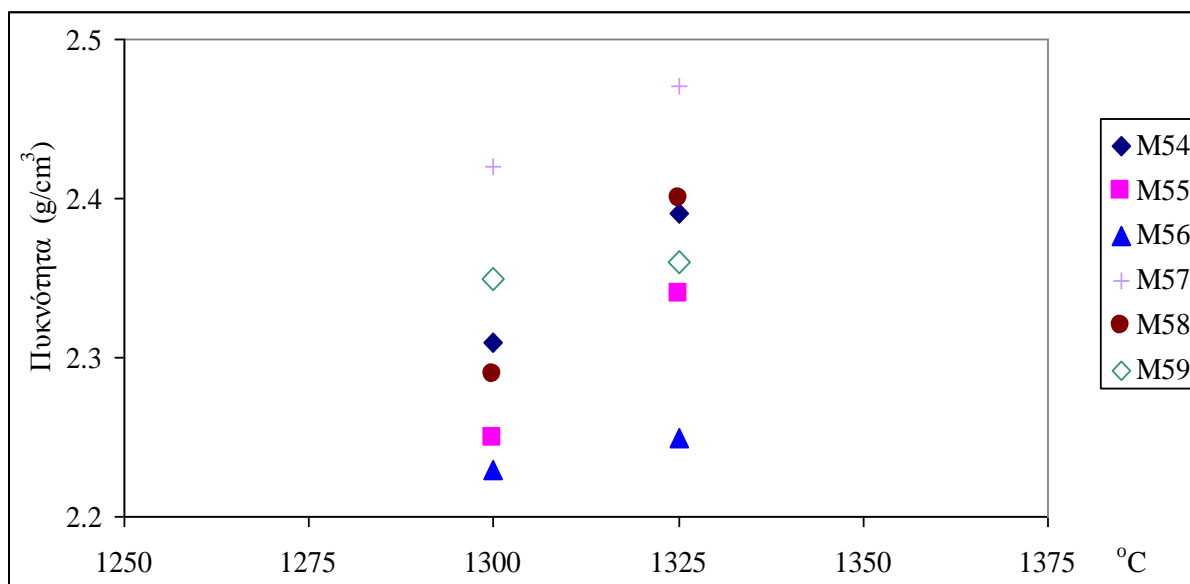
κεραμικές μάζες M55 (4,1%) και M56 (0,8%) στους 1300 °C σε σχέση με τα δοκίμια που δεν περιείχαν Ι.Τ. (στο M49 ~8,5% και στο M50 ~1,1%). Όσο αυξάνεται δε η προσθήκη της Ι.Τ., (σύνθεσεις M57, M58 και M59) το πορώδες συνεχίζει να μειώνεται. Αντίστοιχα είναι και τα αποτελέσματα της πυκνότητας των κεραμικών μαζών, όπου με τη προσθήκη της Ι.Τ. στη θερμοκρασία των 1300°C, παρατηρούμε μικρή αύξηση της πυκνότητας.

Πίνακας 4.38: Πυκνότητα (g/cm^3) κεραμικών μαζών μετά την έψηση τους σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) έψησης για 2 ώρες.

Σύνθεση	1300	1325
M54	2,31	2,39
M55	2,25	2,34
M56	2,23	2,30
M57	2,42	2,47*
M58	2,29	2,40*
M59	2,35	2,37*

*Εμφάνισαν τα πρώτα σημάδια τήξης

Η σύνθεση M57 μετά την έψηση στους 1300°C έχει τη μεγαλύτερη πυκνότητα 2,42 g/cm^3 ενώ η σύνθεση M56 μετά από έψηση στους 1300°C έχει πυκνότητα 2,23 g/cm^3 .

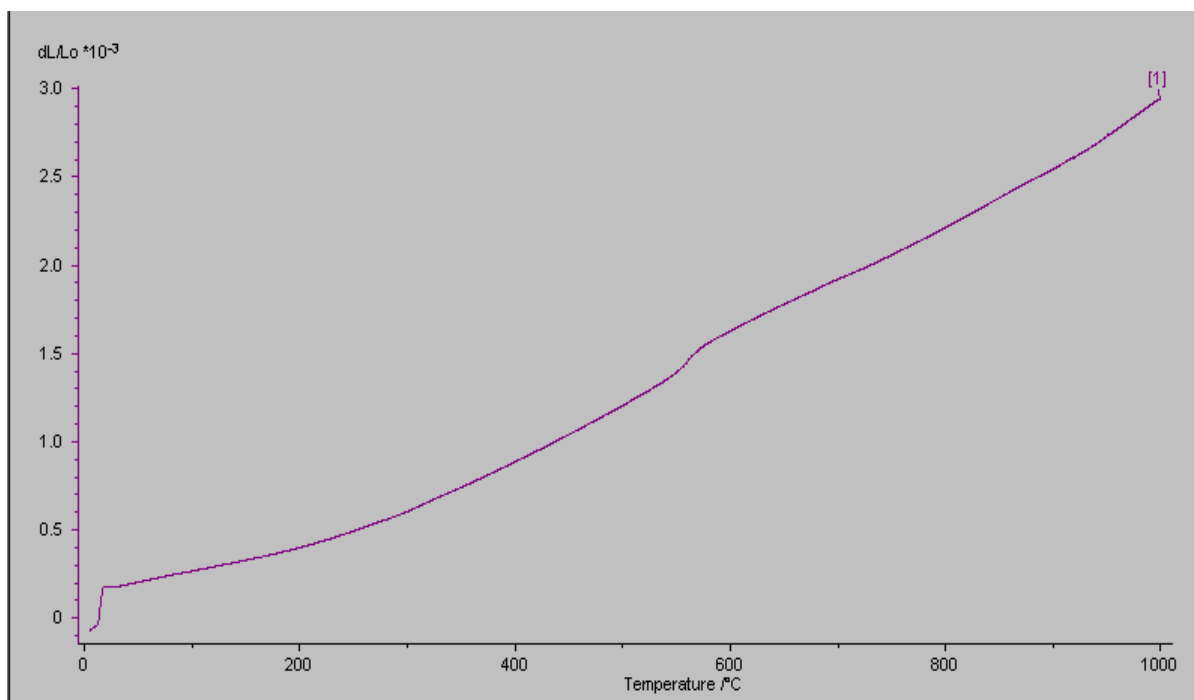


Εικόνα 4.47: Πυκνότητα κεραμικών μαζών μετά την έψηση τους σε διάφορες θερμοκρασίες (°C) έψησης για 2 ώρες.

4.8.3. Θερμική διαστολή

Αντιπροσωπευτική για τη θερμική διαστολή συναρτήσει της θερμοκρασίας είναι η καμπύλη που παρουσιάζεται για το δείγμα M56 στην εικόνα 4.48, ενώ ανάλογη, σε γενικές γραμμές, ήταν η συμπεριφορά και των υπολοίπων δειγμάτων (εικ 14 έως 18, στο παράρτημα). Όπως φαίνεται στην εικόνα 4.48 η μεταβολή του μήκους των δοκιμίων ήταν κατά προσέγγιση γραμμική, με κάποια μικρή διαφοροποίηση των περιοχών θερμοκρασίας μεταξύ, 300 έως 550°C, 550 έως 800°C, 800 έως 1000°C και σε ορισμένα δείγματα (M54 και M57) 800 έως 900°C. Από τις καμπύλες της θερμικής διαστολής προσδιορίστηκαν οι συντελεστές θερμικής διαστολής των διαφόρων κεραμικών μαζών.

Όπως δείχνει η σύγκριση των εικόνων 4.48 και των εικόνων 14 έως 18 του παραρτήματος η προσέγγιση στη γραμμικότητα των δειγμάτων δεν διαφέρει σημαντικά από δείγμα σε δείγμα και οι διαφορές του γραμμικού συντελεστή των διαφόρων δειγμάτων, δεν ήταν μεγάλες (πιν. 4.39).



Εικόνα 4.48: Θερμική διαστολή της κεραμικής μάζας M56 ψημένης στους 1325°C.

Από τον πίνακα 4.39 φαίνεται ότι η προσθήκη της Ι.Τ. στις διάφορες συνθέσεις έχει αυξήσει σημαντικά το συντελεστή θερμικής διαστολής, σε σύγκριση με τις τιμές του συντελεστή θερμικής διαστολής των συνθέσεων που δεν περιείχαν Ι.Τ (πιν. 4.33).

Πίνακας 4.39: Συντελεστής θερμικής διαστολής ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) των κορδιεριτικών μαζών για διάφορες περιοχές θερμοκρασιών.

Δείγμα	Συντελ. θερμικής διαστολής (περιοχές θερμοκρασιών $^{\circ}\text{C}$)			
M54	3,18 (300–550)	3,46 (550–800)	1,01 (800–900)	4,27 (900–1000)
M55	3,56 (300–600)	3,31 (600–800)	4,18 (800–1000)	
M56	3,15 (300–550)	3,30 (550–800)	3,63 (800–1000)	
M57	3,16 (300–550)	3,54 (550–800)	1,54 (800–900)	4,48 (900–1000)
M58	3,18 (300–550)	3,17 (550–800)	3,91 (800–1000)	
M59	3,24 (300–550)	3,24 (550–800)	3,49 (800–1000)	

4.8.4. Σύνοψη αποτελεσμάτων

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την έψηση των διαφόρων συνθέσεων μεταξύ του βωξίτη, των καολινών, του μαγνησίτη με την προσθήκη διαφόρων ποσοστών σε Ι.Τ., και είχαν ως στόχο τη δημιουργία κορδιεριτικής μάζας, συμπεραίνονται τα παρακάτω.

Η προσθήκη της Ι.Τ σε ποσοστό 5 και 10% οδήγησε σε εμφάνιση τήξης των κεραμικών μαζών σε θερμοκρασίες 25 με 50°C χαμηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες συνθέσεις που δεν περιείχαν Ι.Τ. Προσθήκη Ι.Τ. σε ποσοστό 13% οδήγησε σε τήξη των κεραμικών μαζών ήδη από τη θερμοκρασία των 1300°C κάνοντας τη θερμοκρασία απαγορευτική για τη δημιουργία του κορδιερίτη. Από την έψηση των συνθέσεων στους 1300 και 1325°C για 2 ώρες προέκυψαν κορδιεριτικές κεραμικές μάζες με τα ποσοστά σε κορδιερίτη να μειώνονται όσο αυξάνεται η προσθήκη της Ι.Τ. Η προσθήκη της Ι.Τ. στις κεραμικές μάζες έχει οδηγήσει σε αύξηση της συρρίκνωσης, μείωση του πορώδους και αύξηση της πυκνότητας. Επίσης και ο συντελεστής θερμικής διαστολής σημείωσε σημαντική αύξηση με τις τιμές να είναι υψηλότερες σε σύγκριση με τις συνθέσεις που δεν περιείχαν Ι.Τ. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η προσθήκη της Ι.Τ. του ΑΗΣ Μελίτης – Αχλάδας δεν οδήγησε σε θετικά αποτελέσματα.

IV. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα αποτελέσματα των εργασιών που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας μελέτης, η οποία αποσκοπούσε στην παραγωγή μουλιτικών, σπινελικών και κορδιερετικών κεραμικών μαζών που να είναι κατάλληλες για εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών και ως εκ τούτου να είναι κατάλληλες για την παραγωγή προϊόντων αυτής της κατηγορίας. Από το συνδυασμό βωξιτών καολινών, σερπεντινίτη / ολιβινίτη μαγνησίτη και I.T. του Ελληνικού χώρου προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

Από το συνδυασμό βωξιτών της εταιρίας «Αλουμίνιον της Ελλάδος»:

α) με καολίνη της Καστριανής Μήλου, παρήχθει, μετά από έψηση στους 1500°C συμπαγής κεραμική μάζα, η οποία περιείχε μουλλίτη έως 63%, άμορφη φάση 27%, πολύ μικρά ποσοστά αιματίτη, μαγνητίτη και ίχνη τριδυμίτη. Η συρρίκνωση της μάζας αυτής ήταν 13,9%, το πορώδες 0,2%, και η αντοχή σε θλίψη 44MPa.

β) με καολίνη Λευκογείων Δράμας, παρήχθει μετά από έψηση στους 1500°C, συμπαγής κεραμική μάζα, η οποία περιείχε μουλλίτη 43%, άμορφη φάση 43%, μικρά ποσοστά κορουνδίου, αιματίτη και πολύ μικρά ποσοστά τριδυμίτη και ανατάση. Η συρρίκνωση της μάζας αυτής ήταν 1,3%, το πορώδες 10,7%, και η αντοχή σε θλίψη 54MPa. Η πυριμαχικότητα υπό φορτίο της μάζας αυτής ήταν 1485°C.

γ) με καολίνη της Καστριανής Μήλου και I.T. (30%) του ΑΗΣ Μελίτης - Αχλάδας, παρήχθει κεραμική μάζα, συμπαγής και χωρίς σημάδια τήξης ακόμα και μετά την έψηση στους 1450°C, με υψηλή περιεκτικότητα σε άμορφα (65%) και μουλλίτη (31%), και μικρά ποσοστά αιματίτη και ανατάση. Η συρρίκνωση της μάζας αυτής ήταν 16,3% το πορώδες (0,8%) και η αντοχή σε θλίψη 91MPa.

Οι ιδιότητες και των τριών αυτών μαζών πληρούν τις προδιαγραφές για την παραγωγή πυρότουβλων και πυρίμαχων μουλιτικών πλακών. Πέραν τούτων, μουλιτική μάζα που παρήχθει από βωξίτη με καολίνη Λευκογείων Δράμας προσεγγίζει τις προδιαγραφές και για την παραγωγή τροφοδοτών (feeders).

δ) με καολίνες της Καστριανής Μήλου και ολιβινίτη του Βούρινου της Κοζάνης, παρήχθησαν μετά από έψηση στους 1300°C, συμπαγείς κορδιερετικές μάζες, οι οποίες περιείχαν κορδιερίτη από 65 έως 66%, άμορφη φάση 11 έως 14%, μικρά ποσοστά ενστατίτη, ερκυνίτη, μουλλίτη και σπινέλιου. Η συρρίκνωση των μαζών αυτών ήταν 0,4

έως 1,73% το πορώδες 17,5 έως 18,7%, και η πυκνότητα από 1,97 έως 1,99g/cm³. Η αντοχή σε θλίψη υψηλή από 29,8 έως 31,0MPa, ενώ ο συντελεστής θερμικής διαστολής κυμάνθηκε από 2,84 έως 4,11*10⁻⁶/°C. Οι μάζες αυτές παρουσιάζουν προοπτικές αξιοποίησης στην παραγωγή εξαρτημάτων που αντέχουν σε θερμικούς αιφνιδιασμούς (π.χ. επενδύσεις κ.α. εξαρτήματα κλιβάνων).

ε) με καολίνες της Καστριανής Μήλου και μαγνησίτη Μαντουδίου παρήχθει, μετά από έψηση στους 1350°C, συμπαγής κεραμική μάζα, η οποία περιείχε κορδιερίτη 65%, άμορφη φάση 12%, χριστοβαλίτη, και μουλλίτη. Η συρρίκνωση της μάζας αυτής ήταν 1,55%, το πορώδες 35,4%, η πυκνότητα 1,52 g/cm³ και η αντοχή σε θλίψη 19,8MPa. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής κυμάνθηκε από 2,19 έως 2,35 10⁻⁶/°C. Οι μάζες αυτές παρουσιάζουν προοπτική αξιοποίησης στην παραγωγή καταλυτικών μετατροπών και κεραμικών φίλτρων. Η προσθήκη I.T. σε διάφορα ποσοστά από 5 έως 13%, οδήγησε σε εμφάνιση της τήξης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και επιπλέον, μείωση του πορώδους, αύξηση της συρρίκνωσης και της πυκνότητας και αύξηση του συντελεστή θερμικής διαστολής. Οι κεραμικές μάζες που προέκυψαν με την προσθήκη της I.T. μειονεκτούν λόγω της τήξεως σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, της αυξημένης συρρίκνωσης και του υψηλού συντελεστή θερμικής διαστολής.

στ) με σερπεντινίτη της Κοζάνης παρήχθει, μετά από έψηση στους 1350°C, συμπαγής σπινελική μάζα, η οποία περιείχε σπινέλιο και ερκυνίτη σε ποσοστό 45%, άμορφη φάση 41%, και μουλλίτη 14%. Η συρρίκνωση της μάζας αυτής ήταν 7,50%, το πορώδες 1,00% και η αντοχή σε θλίψη 43,2MPa.

ζ) με ολιβινίτη της Κοζάνης παρήχθει, μετά από έψηση στους 1350°C συμπαγής σπινελική μάζα, η οποία περιείχε σπινέλιο με ερκυνίτη σε ποσοστό 39%, άμορφη φάση 40%, και μουλλίτη 21%. Η συρρίκνωση της μάζας αυτής ήταν 7,30%, το πορώδες 2,00% και η αντοχή σε θλίψη ικανοποιητική 49,4MPa.

6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Προτείνεται, εφόσον υπάρξει οικονομικό ενδιαφέρον, ο καθορισμός του τρόπου μορφοποίησης και η πιλοτική παραγωγή:

- 1) Τροφοδοτών (feeders) μουλιτικής σύστασης, από βωξίτη της «Αλουμίνιον της Ελλάδος» και καολίνη Λευκογείων Δράμας.
- 2) Μουλιτικών πυρότουβλων και πυρόπλακων, από βωξίτη, της «Αλουμίνιον της Ελλάδος» με καολίνη της Καστριανής Μήλου, χωρίς ή με τη προσθήκη I.T. του ΑΗΣ Μελίτης - Αχλάδας.
- 3) Κορδιεριτικών καταλυτικών μετατροπέων και κεραμικών φίλτρων από βωξίτη της «Αλουμίνιον της Ελλάδος» με καολίνη της Καστριανής Μήλου και μαγνησίτη Μαντουδίου.
- 4) Κορδιεριτικών προϊόντων χαμηλής πυριμαχικότητας (<1300°C) από βωξίτη της «Αλουμίνιον της Ελλάδος» με καολίνη της Καστριανής Μήλου και ολιβινίτη του Βούρινου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική:

- Αγιουτάντης Ζ., (2002): “Στοιχεία γεωμηχανικής - Μηχανική πετρωμάτων.” Εκδόσεις Ίων, Αθήνα.
- Βγενόπουλος Α., (1983): “Ο τριτογενής γκιπσιτικός βωξίτης της Φλώρινας, συμπεράσματα για τη γένεση, δυνατότητες για τη βιομηχανική του αξιοποίηση.” Διατριβή επί υφηγεσία, Ε.Μ.Π. Αθήνα.
- Δάβη Ν. Ε., (1991): “Πετρολογία.” Εκδόσεις Συμμετρία, τ. Β, Αθήνα.
- Θεοδωρίκας Σ. Σ., (2002): “Ορυκτολογία – Πετρολογία.” Εκδόσεις Χ. Σαούλη Ο.Ε., 2^η έκδοση, Θεσσαλονίκη.
- Κατερινόπουλος Α. και Σταματάκης Μ., (1995): “Εφαρμοσμένη Ορυκτολογία - Πετρολογία, τα βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα και οι χρήσεις τους.” Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο, Τμήμα Γεωλογίας, Αθήνα.
- Καρανίκας Α., Φραγκίσκος, Α. (1996): “Συμβολή στην επίπλευση του μαγνησίτη.” Ορυκτός πλούτος, τ. 100, σελ. 37-44.
- Κασιώτης Ν. Α., (2008): “Κοιτασματογένεση πλατινοειδών ορυκτών και χρωμιτών συνδεδεμένων με την πετρογενετική εξέλιξη των οφιολιθικών συμπλεγμάτων Βούρινου και Πίνδου.” Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Γεωλογίας, Πάτρα.
- Κοντόπουλος Α., (1983): “Εισαγωγή στα Πυρίμαχα Υλικά.” Ε.Μ.Π. Αθήνα.
- Κούκνης Ε. Α., (2009): “Εμπλουτισμός μεταλλεύματος βωξίτη Παρνασσού – Γκιώνας.” Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.

- Κρεμμύδας Π. Ι., (2005): “Διερεύνηση Δυνατότητας Εξαγωγής Al_2O_3 από Καολίνες της Νήσου Μήλου.” Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Γεωλογίας, Πάτρα.
- Κρητικάκη Α., (2009): “Πορώδη κεραμικά για περιβαλλοντικές εφαρμογές.” Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών, Περιβάλλοντος Χανιά.
- Κωστάκης Γ., (1996): “Σύσταση και τεχνολογικές χρήσεις των λιγνιτικών τεφρών των ΑΗΣ της Δ.Ε.Η. της περιοχής Πτολεμαΐδας - Αμυνταίου.” Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- Κωστάκης Γ., (2003): “Εισαγωγή στην Αξιολόγηση των Βιομηχανικών Ορυκτών.” Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- Κωστάκης Γ., (2005): “Γενική Ορυκτολογία.” Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- Κωστάκης Γ., (2005): “Συστηματική Ορυκτολογία.” Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- Λαμπροπούλου Π., (2003): “Ορυκτολογική μελέτη και ιδιότητες βασικών πυριμάχων και νέων μαγνησιοσπινελικών συνθέσεων που παρήχθησαν από μαγνησίτη της Β. Εύβοιας.” Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Γεωλογίας, Πάτρα.
- Μαρίνος Γ. και Μαστραντώνη Γ., (1960): “Πυρίμαχα πετρώματα της Ελλάδος.” Ινστιτούτο Γεωλογίας και Ερευνών Υπεδάφους, Αθήνα.
- Μαρίνος Γ. και Μαράτου Γ., (1957): “Ελληνικοί Ολιβινίται.” Ινστιτούτο Γεωλογίας και Ερευνών Υπεδάφους, Αθήνα.
- Μαυρονύχη Μ., (1990): “Ορυκτολογία - Κρυσταλλοχημεία και Γεωχημεία καολινιτικών και σμηκτιτικών αργίλων της νήσου Μήλου.” Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Γεωλογίας, Πάτρα.

- Μαυρονύχη, Μ. και Τσώλη-Καταγά, Π. (1991) “Σχήμα ακτινογραφικής αποτύπωσης και βαθμός δομικής αταξίας καολινιτών της νήσου Μήλου.” Ορυκτός Πλούτος, τ. 75, σελ. 29-34.
- Οικονομάκου Α., (2001): “Κεραμικά Υλικά για Καταλύτες.” Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π., Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Αθήνα.
- Παπούλης Δ., (2003): “Ορυκτολογική μελέτη, διεργασίες καολινιτώσης και ιδιότητες καολινών των Λευκογείων Δράμας και της νήσου Κώ.” Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Γεωλογίας, Πάτρα.
- Ποντίκης Ι., (2007): “Αξιοποίηση της ερυθράς ιλύος στη βιομηχανία παραδοσιακών κεραμικών.” Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πάτρα.
- Σκουνάκης Στ., (1991): “Κοιτασματολογία.” Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας, Αθήνα.
- Τσικαρδάνη Ε. και Παπανικολάου Δ., (2005): “Μελέτη σκοπιμότητας βιωσιμότητας του εργοστασίου επεξεργασίας ιπτάμενης τέφρας.” Εθνικό Κέντρο Έρευνας & Τεχνολογικής Ανάπτυξης Ινστιτούτο Τεχνολογίας, Πρακτικά ημερίδας, Κοζάνη.
- Φτίκος Π. Χ., (1997): “Επιστήμη και Τεχνική των Κεραμικών.” Ε.Μ.Π. Αθήνα.

Ξενόγλωσση:

- Alves H. M., Tari G., Fonseca A. T., Ferreira J. M. F., (1998): “Processing of porous cordierite bodies by starch consolidation.” Materials Research Bulletin, vol. 33, pp. 1439-1448.
- Acimovic Z., Pavlovic L., Trumbulovic L., Andric L., Stamatovic M., (2003): “Synthesis and characteriation of the cordierite ceramics from non-standard raw materials for application in foundry.” Materials Letters, vol. 57, pp. 2651-2656.

- Bai C.-Y., Deng X.-Y., Li J.-B., Jing Y. N., Jiang W. K., Liu Z.-M., Li Y., (2014): “Fabrication and properties of cordierite-mullite bonded porous SiC ceramics.” *Ceramics International*, vol. 40 (4), pp. 6225-6231.
- Bakker W.T. and Lindsay L.G., (1967): “Method of preparing Magnesia Spinel.” United States Patent Office, 3, 304.
- Banerjee S., (1998): “Monolithic refractories.” Westerville, River Edge N.J., Singapore.
- Barry T.I., Cox J.M., Morell R., (1978): “Cordierite glass-ceramics-effect of TiO_2 and ZrO_2 content on phase sequence during heat treatment.” *Journal of Materials Science*, vol. 13, pp. 594-610.
- Baumgart W., Dunham A. C., Amstutz .G C., (1984): “Process Mineralogy of Ceramic Materials.” Ferdinand Enke Publishers Stuttgart.
- Bejjaoi R., Benhammou A., Nibou L., Tanouti B., Bonnet J. P., Yaacoubi A., Ammar A., (2010): “Synthesis and characterization of cordierite ceramic from Moroccan stevensite and andalusite.” *Applied Clay Science*, vol. 49, pp. 336-340.
- Callister Jr W.D., (2008): “Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών.” Εκδόσεις Τζιόλα, Αθήνα.
- Cao J., Dong X., Li L., Donga Y., Hampshire S., (2014): “Recycling of waste fly ash for production of porous mullite ceramic membrane supports with increased porosity.” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, pp. 3181–3194.
- Chatsidimitriadis E. and Kelepertsis A., (1983): “A geological – geochemical study of magnesites from northern Greece (Chalkidiki peninsula).” *Economic Geology*, Ορυκτός πλούτος, τ. 22, σελ. 29-35.
- Chung F.H., (1974): “Quantitative Interpretation of X-Ray Diffraction Patterns of Mixtures. I. Matrix - Flushing Method for Quantitative Multicomponent Analysis.” *Journal Appl. Crystallography*, vol. 7, pp. 519-525.

- Chung F.H., (1975): “Quantitative Interpretation of X-Ray Diffraction Patterns of Mixtures. I. Matrix - Flushing Method for Quantitative Multicomponent Analysis.” *Journal Appl. Crystallography*, vol. 8, pp. 17-20.
- Dana J. D., Klein C., Hurlbut S. C., (1999): “Manual of mineralogy.” John Wiley & Sons, Inc., 21st edition, Canada.
- Dupon R.W., McConville R.L., Musolf D.J., Tanous A.C., Thompson M.S., (1990): “Preparation of cordierite below 1000°C via bismuth oxide flux.” *Journal of American Ceramic Society*, vol.73, no.2, pp. 335-339.
- De La Toree A.G., Bruque S., Aranda M.A.G., (2001): “Rietveld quantitative amorphous content analysis.” *Journal Appl. Crystallography*, vol. 34, pp. 196-202.
- Gartzos E., (1986): “On the genesis of cryptocrystalline magnesite deposits in the ultramafic rocks of northern Evia, Greece.” Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Αθηνών. (Από Λαμπροπούλου Π., 2003).
- Gong L., Wang Y., Cheng X., Zhang R., Zhang H., (2013): “Thermal conductivity of highly porous mullite materials.” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 67 pp. 253-259.
- Goren R., Ozgur C., Cocmez H., (2006): “The preparation of cordierite from talc, fly ash fused silica and alumina mixtures.” *Ceramics International*, vol. 32, pp. 53-56.
- Gregory A.G. and Veasey T.J., (1973): “The Crystallization of cordierite glass.” *Journal of Materials Science*, vol.8, pp. 333-339.
- Guoa X., Nakanishib K., Kanamori K., Zhub Y., Yanga H., (2014): “Preparation of macroporous cordierite monoliths via the sol-gel process accompanied by phase separation” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, pp. 817-823.
- Harabi A., Zenikheri F., Boudaira B., Bouzerara F., Guechi A., Foughali L. (2014): “A new and economic approach to fabricate resistant porous membrane supports using kaolin and CaCO₃.” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34 (5), pp. 1329-1340.

- Hwang J. Y., Huang X., Hein M. A., (1994): “Synthesizing mullite from beneficiated fly ash.” JOM, vol. 46, pp. 36-39.
- Jing, Y., Deng, X., Li, J., Bai, C., Jiang, W., (2014): “Fabrication and properties of SiC/mullite composite porous ceramics.” Ceramics International, vol. 40, pp. 1329-1334.
- Johnson R., Ganesh I., Saha B. P., Rao G. V. N., Mahajan Y.R., (2003): “Solid state reactions of cordierite precursor oxides and effect of CaO doping on the thermal expansion behavior of cordierite honeycomb structures.” Journal of Materials Science, vol. 38, pp. 2953-2961.
- Jung J. S. and Park H. C., (2001): “Mullite ceramics derived from coal fly ash.” Journal of materials Science Letters, vol. 20, pp. 1089-1091.
- Ishizaki K., Komarneni S., Nanko M., (1998): “Porous Materials, Process technology and applications.” Kluwer Academic Publishers, London.
- Irandoust S. and Andersson B., (1988): “Monolithic Catalysts for Nonautomobile Applications.” Catal. Rev.-Science Engineer, vol. 30(3), pp. 341-392.
- Karagedov G., Feltz A., Neidnicht B., (1991): “Preparation of cordierite ceramics by sol-gel technique.” Journal of Materials Science, vol. 26, pp. 6396-6400.
- Kingery W.D., Bowen H.K., Uhlmann D.R., (1976): “Introduction to Ceramics.” Wiley J., New York.
- Kobayashi Y., Sumi K., Kato E., (2000): “Preparation of dense cordierite ceramics from magnesium compounds and kaolinite without additives.” Ceramics International, vol. 26, pp. 739-743.
- Korgul P., Wilson D.R., Lee W.E., (1997): “Microstructural Analysis of Corroded Alumina-Spinel Castable Refractories.” Journal of the European Ceramic Society, vol. 17, pp. 77-84.

- Kostakis G., (2009): “Characterization of fly ashes from the lignite burning power plants of northern Greece based on their quantitative mineralogical composition.” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 166, pp. 972-977.
- Kuzvart, M. (1984): “Industrial Minerals and Rocks.” Jan Petranek Academia/Praha, New York
- Kumar S., Singh K.K., Ramachandrarao P., (2000): “Synthesis of cordierite from fly ash and its refractory properties.” *Journal of Materials science letters* vol.19, pp. 1263-1265.
- Lachman M. I., Williams L. J., (1992): “Extruded monolithic catalyst supports.” *Catalysis Today*, vol. 14, pp. 317-329.
- Lefond J. S., (1983): “Industrial Minerals and Rocks.” Society of Mining Engineers, New York, fifth edition, vol. 1, pp. 503-528.
- Levin E. M., Robbins C. R., McMurdie H. F., (1964): “Phase Diagrams For Ceramists.” The American Ceramic Society, INC, Vol.1
- Li Z., Wu J., Song L., Huang Y., (2014) “Effect of composition on sinter-crystallization and properties of low temperature co-fired-cordierite glass–ceramics.” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, pp. 3981–3991.
- Lü Q., Dong X., Zhu Z., Dong Y., (2014): “Environment-oriented low-cost porous mullite ceramic membrane supports fabricated from coal gangue and bauxite.” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 273, pp. 136-145
- Mackenzie R. C., (1970): “Differential Thermal Analysis.” Academic Press Inc., New York.
- Morrell R., (1985): “Handbook of properties of technical and engineering ceramics.” Her Majesty’s Stationery Office, Great Britain.
- Nijhuis T. A., Beers E. W. A., Vergunst T., Hoek I., Kapteijn F., Moulijn A. J., (2001): “Preparation of Monolithic Catalysts.” *Catalysis Reviews*, vol. 43(4), pp. 345–380.

- Newman, H.R., (2010): “The mineral industry of Greece.” U.S. Geological Survey Minerals Yearbook.
- Papanicolaou C., Kotis T., Foscolos A., Goodarzi F., (2004): “Coals of Greece: a review of properties, uses and future perspectives.” International Journal of Coal Geology, vol. 58, pp. 147-169.
- Plunkert P. A., (2007): “Bauxite and Alumina. Minerals Commodity Summaries.” U.S. Geological Survey.
- Pecsok R.L., Shields L.D., Cairns T. and McWilliam I.G., (1980). «Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση», Απόδοση στα Ελληνικά Σ. Βολιώτης, Β' Έκδοση, Αθήνα: Γ.Α. Πνευματικός.
- Powell S. J. and Evans J. R. G., (1995): “The Structure of Ceramic Foams Prepared from Polyurethane Ceramic Suspensions.” Materials and Manufacturing Processes, vol. 10, no. 4, pp.757-771.
- Sampathkumar N.N., Umaji A.M., Chandrasekhar B.K., (1995): “Synthesis of α -cordierite (indialite) from fly ash.” Material Research Bulletin, vol.30, n.9, pp. 1107-1114.
- Sarkar R. and Bannerjee G., (1999): “Effect of compositional variation and fineness on the densification of MgO-Al₂O₃ compacts.” Journal of the European Ceramic Society, vol. 19, pp. 2893-2899.
- Santana L.N.L., Gomes J., Neves G.A., Lira H. L., Menezes R.R., Segadães A.M., (2014): “Mullite formation from bentonites containing kaolinite: Effect of composition and synthesis parameters.” Applied Clay Science, vol. 87, pp. 28-33.
- Sarkar R. and Bannerjee G., (2000): “Effect of addition of TiO₂ on reaction sintered MgO-Al₂O₃ spinels.” Journal of the European Ceramics Society, vol. 20, pp. 2133-2141.
- Schneider H. and Komarneni (2005): “Mullite.” Wiley – VCH, Verloy GmbH & Co. KGaA Weinheim, Germany, (in <http://books.google.com>).

- Schneider H., Schreuer J., Hildmann B., (2008): “Structure and properties of mullite - A review.” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28 pp. 329–344.
- Schulle W., (1990): “Feuerfeste Werkstoffe” Deutscher Verlag Für Grundstoffindustrie Leipzig.
- Shao H., Liang K., Zhou F., Wang G., Peng F., (2004): “Characterization of cordierite-based glass-ceramics produced from fly ash.” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 337, pp. 157-160.
- She J. H., Ohji T., (2002): “Porous mullite ceramics with high strength.” *Journal of Materials Science Letters*, vol. 21, pp. 1833–1834.
- Singer F., Singer S.S., Zimmermann K., (1966): “Industrielle Ceramic.” Springer-Verlag, Berlin.
- Sand M. A., (2006): “The chemistry and technology of magnesia.” J. Wiley & Sons, Inc. Publication, Ohio.
- Strunz H., and Nickel H. E., (2001): “Strunz mineralogical tables.” Stuttgart, Schweizerbart, 9th edition.
- Taikabutsu G. K. (1998): “Refractories handbook.” Technical Association of Refractories, Japan.
- Tamborenea S., Mazzoni A. D., Aglietti E. F., (2004): “Mechanochemical activation of minerals on the cordierite synthesis.” *Thermochimica Acta*, vol. 411, pp. 219-224.
- Torrecillas R., Calderon J. M., Moya J. S., Reece M. J., Davies C. K. L., Olagnon C., and Fantozzi G., (1999): “Suitability of Mullite for High Temperature.” *Applications Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, pp. 2519-2527.
- Tulyaganov D. U., Tukhtaev M. E., Escalante J. I., Ribeiro M. J., Labrincha J. A., (2002): “Processing of cordierite based ceramics from alkaline–earthaluminosilicate glass, kaolin, alumina and magnesite.” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, pp. 1775-1782.

- Valášková M., Zdrálková J., SimhaMartynková G., Smetana B., Vlček J., Študentová S., (2014): “Structural variability of highpurity cordierite/steatite ceramics sintered from mixtures with various vermiculites.” *Ceramics International*, vol. 40, pp. 8489–8498.
- Whiston C. (1987): “X-Ray methods, Publised on behalf of Acol.” Thames Polytechnic, London, by Wiley, New York.
- Whittington B. I., (1996): “The chemistry of CaO and Ca(OH)₂ relating to the Bayer process.” *Hydrometallurgy*, vol. 43, pp.13-35.
- Williams L. J., (2001): “Monolith structures, materials, properties and uses.” *Catalysis Today*, vol. 69, pp. 3–9.
- Wu J., Fang B., XU Xiaohong, XU, Zheng Sh., YI G., (2013): “Synthesis of Refractory Cordierite from Calcined Bauxite, Talcum and Quartz.” *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, pp. 329-333.
- Yang R. A., (2002): *The Rietveld Method.* IUCr Monographs on Crysallography. Oxford Sci. U.S.A.
- Zake-Tiluga I., Svinka R., Svinka V., (2014): “Highly porous corundum-mullite ceramics - Structure and properties.” *Ceramics International*, vol. 40 (2), pp. 3071-3077.
- Zhang X., Wu Z., Meng G., Liu X., (2008): “Formation and kinetics of porous cordierite from fly ash.” *Chin. Journal. Geochem*, vol.27, pp. 395-400.
- Zhou Ji., Dong Y., Hampshire St., Meng G., (2011): “Utilization of sepiolite in the synthesis of porous cordierite ceramics.” *Applied Clay Science*, vol. 52, pp. 328-332.

Πρότυπα

- ASTM C109: Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars.

- ASTM C583 – 10: Standard Test Method for Modulus of Rupture of Refractory Materials at Elevated Temperatures.
- DIN 51730 (1998): Testing of solid fuels - Determination of fusibility of fuel ash, German Institute for Standardization.
- EN 993-1 (1995): Prüfverfahren für dichte geformtefeuerfeste ErzeugnisseBestimmung der Rohdichte, offenen Porosität und Gesamtporosität Deutsche Fassung.

Ηλεκτρονική

- <http://www.usinenouvelle.com/industry/ceramiques-techniques-et-industrielles-3210/foam-pieces-special-shape-p16228.html>
- <http://www.induc ceramic.com/industrial-ceramic-product/ceramic-honeycomb-molten-metal-filtration>
- <http://www.sz-wholesaler.com/p/893/932-1/ceramic-honeycomb-substratecordierite-mullite-porcelain-g0003-417506.html>
- <http://www.china-ceramics.org/english/products1.asp?id=3414>
- <http://sunwenjun1985.en.made-in-china.com/product/ZMCJfRzuvaUY/China-Sillimanite-and-Mullite-Refractories.html>
- http://www.oryktosploutos.net/2011/10/blog-post_25.html
- <http://www.indiamart.com/westernrefractories/>
- www.flyash.gr
- <http://www.ypeka.gr/LinkClick.aspx?fileticket=ZkQwPx0iUko%3D&tabid=294&language=el-GR>
- <http://www.modlab.lv/publications/2000/deposit.htm>

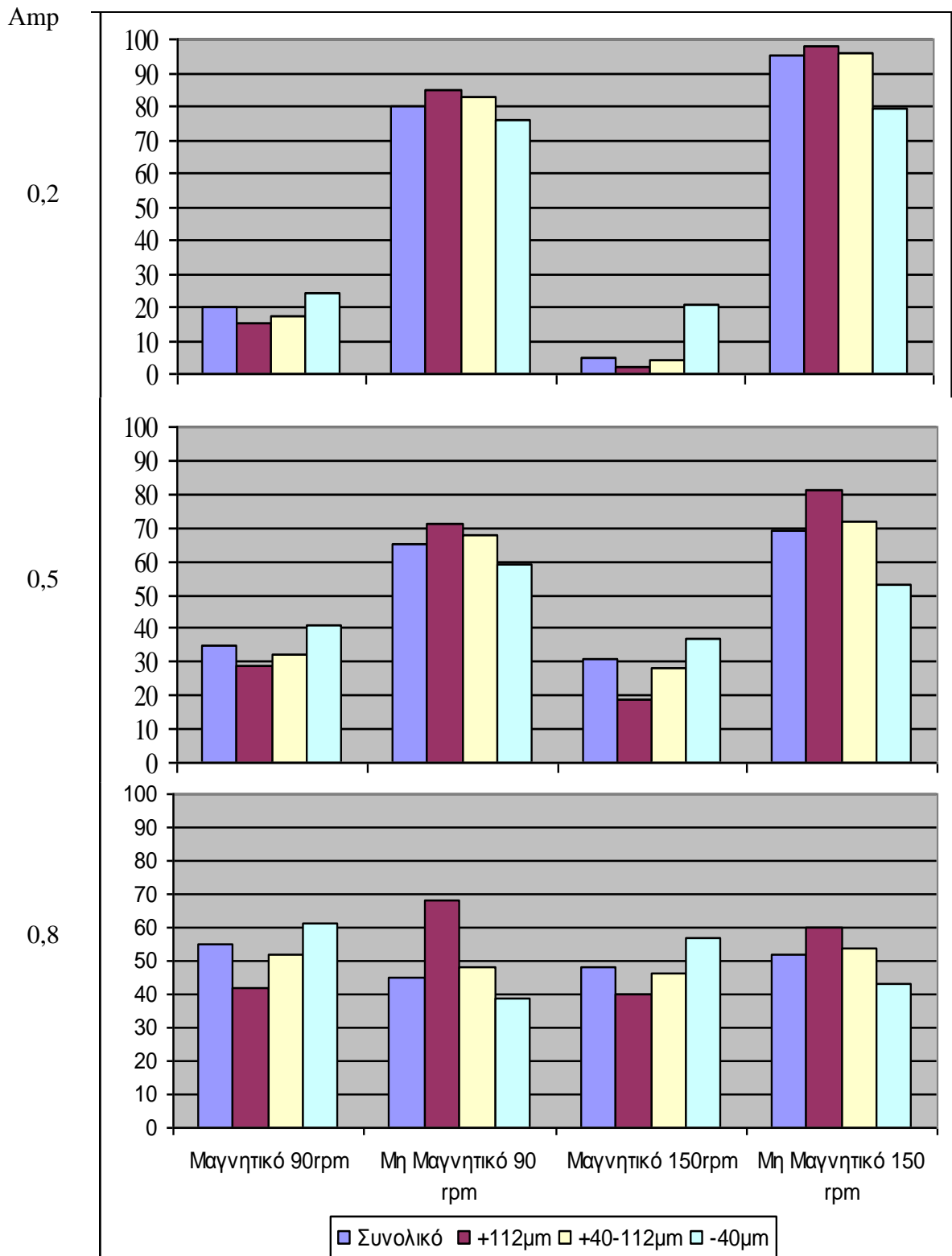
- <http://ceramics.org/knowledge-center/learn-about-ceramics>
- http://www.ikts.fraunhofer.de/en/research_fields/processes_and_components/Shaping/Extrusion.html
- <http://www.induceramic.com/industrial-ceramic-product/ceramic-honeycomb-molten-metal-filtration>
- <http://ncmn.unl.edu/cfem/microscopy/SEM.shtml>
- <http://www.filtsep.com/view/21508/ceramic-membranes-high-filtration-area-packing-densities-improve-membrane-performance/>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Οι πίνακες με την αντιστοιχία σειράς κόνων SK και PCE, διαγράμματα κατανομής προϊόντος του μαγνητικού διαχωρισμού, πίνακες με τη χημική σύσταση και την απώλεια πύρωσης των συνθέσεων, διαγράμματα με την κοκκομετρική κατανομή με laser της κάθε σύνθεσης, και τα διαγράμματα θερμικής διαστολής των κορδιεριτικών μαζών παρουσιάζονται στη συνέχεια.

Πίνακας 1: Αντιστοιχία σειράς κώνων SK και PCE.

ΣΕΙΡΑ SK No	T, °C	ΣΕΙΡΑ PCE No	T, °C	ΣΕΙΡΑ SK No	T, °C	ΣΕΙΡΑ PCE No	T, °C
022	595			15	1425	15	1430
021	640			16	1445	16	1491
020	660			17	1480	17	1512
019	685			18	1500	18	1522
018	705			19	1515	19	1541
017	730			20	1530	20	1564
016	755			23	1560	23	1605
015α	780			26	1585	26	1621
014α	805			27	1605	27	1640
013α	835			28	1635	28	1646
012α	860			29	1655	29	1659
011α	900			30	1680	30	1665
010α	920			31	1695	31	1683
09α	935			32	1710	32	1717
08α	955			33	1730	32 1/2	1724
07α	970			34	1755	33	1743
06α	990			35	1785	34	1763
05α	1000			36	1805	35	1785
04α	1025			37	1820	36	1804
03α	1055			38	1855	37	1820
02α	1085			39	1875	38	1835
01α	1105			40	1900	39	1865
1α	1125	1	1160	42	1980	40	1885
2α	1150	2	1165			41	1970
3α	1170	3	1170			42	2015
4α	1195	4	1190				
5α	1215	5	1205				
6α	1240	6	1230				
7	1260	7	1250				
8	1280	8	1260				
9	1300	9	1285				
10	1320	10	1305				
11	1340	11	1325				
12	1360	12	1335				
13	1380	13	1350				
14	1400	14	1400				



Εικόνα 1: Κατανομή μαγνητικού και μη μαγνητικού κλάσματος μετά από μαγνητικό διαχωρισμό των κλασμάτων +112μm, 40 – 112μm και – 40μm, σε μαγνητικό πεδίο 0,2, 0,5 και 0,8 ampere σε 90 ή 150 rpm.

Πίνακας 2: Χημική σύσταση (% κ.β.) συνθέσεων βωξιτών, καολινών και Ι.Τ. για την παραγωγή μουλλίτη.

	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15
SiO ₂	19,09	18,31	16,93	18,12	17,49	18,41	18,60	18,83	15,07	14,66	14,32	14,67	14,44	14,13	14,54
Al ₂ O ₃	43,81	48,90	41,47	45,58	44,86	46,25	44,64	44,90	46,39	46,99	46,87	47,24	47,56	47,00	48,06
Fe ₂ O ₃	17,31	13,73	16,96	16,52	17,01	15,67	16,97	16,54	18,39	18,18	18,38	17,97	17,85	18,14	17,31
CaO	1,25	1,32	4,13	0,03	0,02	0,07	0,70	0,71	0,85	0,47	0,47	0,48	0,02	0,02	0,05
MgO	1,49	0,02	0,02	0,00	0,00	0,02	0,81	0,82	1,00	0,54	0,54	0,55	0,00	0,00	0,01
SO ₃	0,31	0,40	0,04	0,21	0,46	0,16	0,26	0,24	0,28	0,25	0,32	0,23	0,21	0,38	0,18
Na ₂ O	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,04	0,05	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	0,77	0,54	0,62	0,01	0,01	0,55	0,42	0,67	0,52	0,29	0,29	0,44	0,01	0,01	0,37
TiO ₂	2,10	2,58	3,50	2,17	2,20	2,09	2,13	2,09	2,26	2,29	2,30	2,27	2,30	2,33	2,26
MnO	0,03	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
P ₂ O ₅	0,13	0,00	0,06	0,11	0,10	0,09	0,12	0,11	0,12	0,12	0,11	0,11	0,11	0,11	0,09
Α.Π.	13,63	13,23	15,89	17,25	17,81	16,33	15,28	14,85	15,04	16,17	16,34	15,90	17,48	17,85	16,87
Σύνολο	99,99	99,03	99,63	100,01	99,97	99,65	99,99	99,82	99,99	100,01	99,99	99,91	99,99	99,98	99,75

Πίνακας 2, συνέχεια: Χημική σύσταση (% κ.β.) συνθέσεων βωξιτών, καολινών και Ι.Τ. για την παραγωγή μουλλίτη.

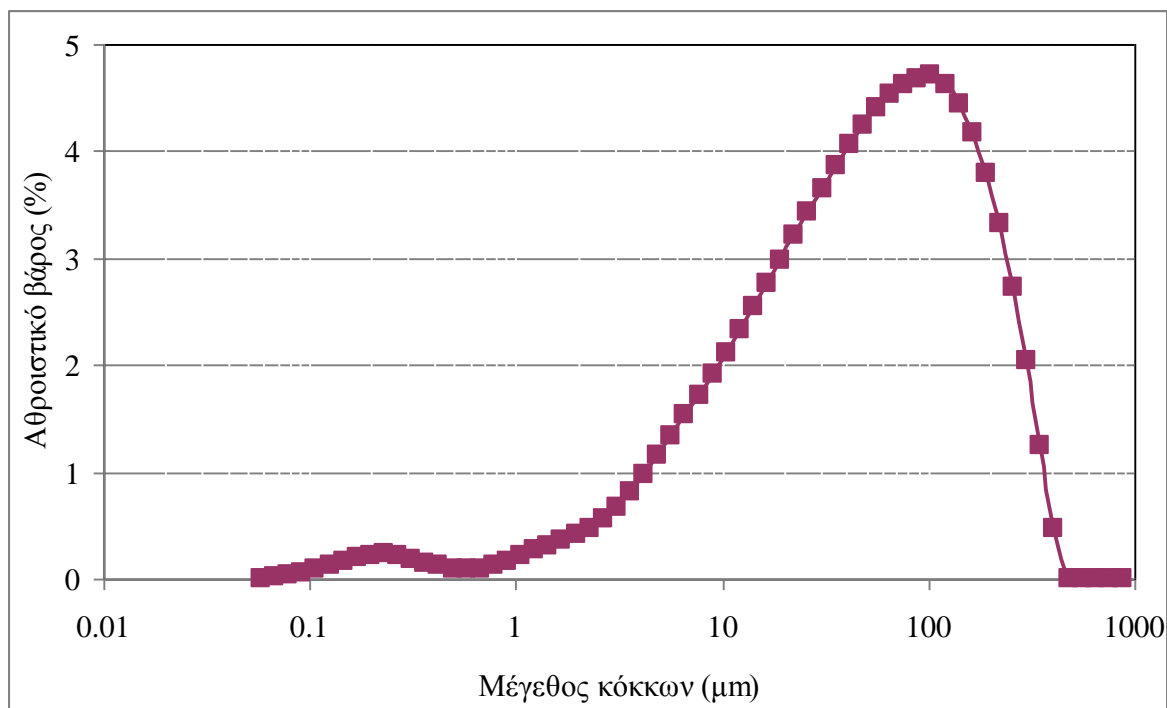
	M16	M17	M18	M19	M20	M21	M22	M23	M24	M25	M26	M27	M28	M29
SiO ₂	25,79	27,21	25,30	26,52	25,34	27,05	25,67	49,15	48,81	45,14	46,47	43,41	21,98	37,28
Al ₂ O ₃	39,52	41,32	40,35	43,27	42,21	44,20	42,86	28,18	31,30	31,25	27,56	29,68	44,54	33,93
Fe ₂ O ₃	15,51	12,95	15,16	11,79	12,58	10,48	12,58	5,91	3,47	5,51	6,37	7,27	13,57	9,07
CaO	1,93	2,52	1,37	1,10	1,17	1,06	0,10	0,71	1,04	1,84	0,60	0,68	1,26	0,84
MgO	2,31	1,91	1,63	0,00	0,00	0,03	0,03	0,81	0,87	0,86	0,00	0,00	0,00	0,00
SO ₃	0,37	0,49	0,32	0,41	0,86	0,31	0,13	0,26	0,15	0,10	1,24	1,19	0,80	1,08
Na ₂ O	0,11	0,09	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	1,19	1,20	0,84	0,00	0,01	0,94	0,88	0,42	2,06	1,93	0,02	0,02	0,01	0,01
TiO ₂	1,82	2,10	1,86	2,26	2,35	2,08	1,77	0,96	0,85	1,27	1,34	1,49	2,51	1,78
MnO	0,04	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01
P ₂ O ₅	0,14	0,06	0,13	0,03	0,02	0,00	0,07	0,11	0,03	0,05	0,05	0,05	0,02	0,04
A.Π.	11,28	9,55	12,93	14,09	14,88	12,76	15,33	13,43	10,22	11,06	16,02	15,86	14,70	15,52
Σύνολο	100,01	99,43	100,00	99,47	99,42	98,91	99,43	100,00	98,85	99,07	99,68	99,66	99,39	99,56

Πίνακας 3: Χημική σύσταση (% κ.β.) συνθέσεων βωξιτών, καολινών, σερπεντινίτη/ολιβινίτη για την παραγωγή κορδιερίτη/σπινελίων.

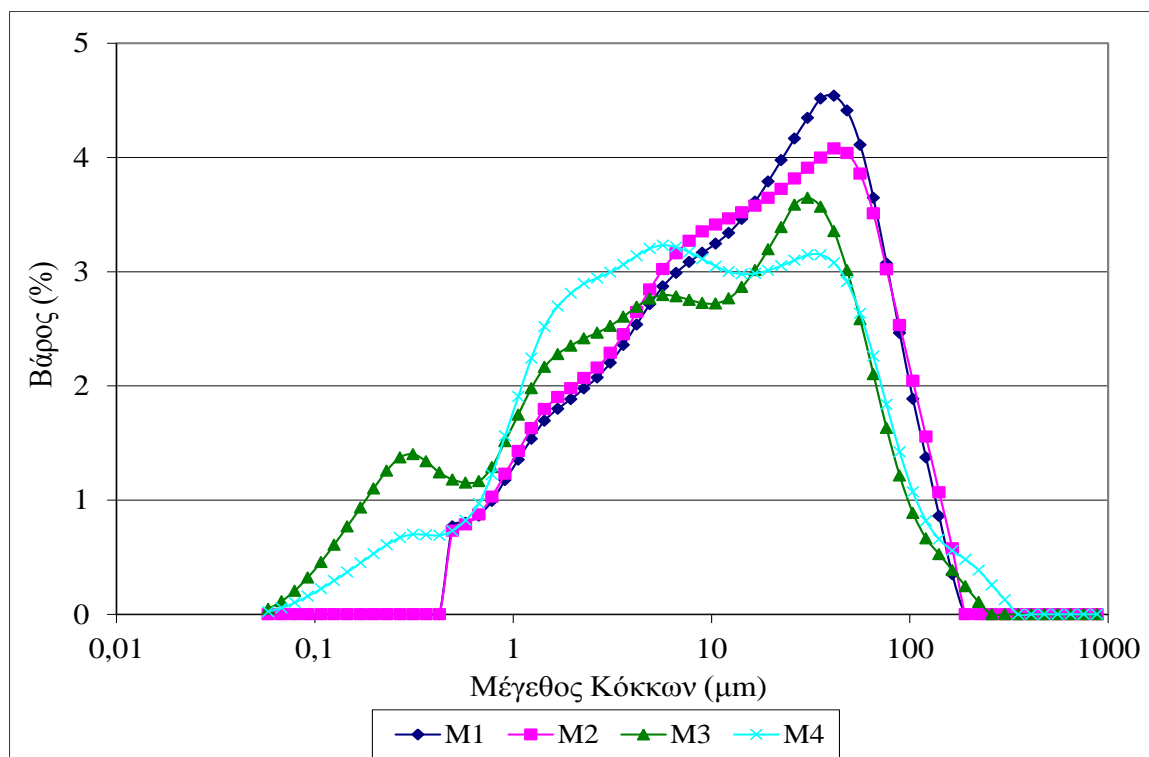
Δείγμα	M30	M31	M32	M33	M34	M35	M36	M37	M38	M39	M40	M41	M42	M43	M44	M45
SiO ₂	43,36	41,35	39,80	39,09	42,81	42,02	38,89	39,75	39,57	40,59	18,40	15,88	22,08	18,02	15,65	21,42
Al ₂ O ₃	28,70	28,96	28,10	28,05	30,98	30,58	26,50	24,65	25,95	23,83	36,06	40,15	30,05	36,49	40,38	30,89
Fe ₂ O ₃	5,91	7,34	7,67	8,65	4,31	5,42	5,33	6,28	8,08	8,29	12,86	13,98	11,22	14,99	15,63	14,07
CaO	0,54	0,58	0,69	0,69	0,52	0,52	0,53	0,53	0,55	0,58	1,12	1,24	0,95	1,12	1,23	0,95
MgO	5,43	6,73	5,43	6,31	5,47	6,56	12,97	12,94	11,77	10,64	14,61	11,48	19,20	14,72	11,65	19,13
SO ₃	0,29	0,29	1,00	0,96	0,13	0,13	0,17	0,28	0,27	0,88	0,39	0,42	0,35	0,38	0,41	0,33
Na ₂ O	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,05	0,03	0,03	0,04
K ₂ O	0,00	0,01	0,02	0,03	1,48	1,42	1,02	0,01	0,02	0,04	0,01	0,01	0,02	0,03	0,02	0,04
TiO ₂	1,22	1,27	1,45	1,45	1,01	1,02	1,00	1,12	1,17	1,21	2,11	2,35	1,76	2,13	2,36	1,80
MnO	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,05	0,05	0,03	0,03	0,06	0,04	0,07	0,04	0,03	0,05
P ₂ O ₅	0,06	0,22	0,04	0,20	0,01	0,18	0,02	0,05	0,34	0,31	0,01	0,01	0,02	0,38	0,30	0,50
A.Π.	14,18	13,03	15,38	14,27	12,10	11,11	12,57	14,01	12,10	13,42	13,73	13,76	13,69	11,32	11,85	10,55
Σύνολο	99,73	99,82	99,61	99,73	98,85	98,99	99,08	99,7	99,88	99,84	99,39	99,35	99,46	99,65	99,54	99,77

Πίνακας 4: Χημική σύσταση (% κ.β.) συνθέσεων βωξιτών, καολινών και μαγνησίτη για την παραγωγή κορδιερίτη.

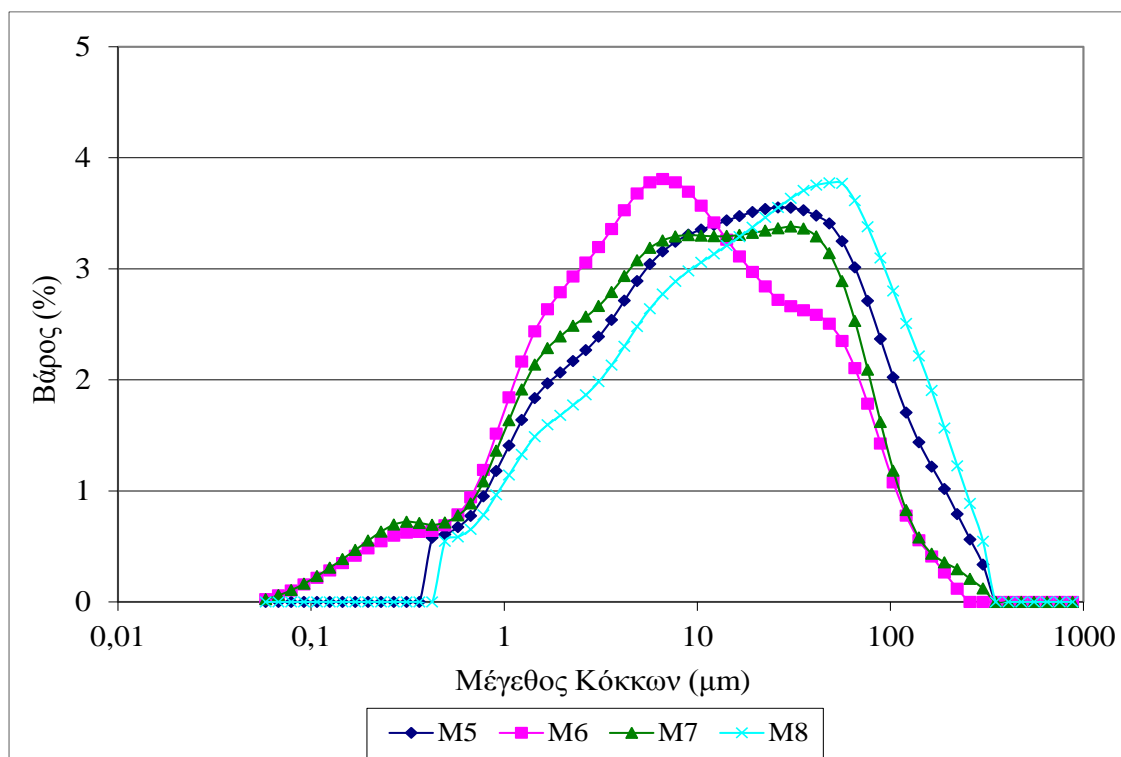
Δείγμα	M48	M49	M50	M51	M52	M53
SiO ₂	40,70	39,73	42,08	41,26	39,11	41,60
Al ₂ O ₃	26,55	24,55	27,89	25,11	23,88	27,05
Fe ₂ O ₃	4,74	5,95	2,32	4,22	5,79	2,16
CaO	0,81	0,88	0,72	0,81	0,91	0,75
MgO	6,07	5,66	6,12	6,87	6,47	6,92
SO ₃	0,31	1,10	0,12	0,30	1,10	0,12
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	0,04	0,05	1,68	0,05	0,06	1,67
TiO ₂	1,08	1,22	0,75	0,99	1,18	0,71
MnO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
P ₂ O ₅	0,05	0,04	0,01	0,05	0,04	0,01
A.Π.	19,39	20,46	17,10	20,08	21,11	17,81
Σύνολο	99,75	99,65	98,8	99,75	99,66	98,80



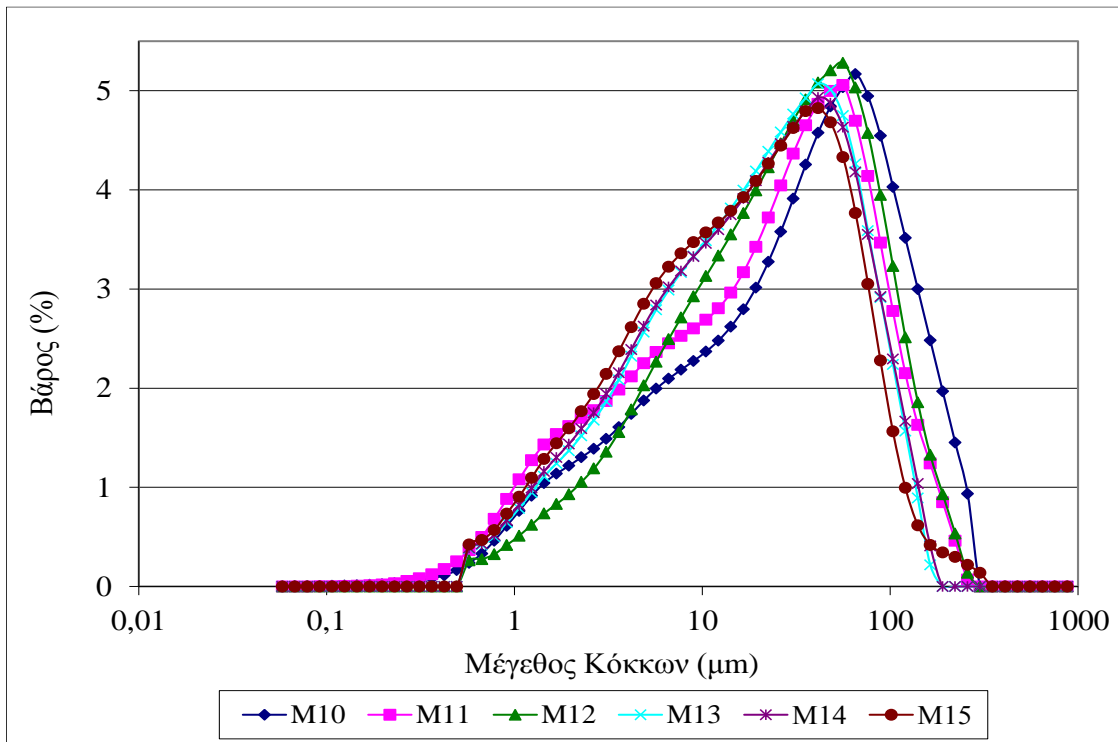
Εικόνα 2: Κοκκομετρική κατανομή της Ι.Τ. Μελίτης – Αχλάδας με laser.



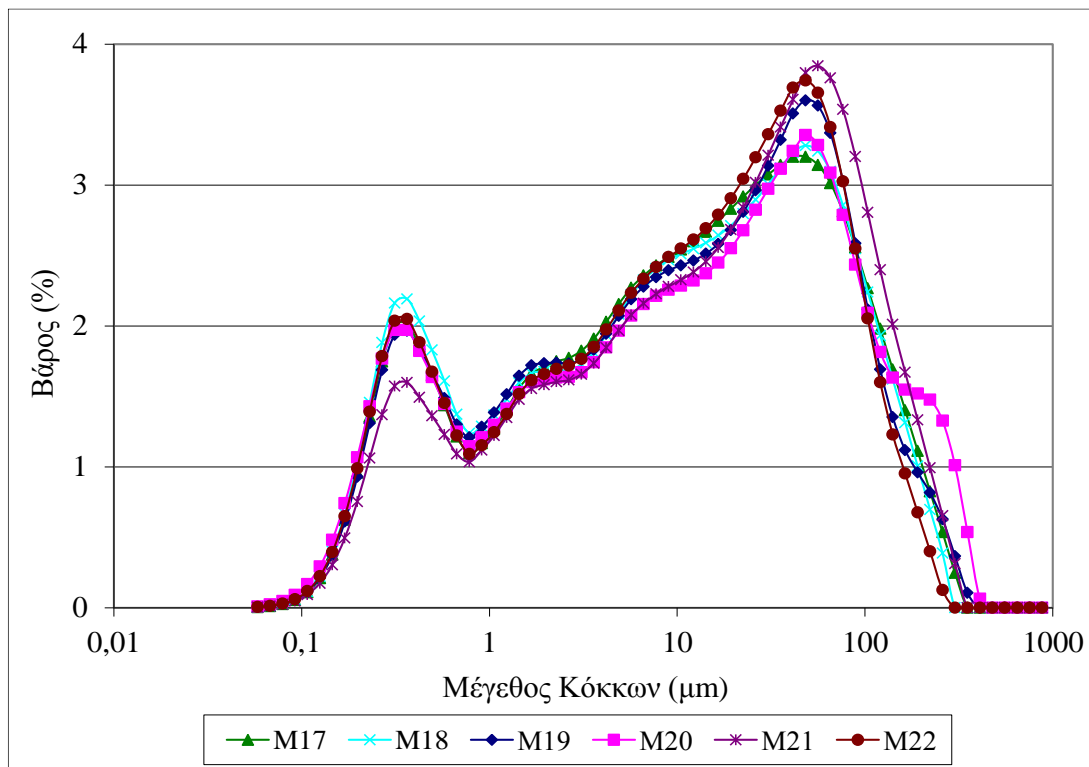
Εικόνα 3: Κοκκομετρική κατανομή των συνθέσεων M1 έως M4.



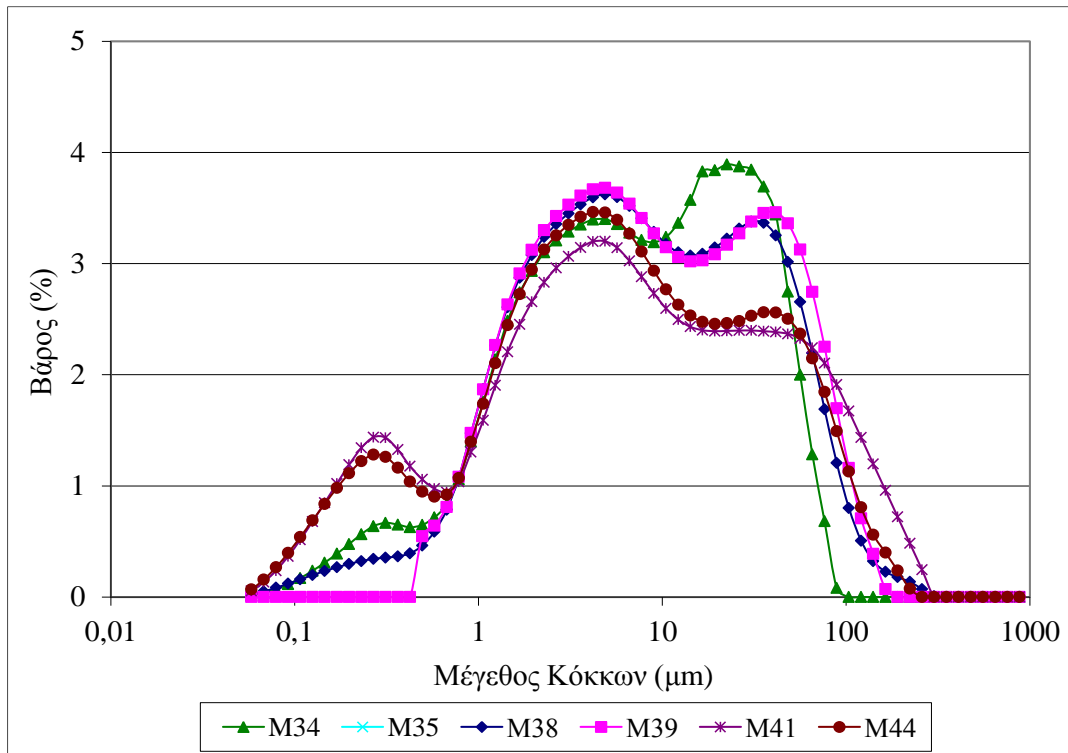
Εικόνα 4: Κοκκομετρική κατανομή των συνθέσεων M5 έως M8.



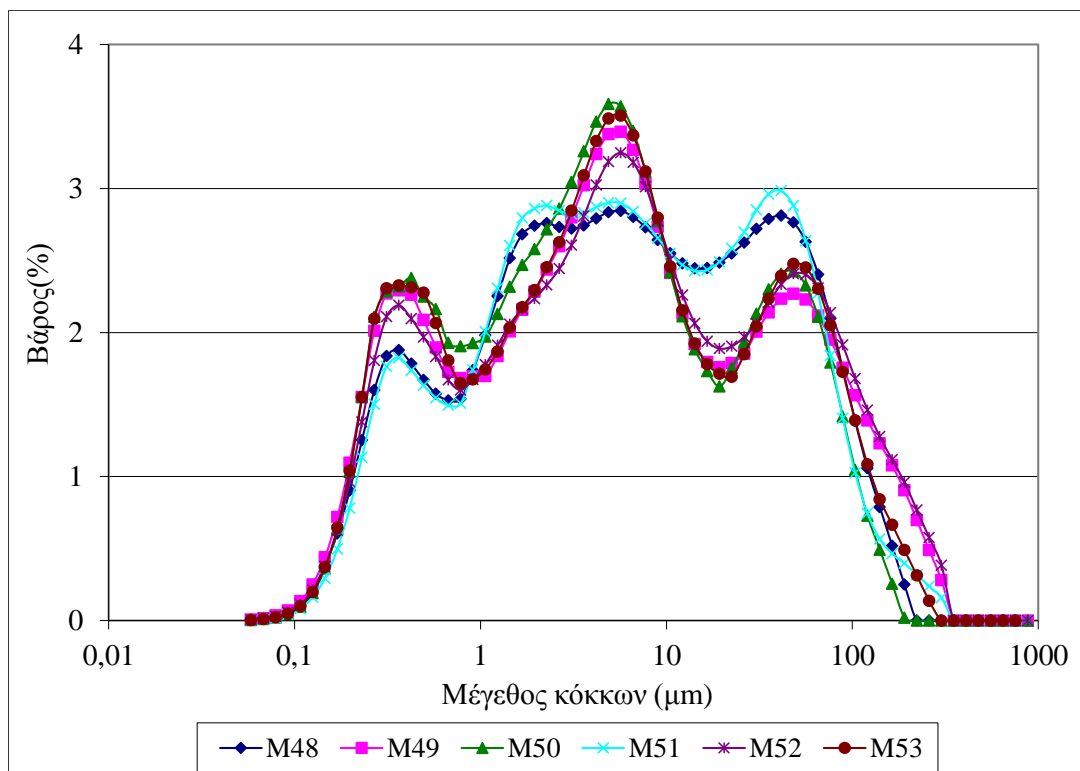
Εικόνα 5: Κοκκομετρική κατανομή των συνθέσεων M10 έως M15.



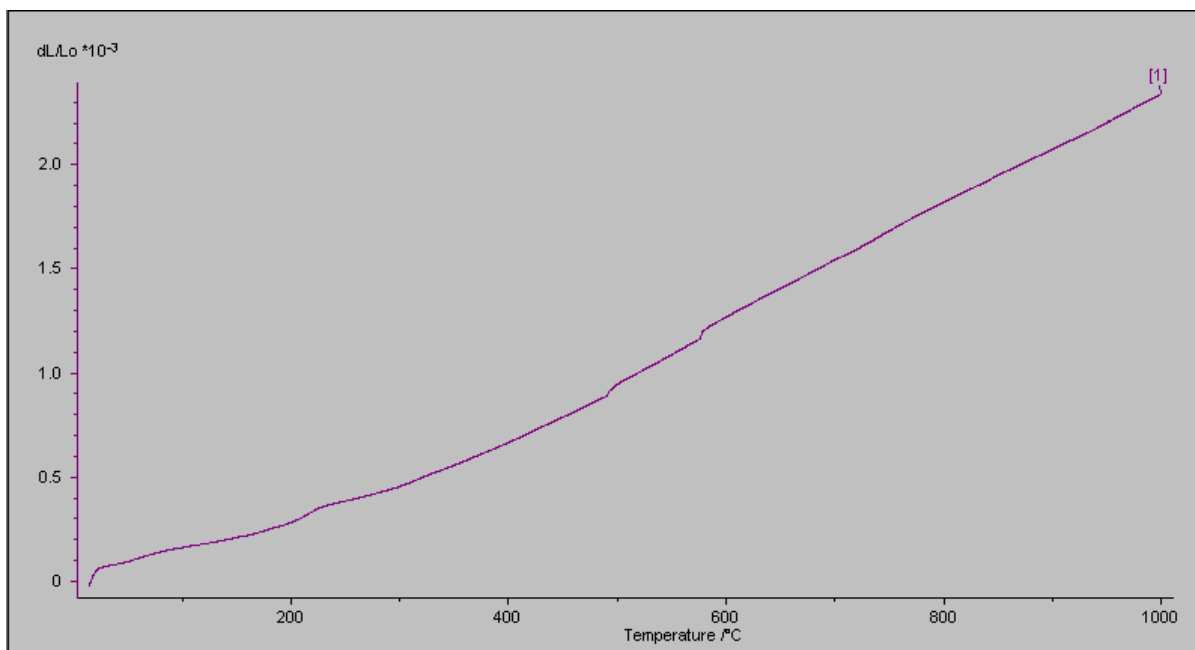
Εικόνα 6: Κοκκομετρική κατανομή των συνθέσεων M17 έως M22.



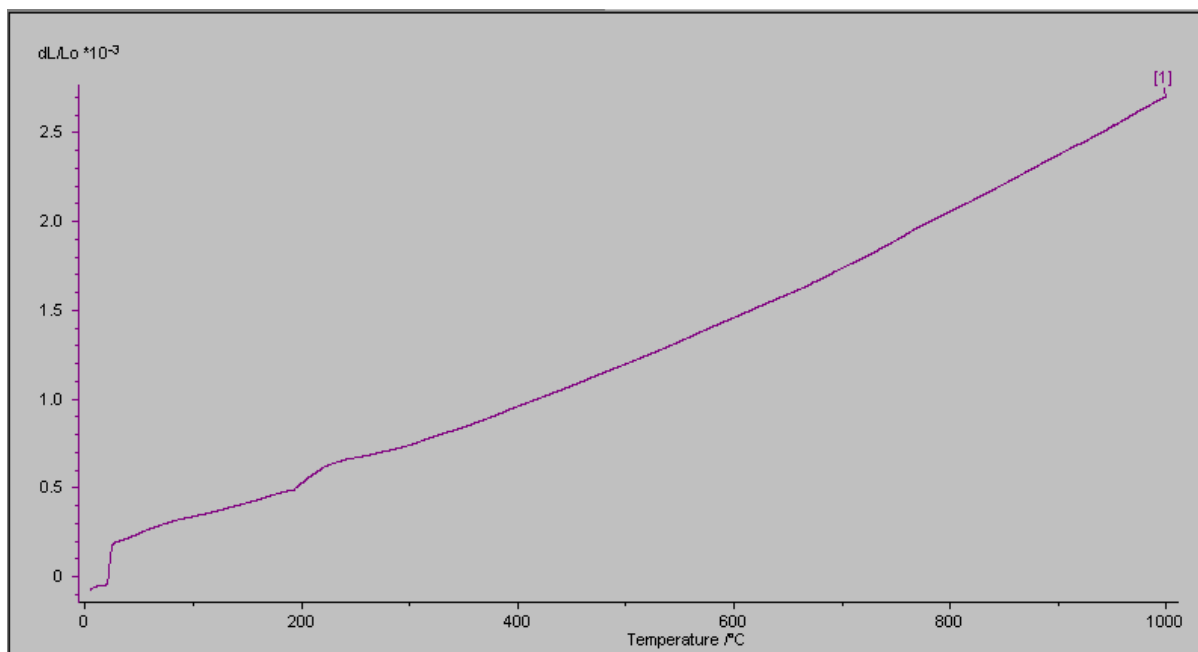
Εικόνα 7: Κοκκομετρική κατανομή των συνθέσεων M34, M35, M38, M39, M41 και M44.



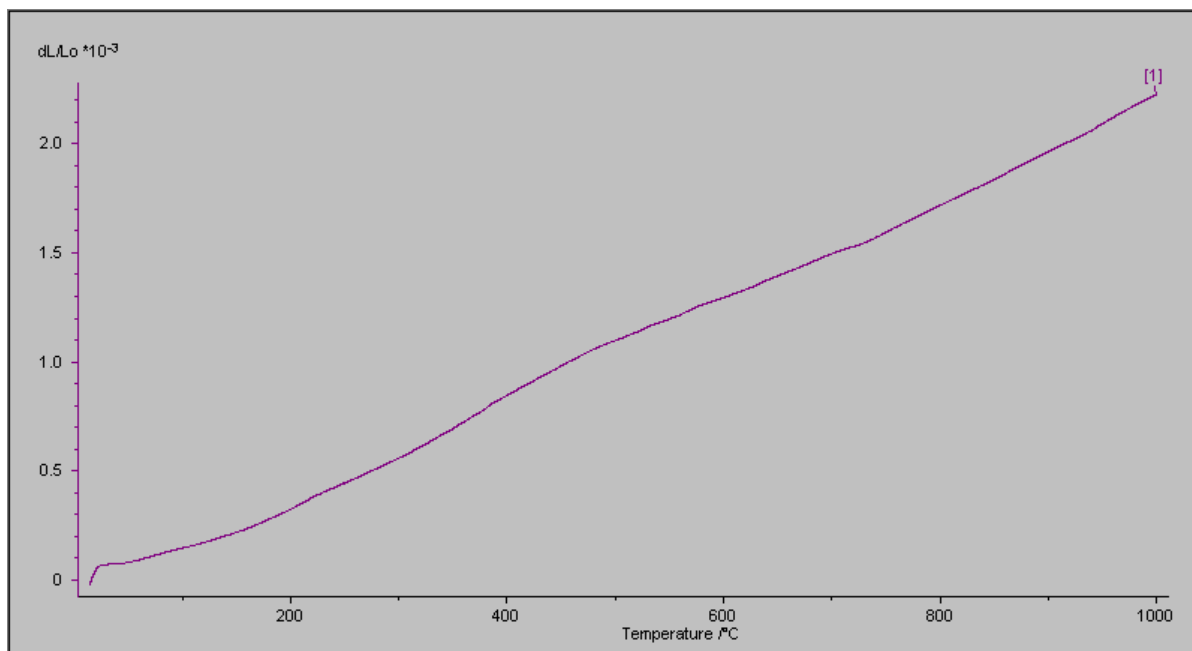
Εικόνα 8: Κοκκομετρική κατανομή των συνθέσεων M48 έως M53.



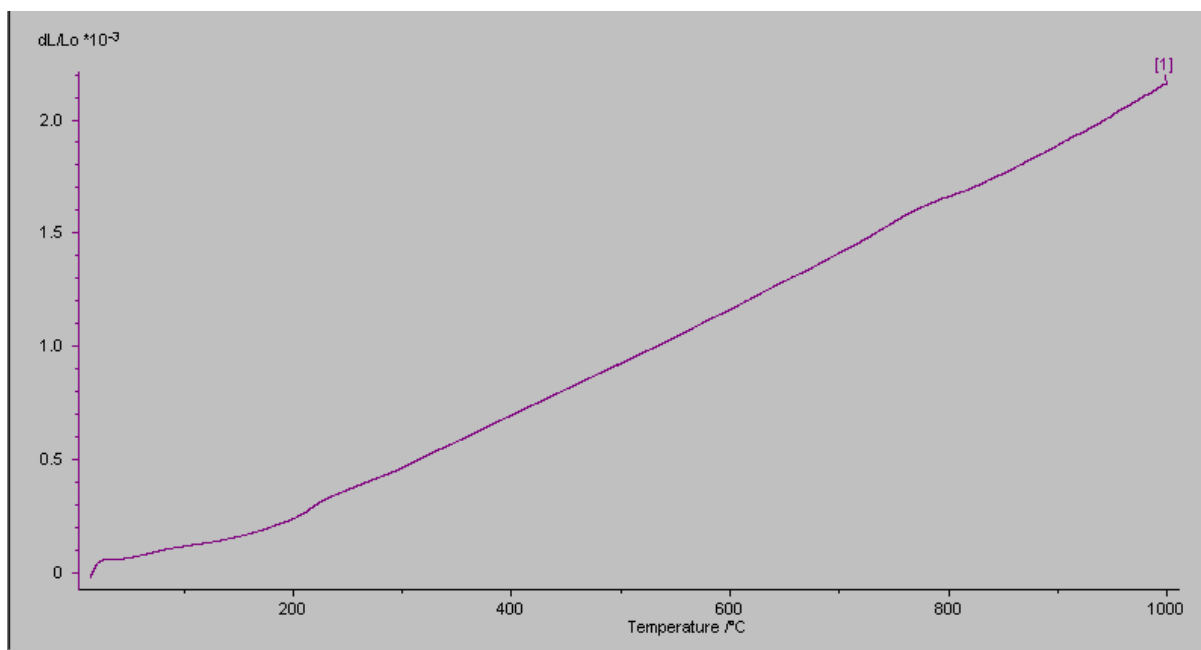
Εικόνα 9: Θερμική διαστολή της κεραμικής μάζας M49 ψημένης στους 1350°C.



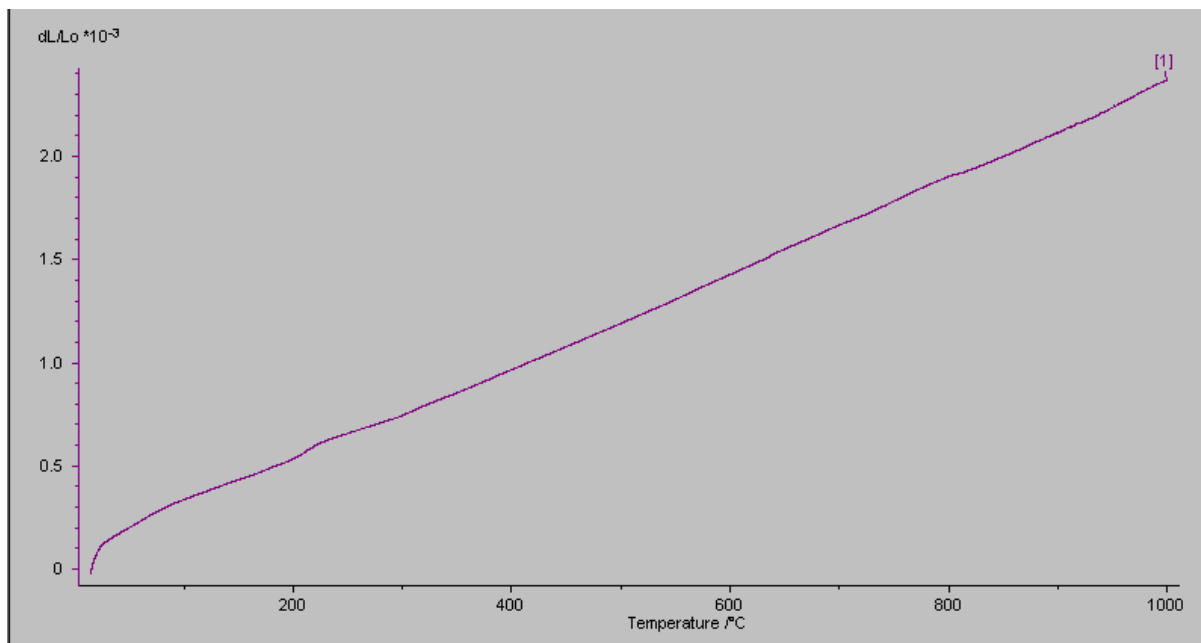
Εικόνα 10: Θερμική διαστολή της κεραμικής μάζας M50 ψημένης στους 1350°C.



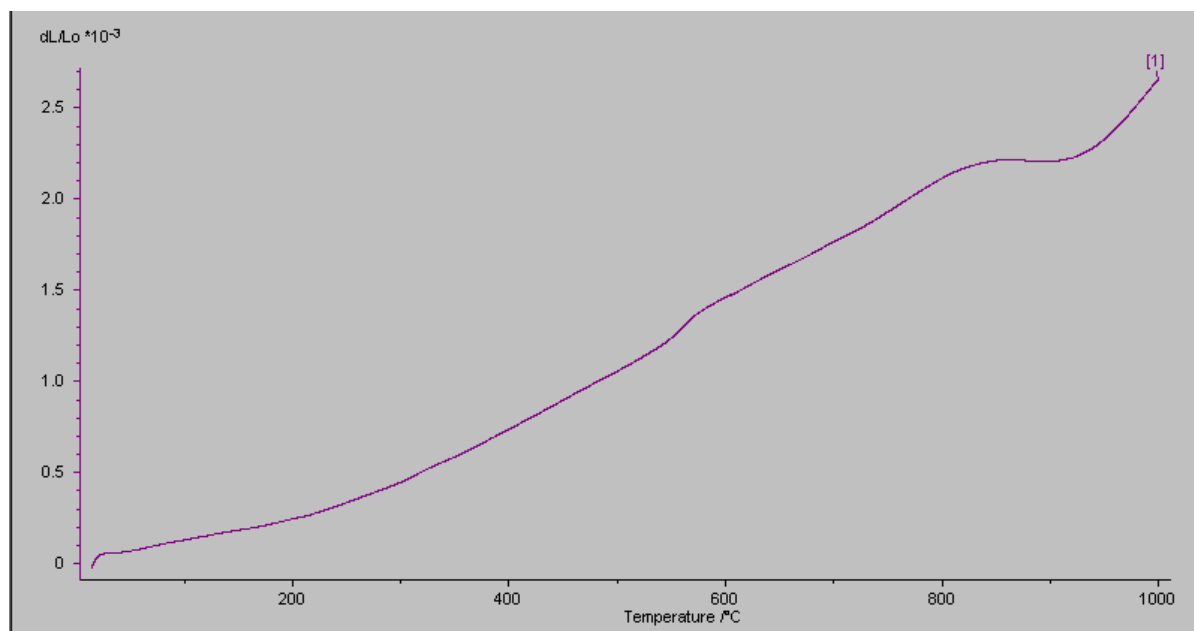
Εικόνα 11: Θερμική διαστολή της κεραμικής μάζας M51 ψημένης στους 1350 $^{\circ}\text{C}$.



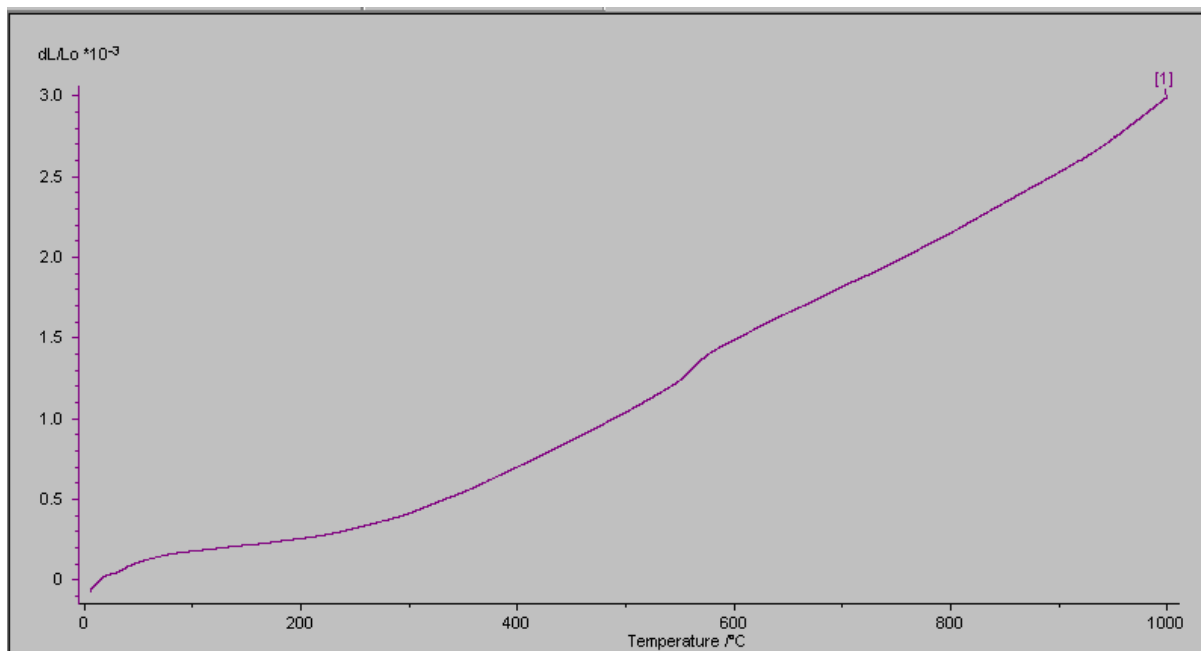
Εικόνα 12: Θερμική διαστολή της κεραμικής μάζας M52 ψημένης στους 1350 $^{\circ}\text{C}$.



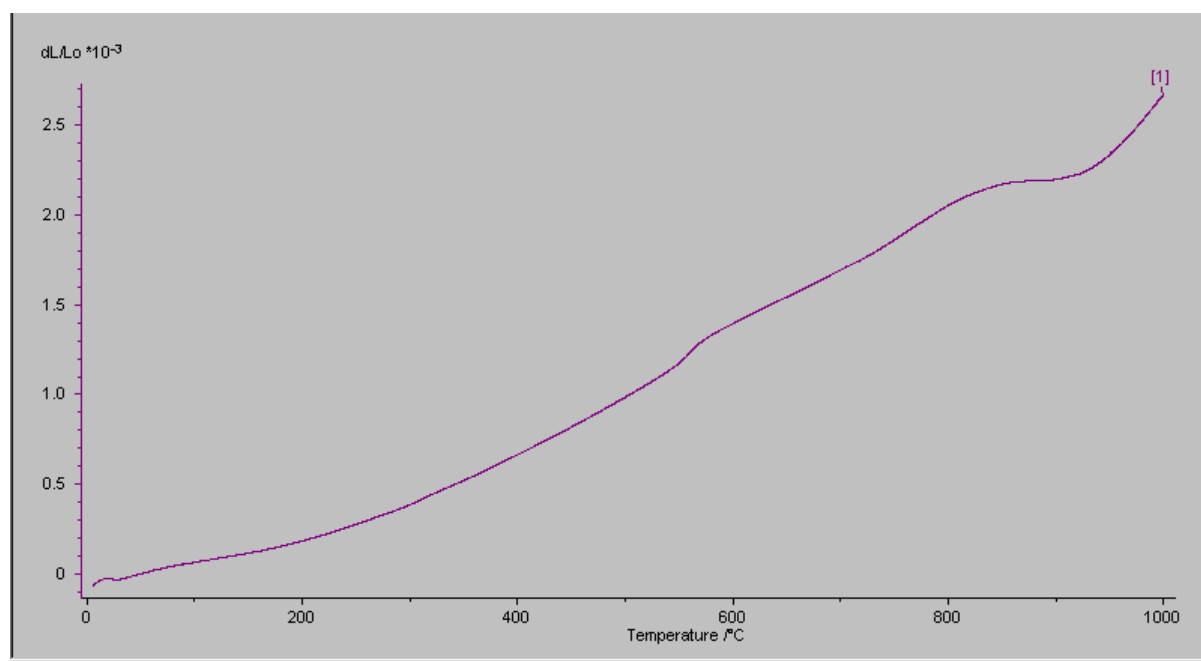
Εικόνα 13: Θερμική διαστολή της κεραμικής μάζας M53 ψημένης στους 1350°C.



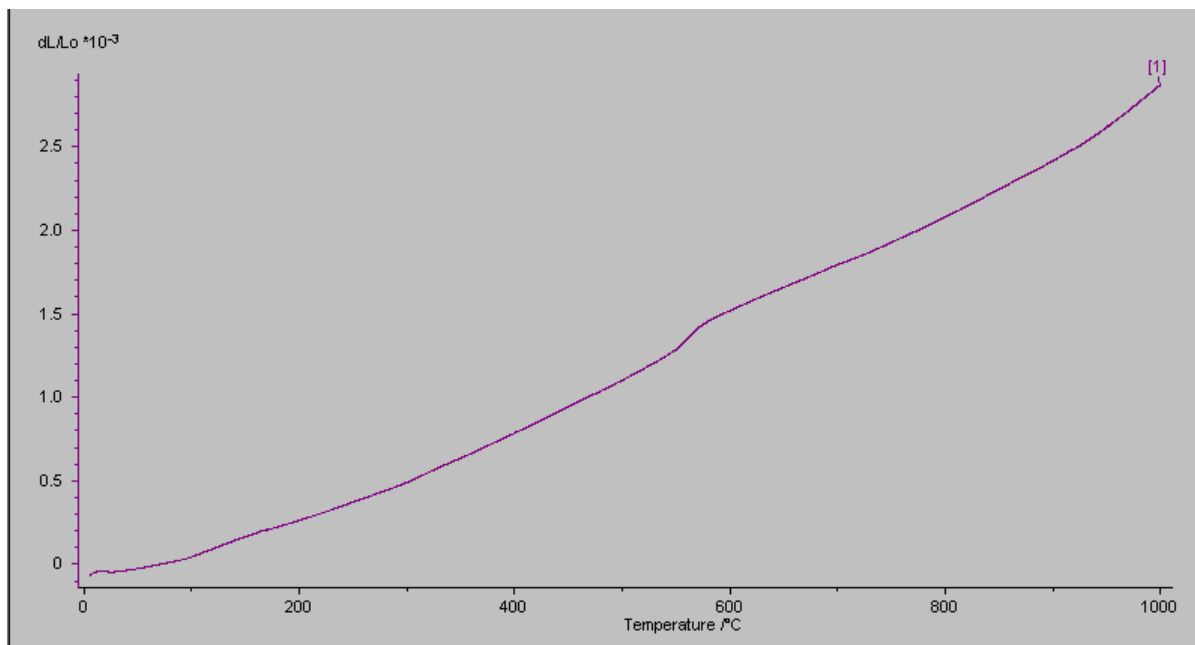
Εικόνα 14: Θερμική διαστολή της κεραμικής μάζας M54 ψημένης στους 1325°C.



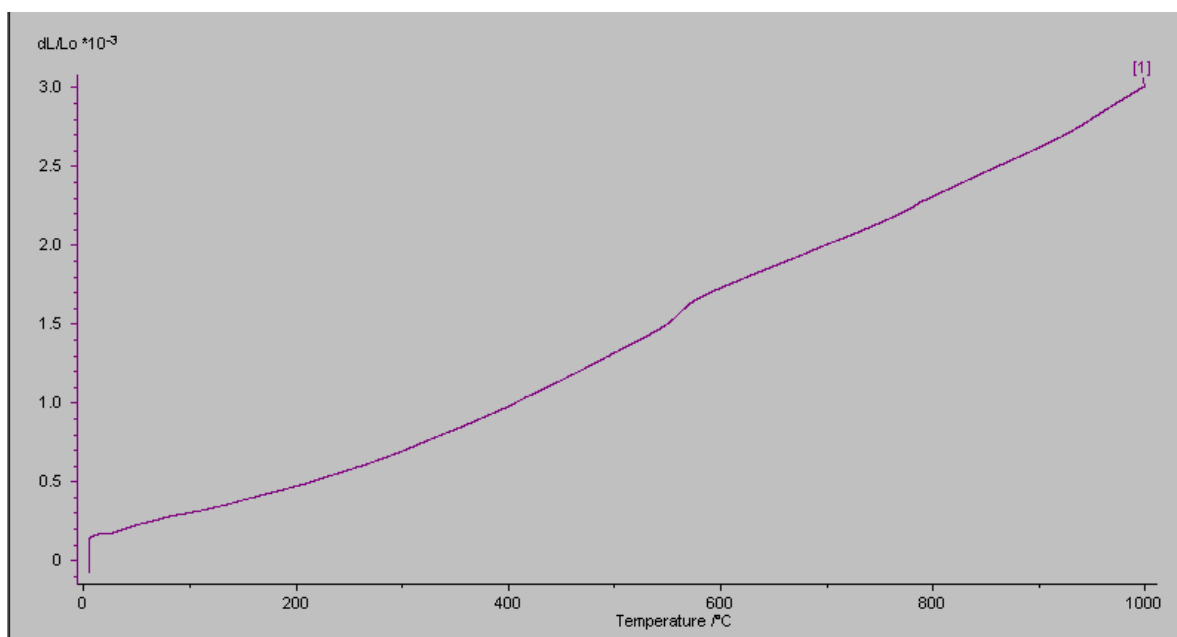
Εικόνα 15: Θερμική διαστολή της κεραμικής μάζας M55 ψημένης στους 1325°C.



Εικόνα 16: Θερμική διαστολή της κεραμικής μάζας M57 ψημένης στους 1300°C.



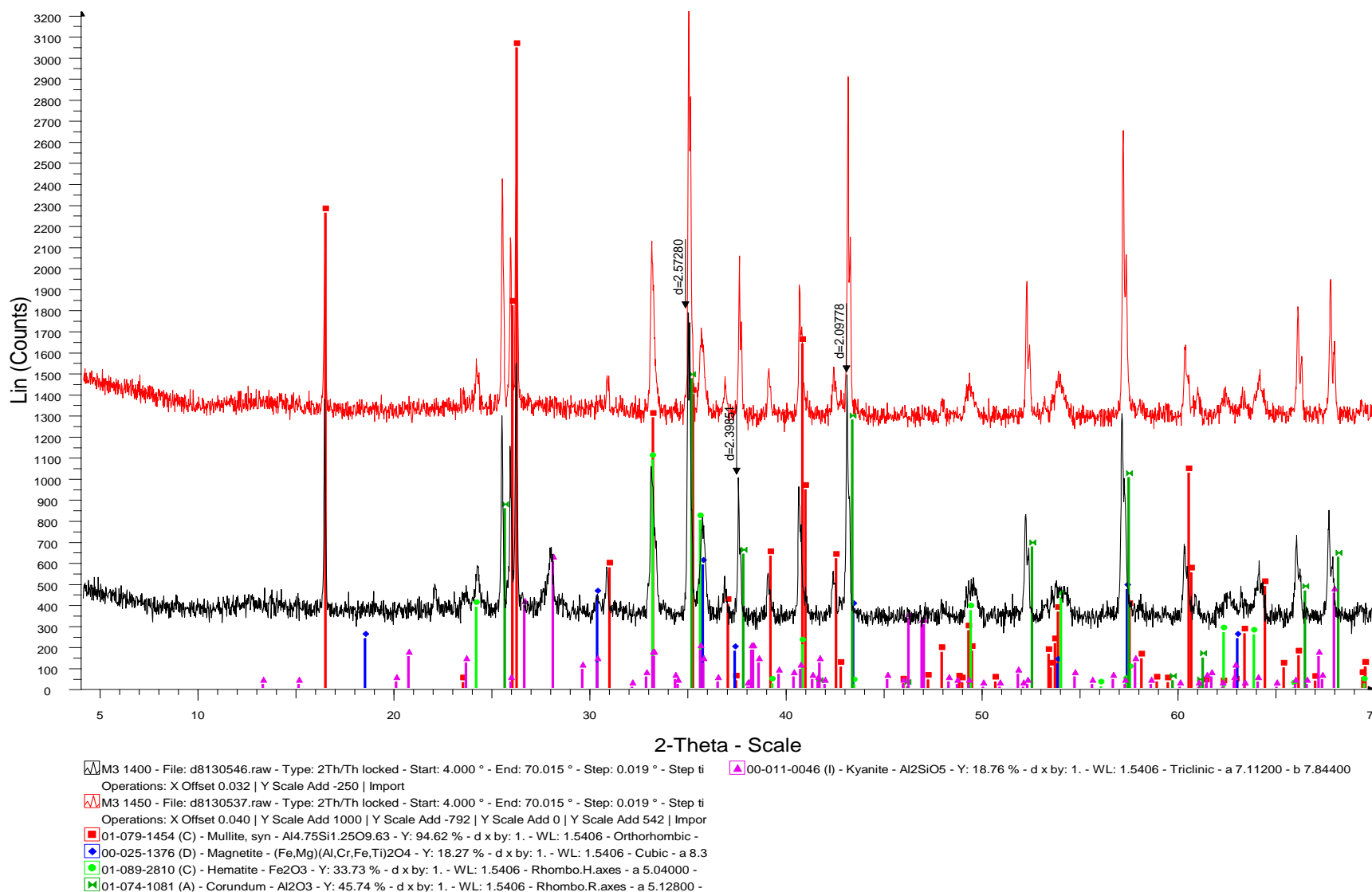
Εικόνα 17: Θερμική διαστολή της κεραμικής μάζας M58 ψημένης στους 1300°C.



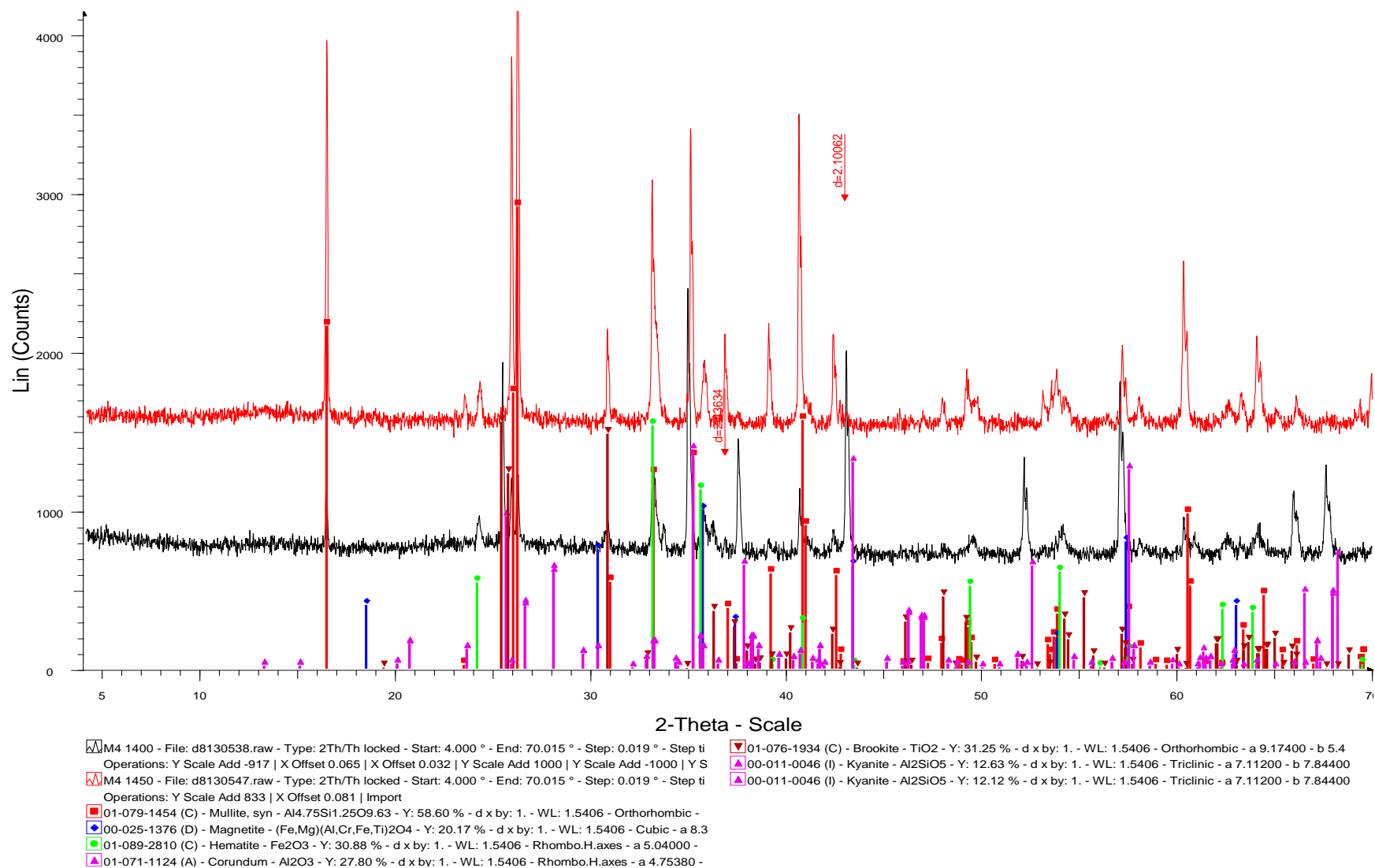
Εικόνα 18: Θερμική διαστολή της κεραμικής μάζας M59 ψημένης στους 1300°C.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

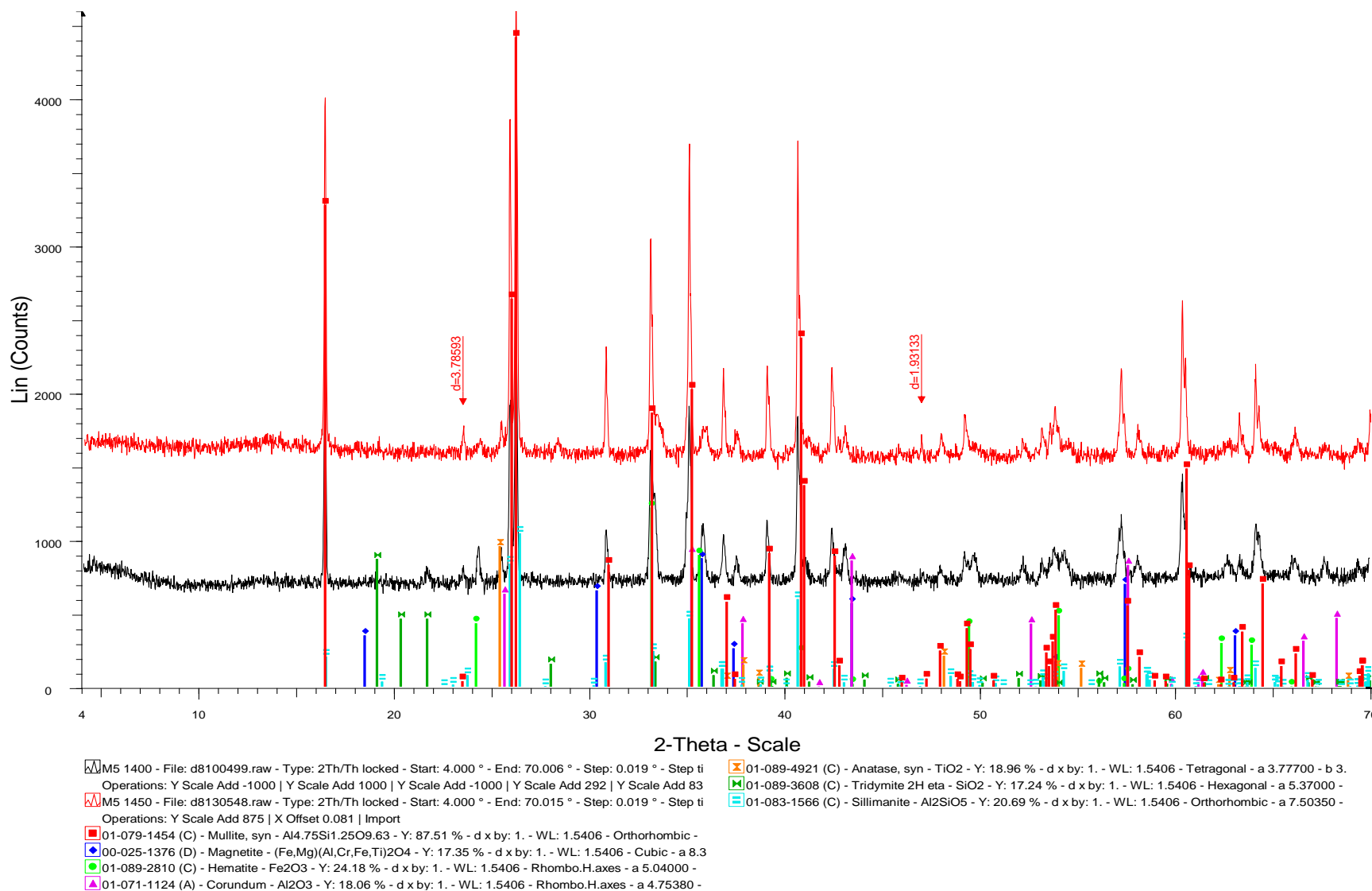
Ακτινογραφήματα περιθλασιμέτρου ακτίνων –X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν από την έψηση συνθέσεων βωξιτών, καολινών, σερπεντινίτη – ολιβινίτη, μαγνησίτη και I.T. σε διάφορες θερμοκρασίες και διάρκειες έψησης.



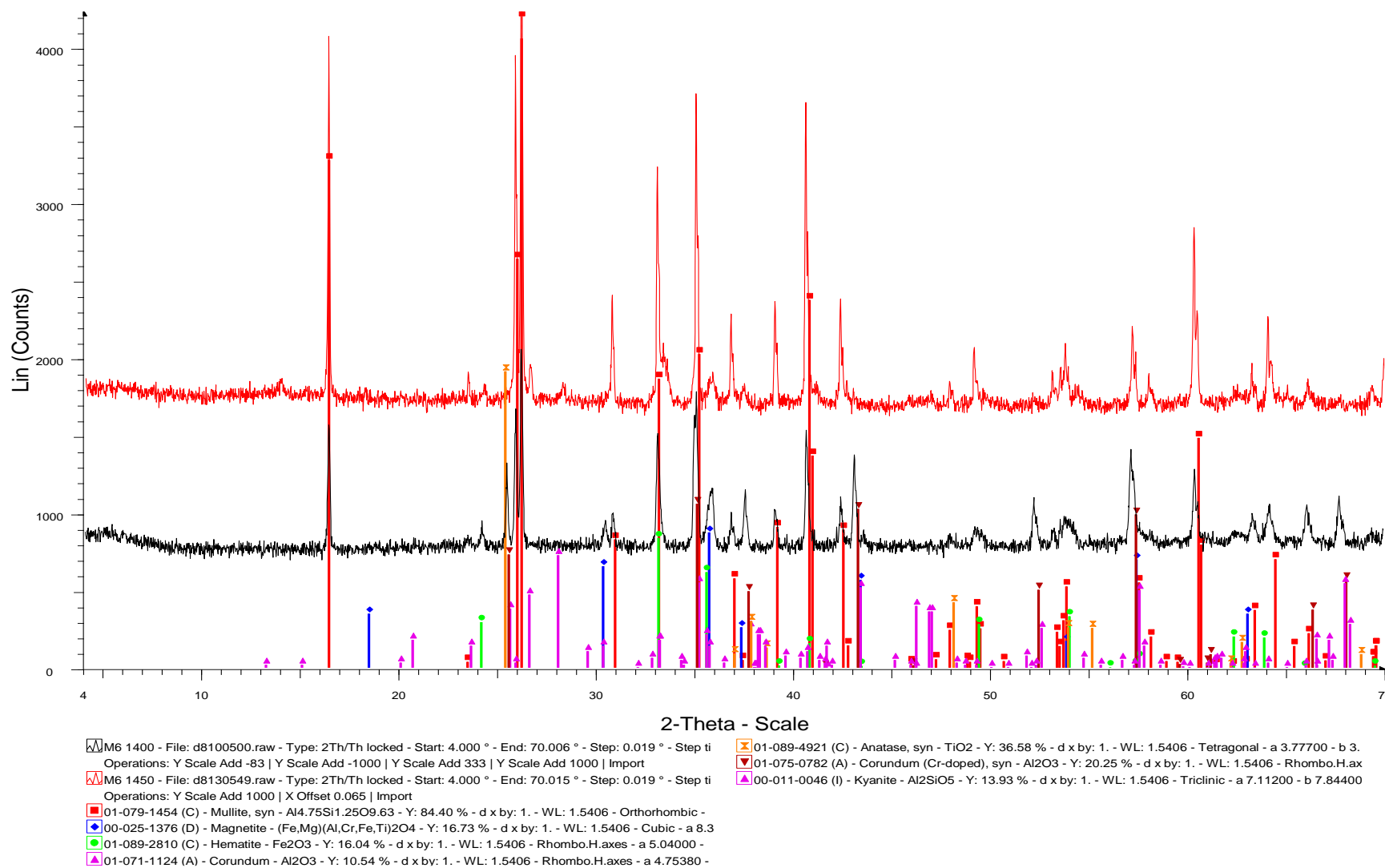
Εικόνα 19: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων $-X$ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M3 στους 1400 και 1450 °C, για διάρκεια έψησης 1 ώρας.



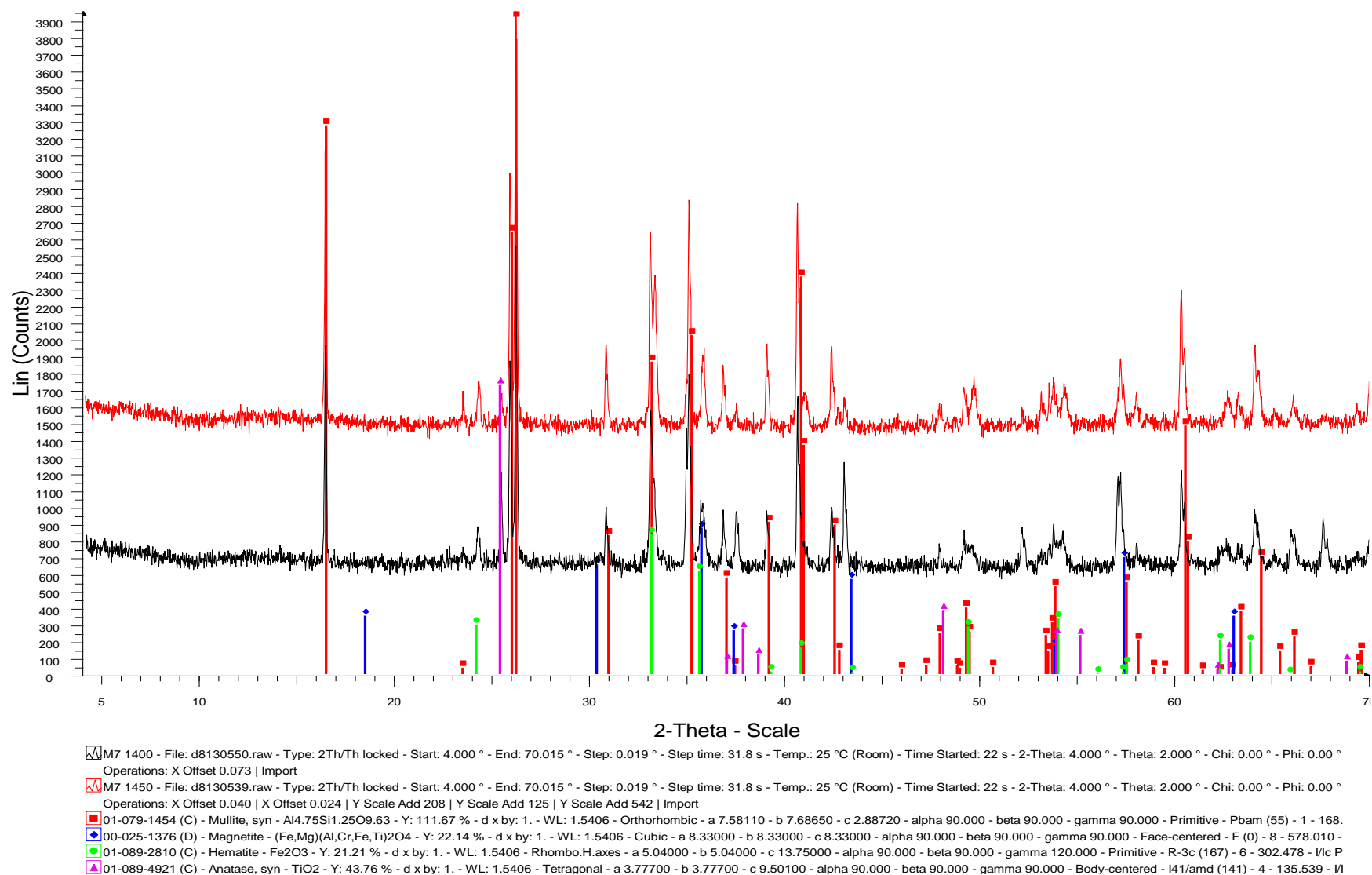
Εικόνα 20: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων $-X$ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M4 στους 1400 και 1450 °C, για διάρκεια έψησης 1 ώρας.



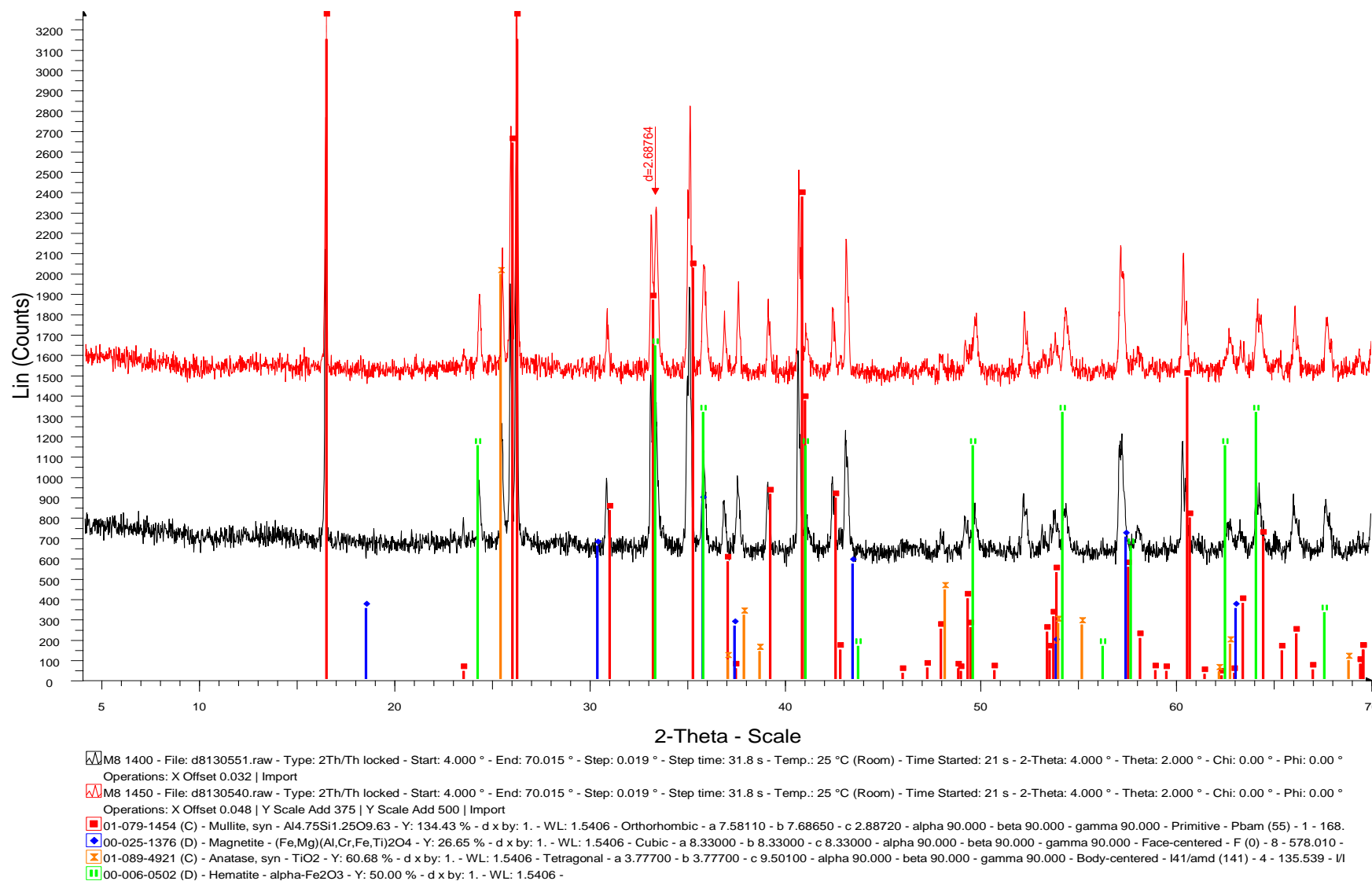
Εικόνα 21: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων $-X$ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M5 στους 1400 και 1450 °C, για διάρκεια έψησης 1 ώρας.



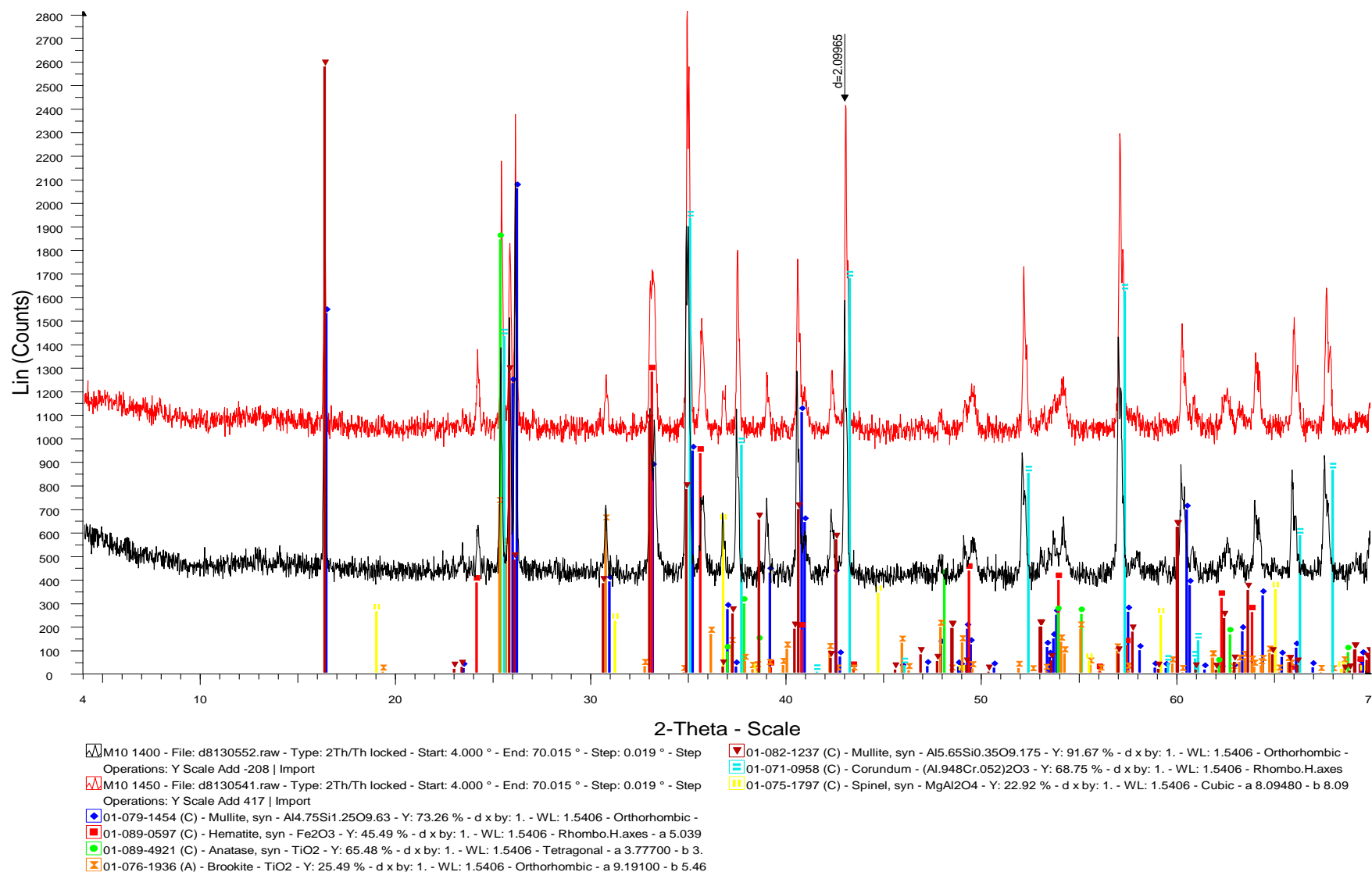
Εικόνα 22: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων $-X$ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M6 στους 1400 και 1450 °C, για διάρκεια έψησης 1 ώρας.



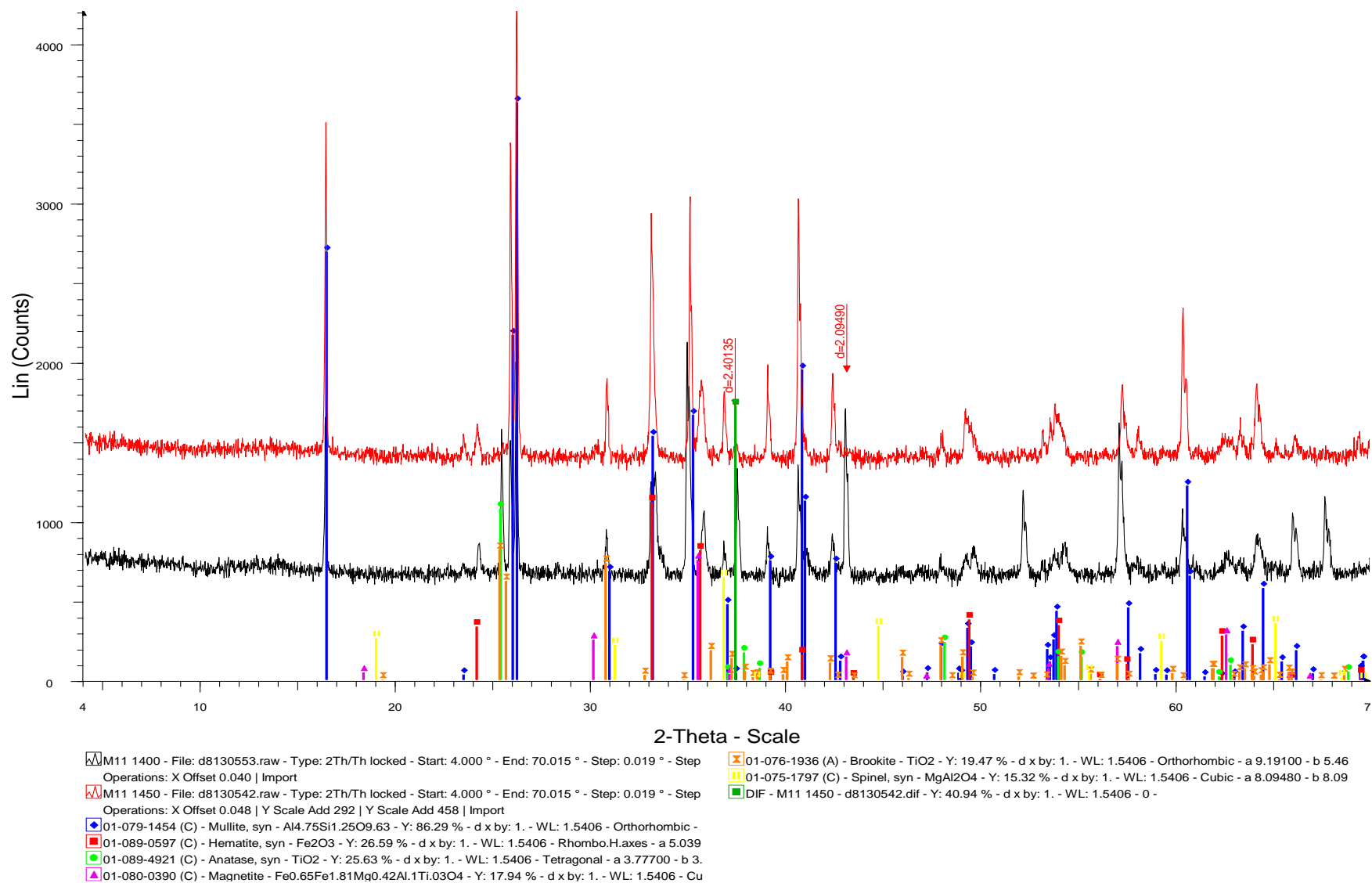
Εικόνα 23: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων $-X$ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M7 στους 1400 και 1450 °C, για διάρκεια έψησης 1 ώρας.



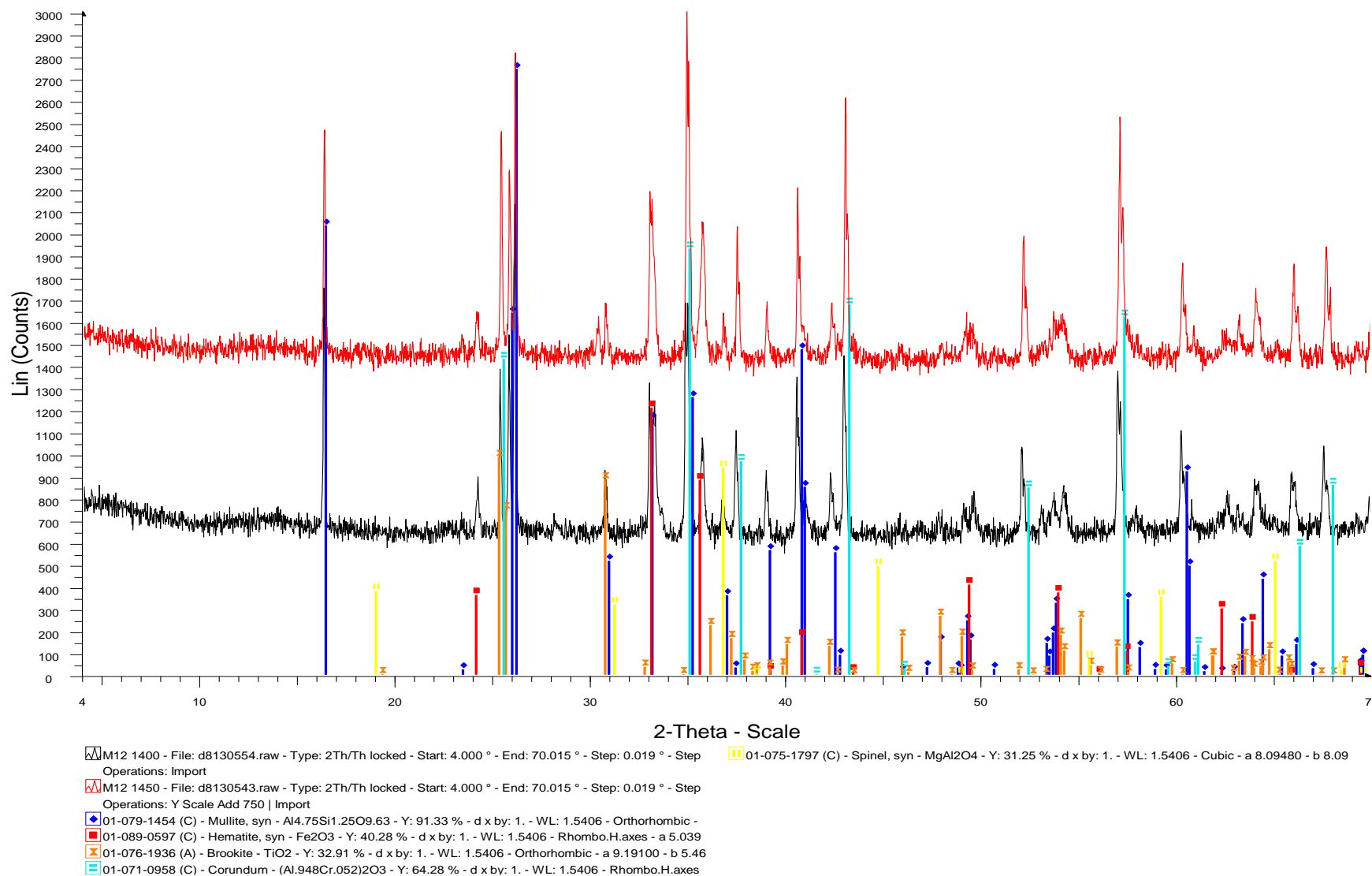
Εικόνα 24: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων $-X$ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M8 στους 1400 και 1450 °C, για διάρκεια έψησης 1 ώρας.



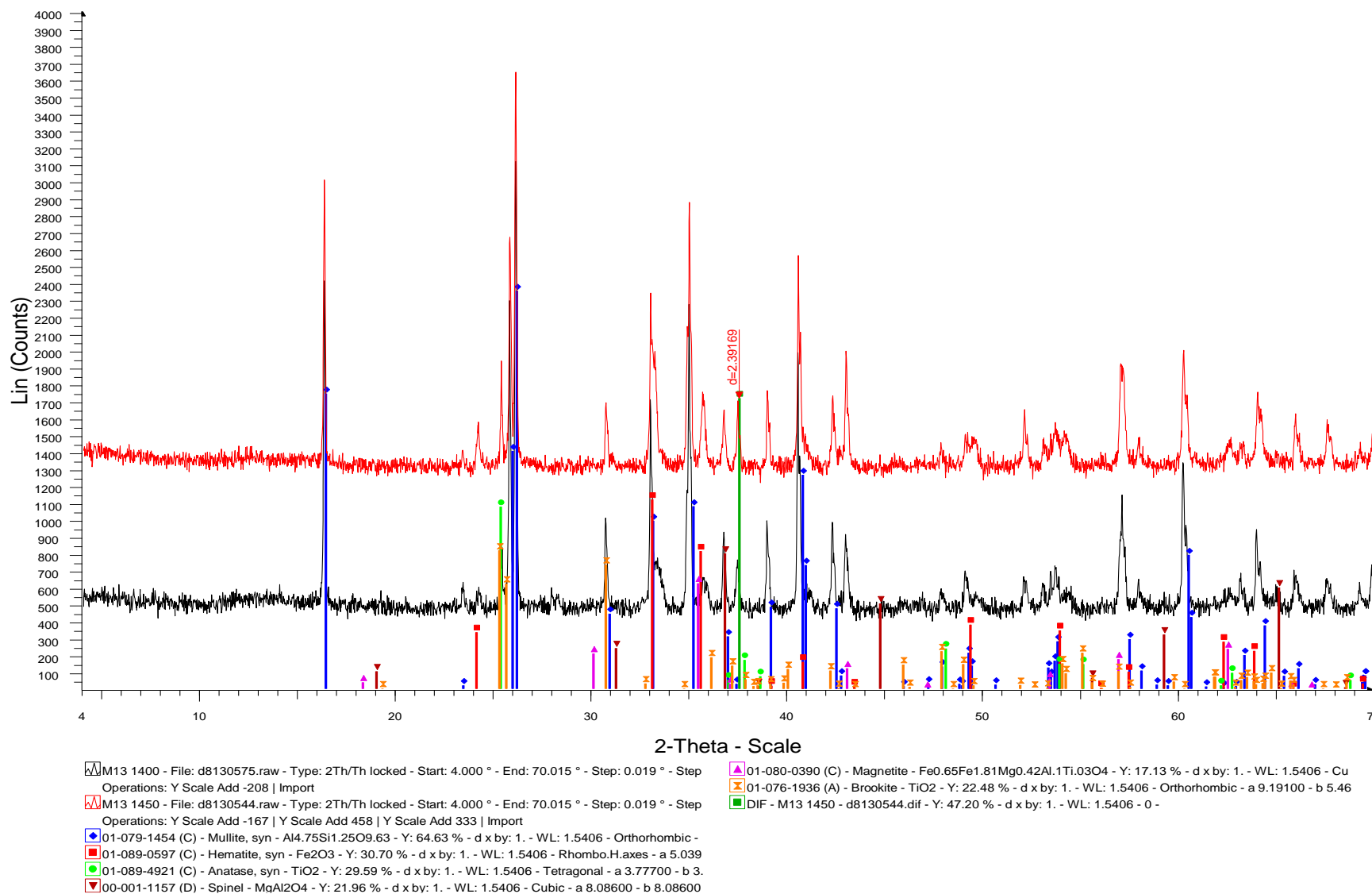
Εικόνα 25: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M10 στους 1400 και 1450 °C, για διάρκεια έψησης 1 ώρας.



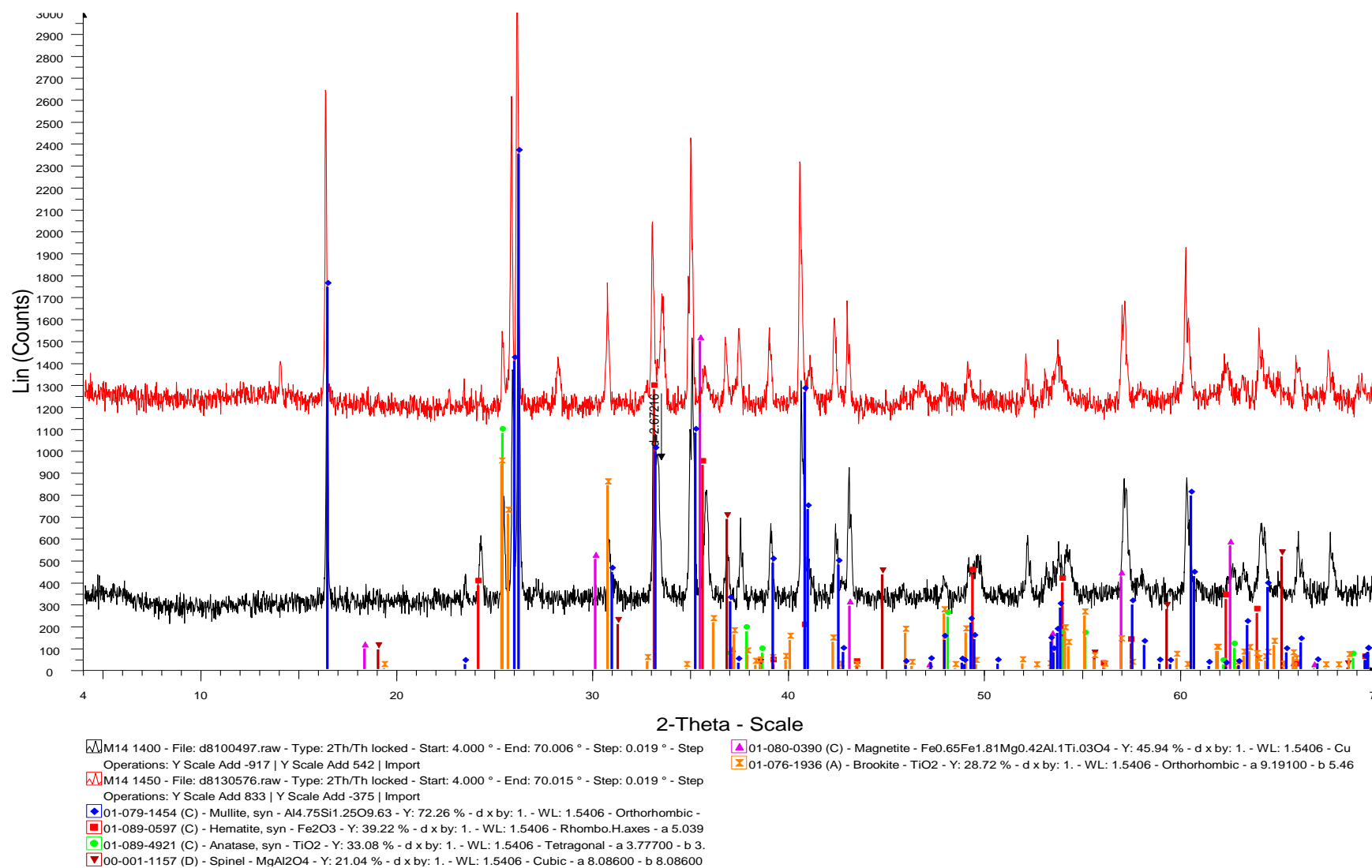
Εικόνα 26: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M11 στους 1400 και 1450 °C, για διάρκεια έψησης 1 ώρας.



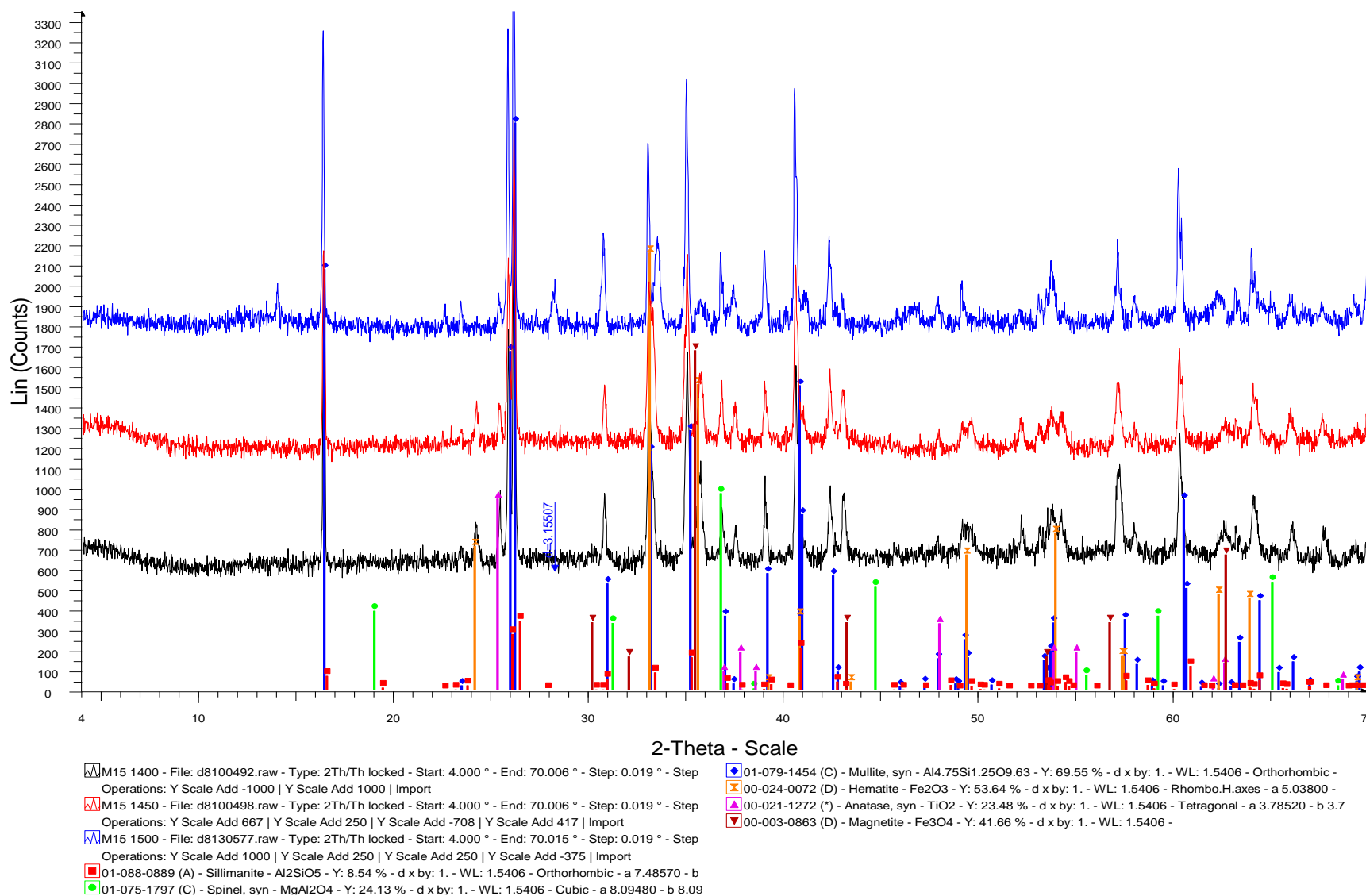
Εικόνα 27: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M12 στους 1400 και 1450 °C, για διάρκεια έψησης 1 ώρας.



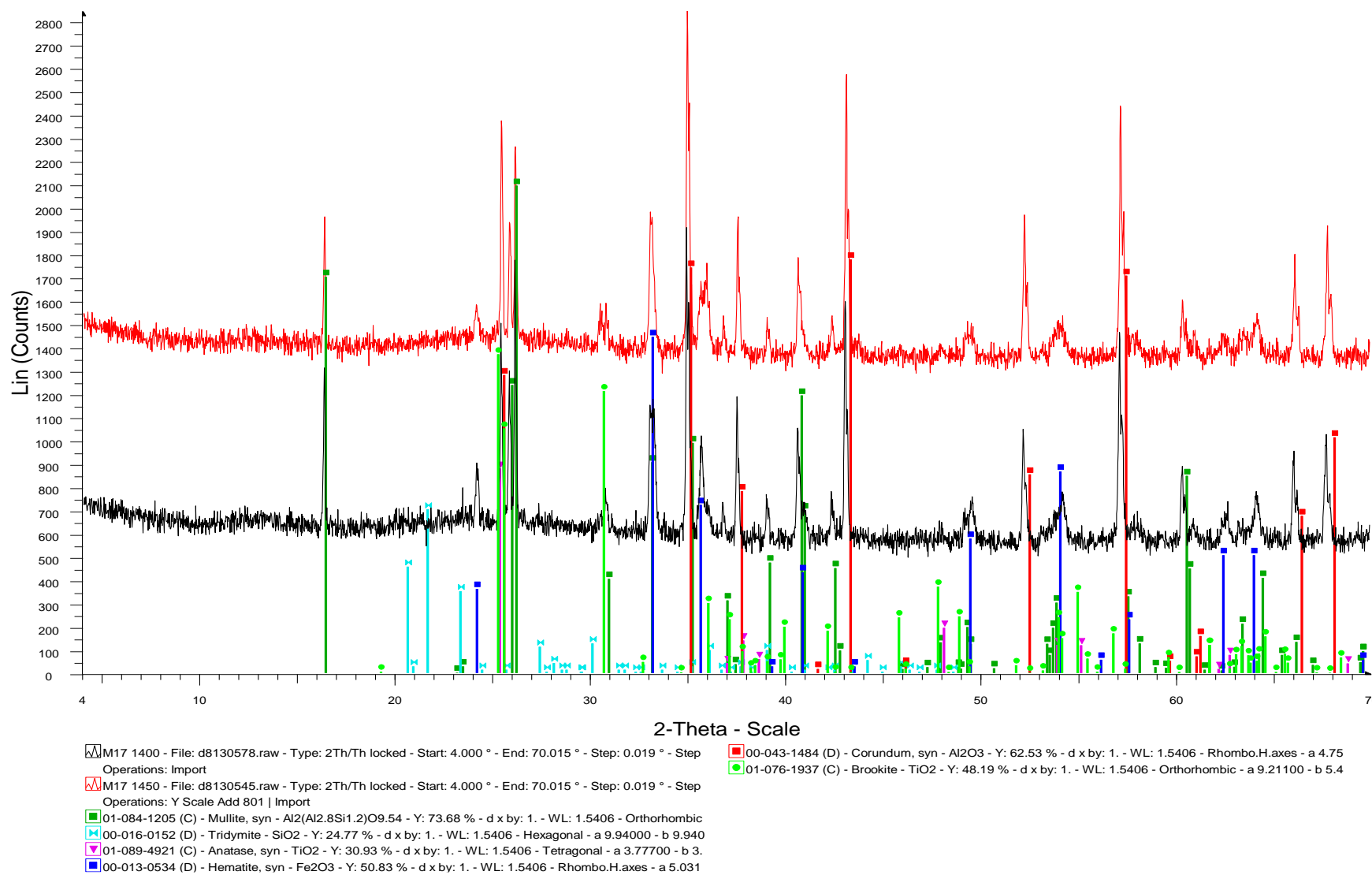
Εικόνα 28: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M13 στους 1400 και 1450 °C, για διάρκεια έψησης 1 ώρας.



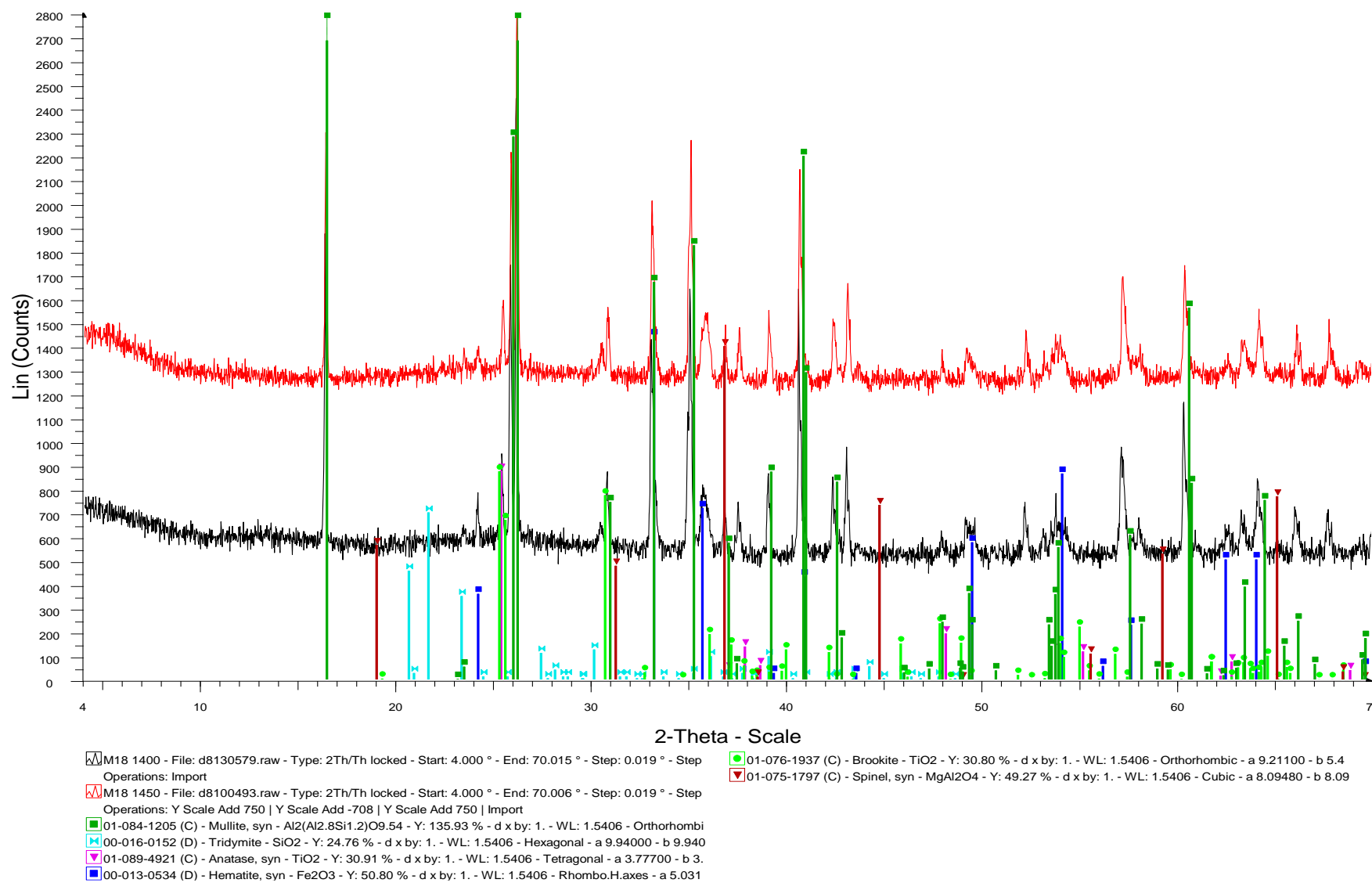
Εικόνα 29: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M14 στους 1400 και 1450 °C, για διάρκεια έψησης 1 ώρας.



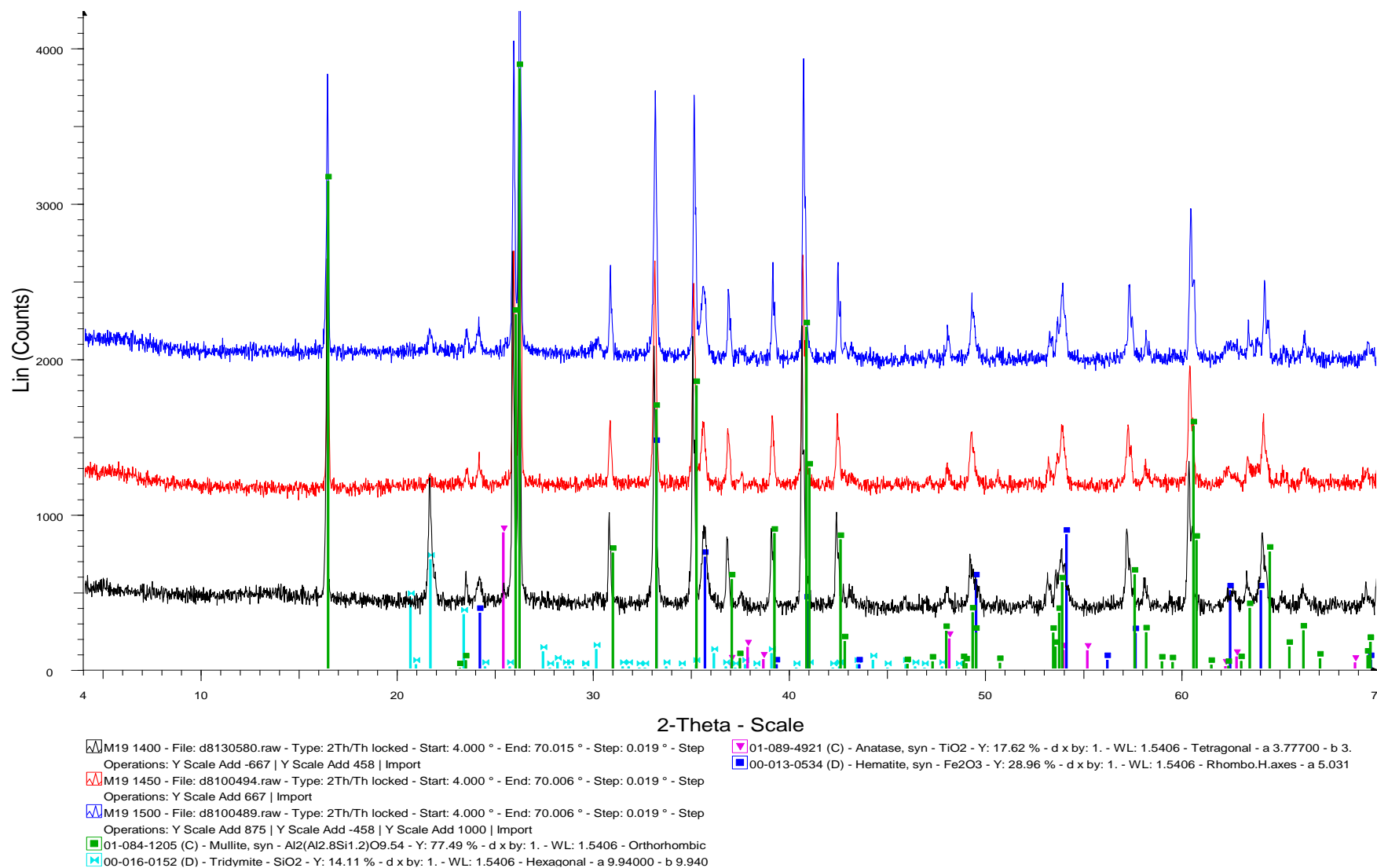
Εικόνα 30: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M15 στους 1400, 1450 και 1500 °C, για διάρκεια έψησης 1 ώρας.



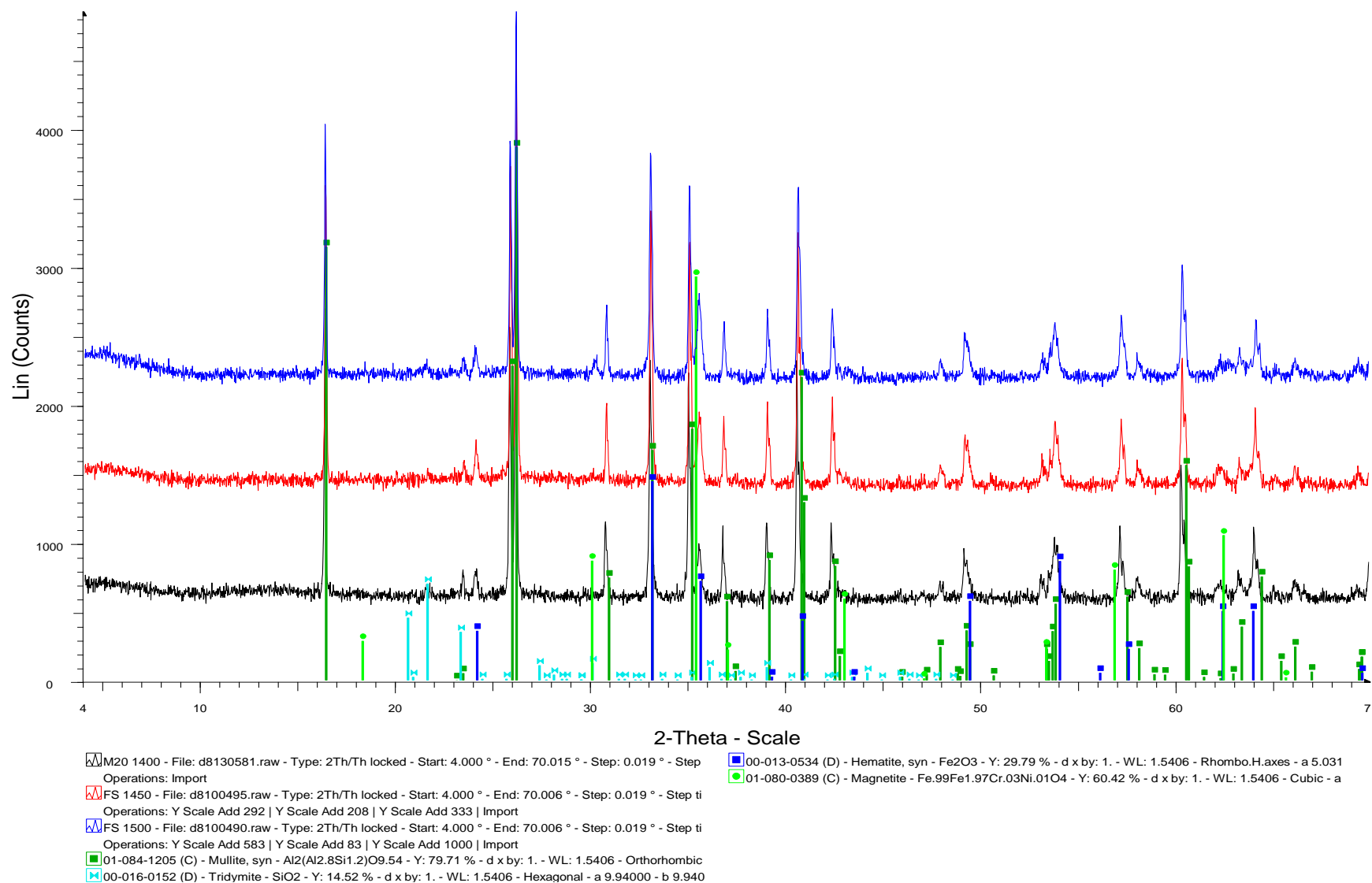
Εικόνα 31: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M17 στους 1400 και 1450, για διάρκεια έψησης 1 ώρας.



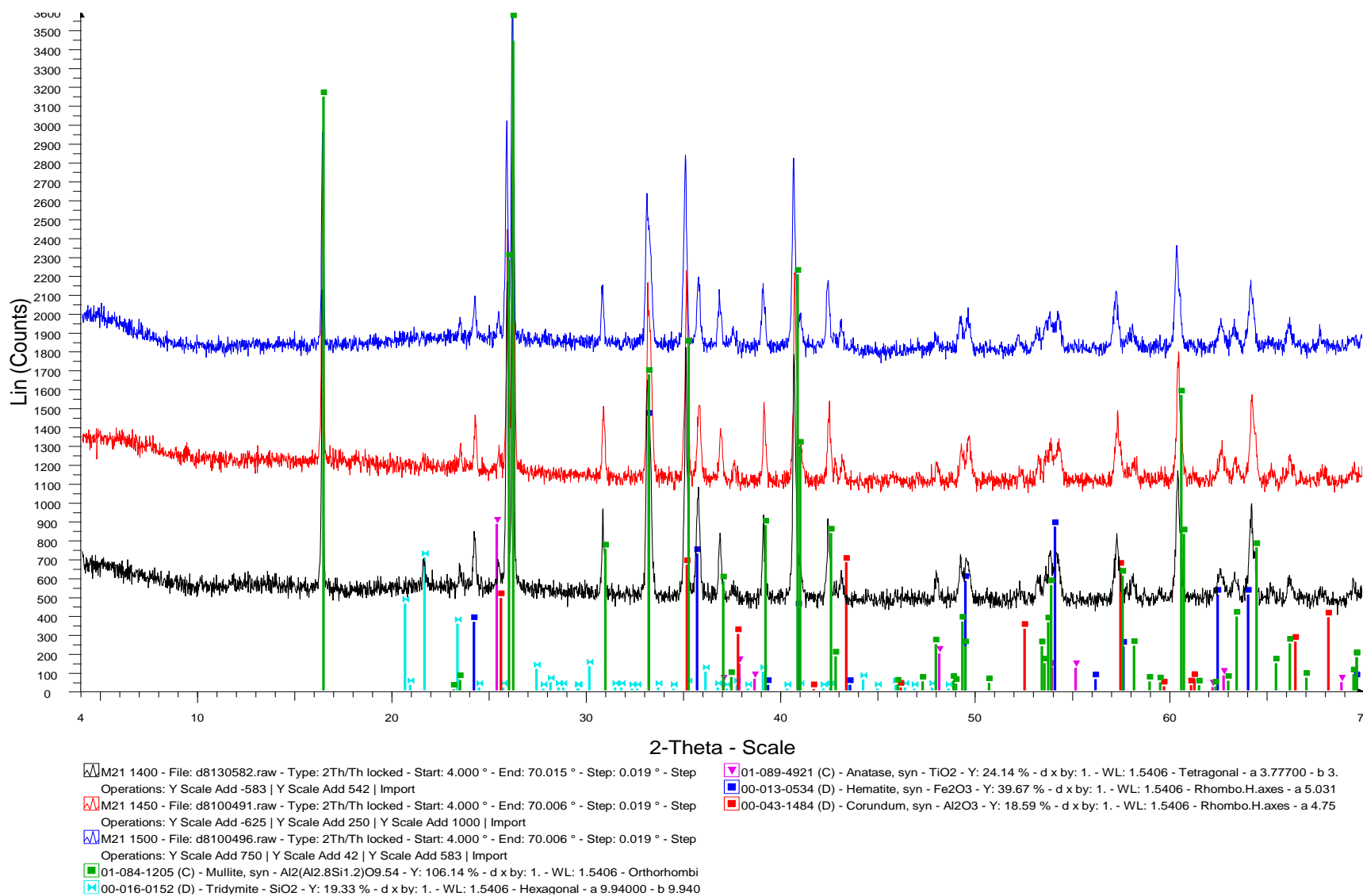
Εικόνα 32: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M18 στους 1400, 1450 °C, για διάρκεια έψησης 1 ώρας.



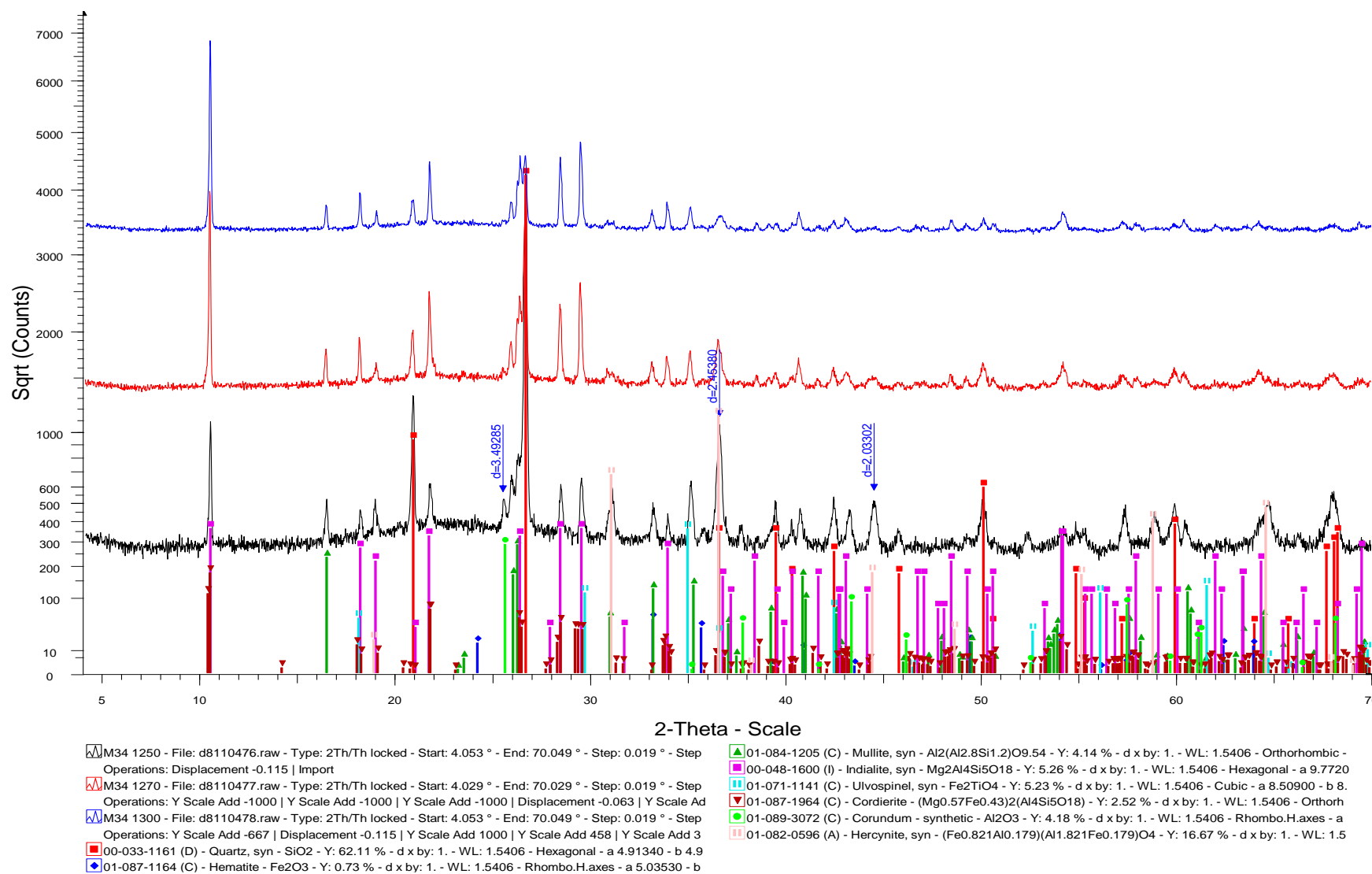
Εικόνα 33: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M19 στους 1400, 1450 και 1500 °C, για διάρκεια έψησης 1 ώρας.



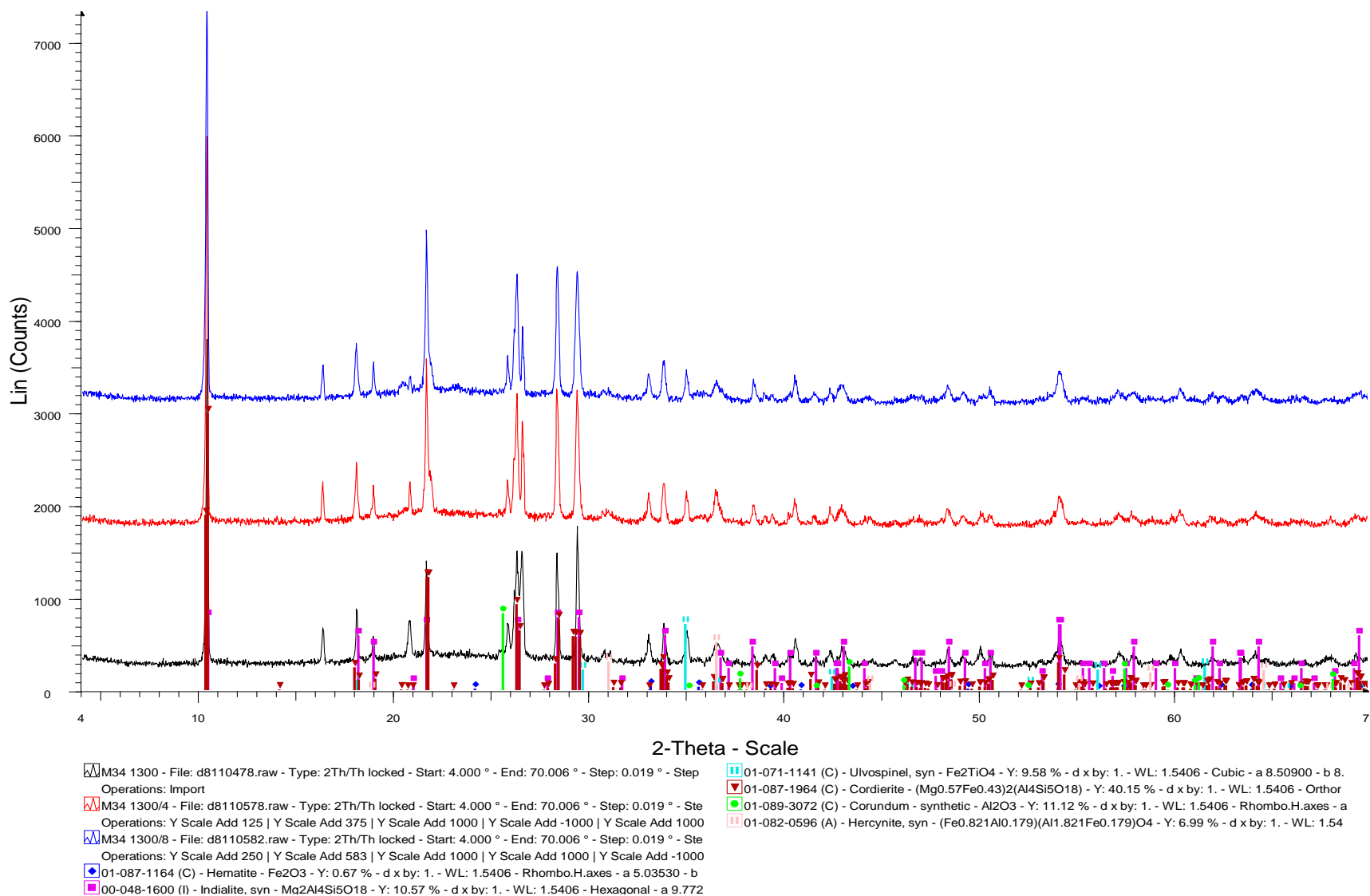
Εικόνα 34: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων $-X$ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M20 στους 1400, 1450 και 1500 °C, για διάρκεια έψησης 1 ώρας.



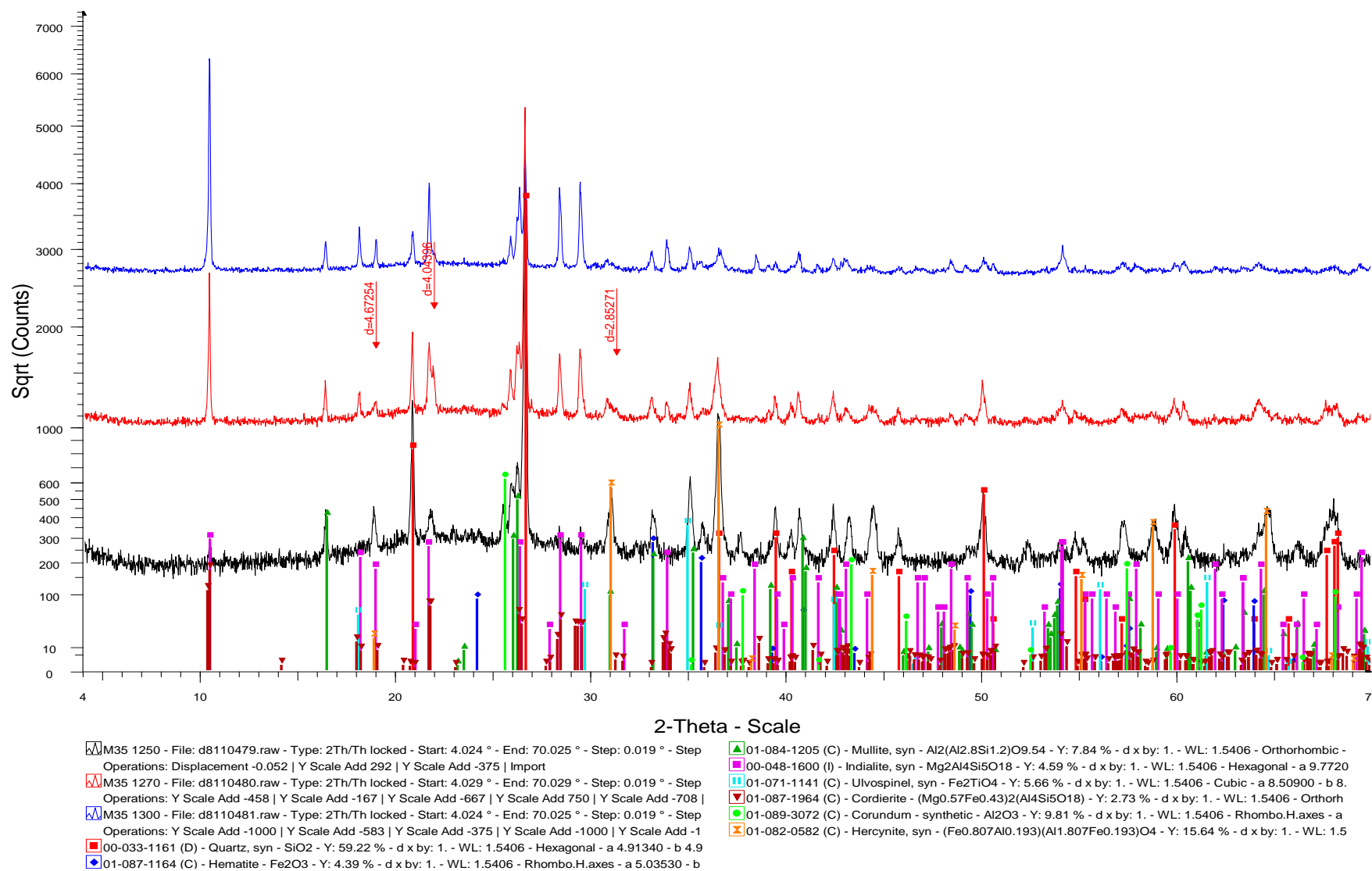
Εικόνα 35: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M21 στους 1400, 1450 και 1500 °C, για διάρκεια έψησης 1 ώρας.



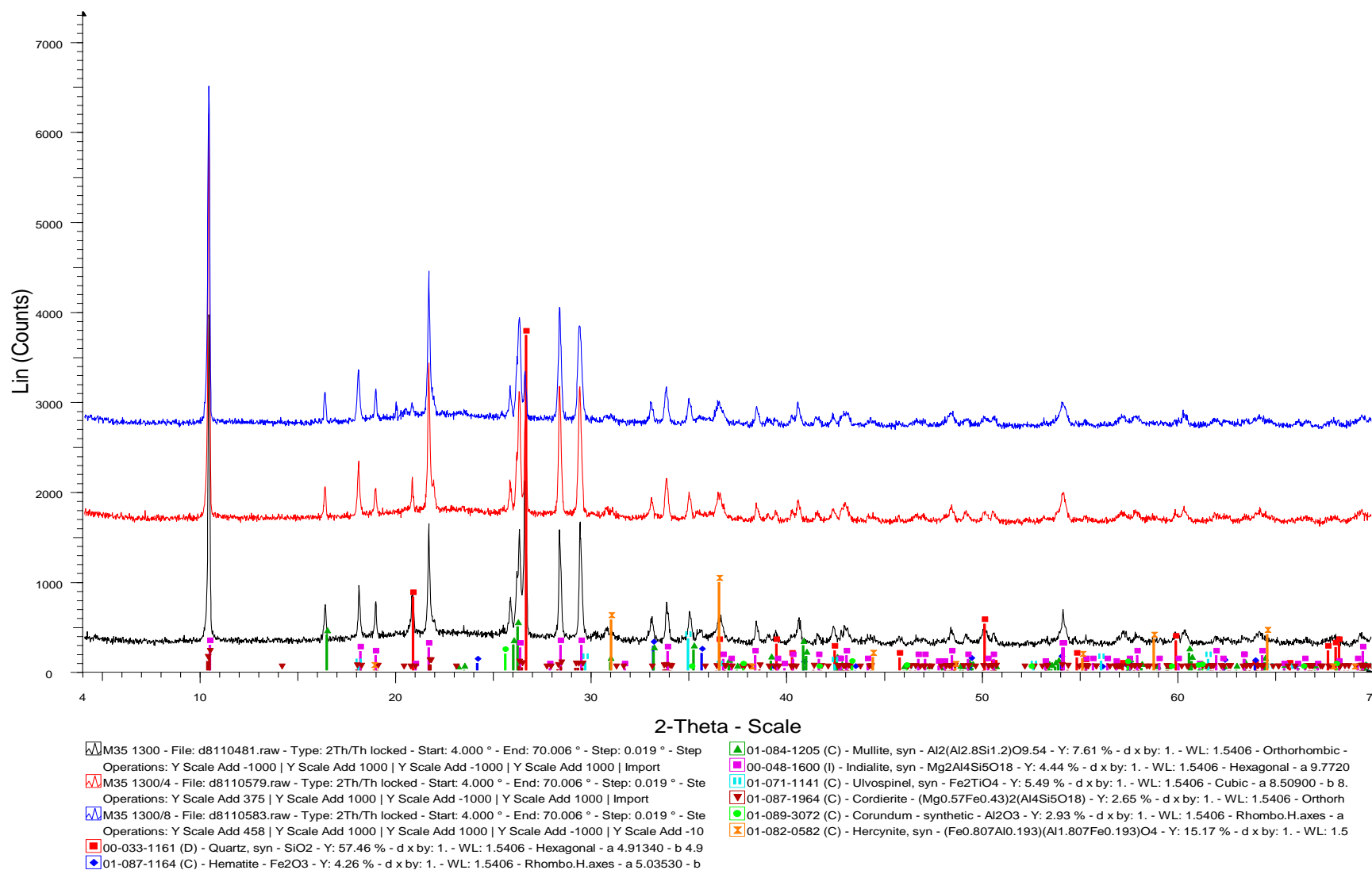
Εικόνα 36: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M34 στους 1250, 1275 και 1300 °C, για διάρκεια έψησης 1 ώρας.



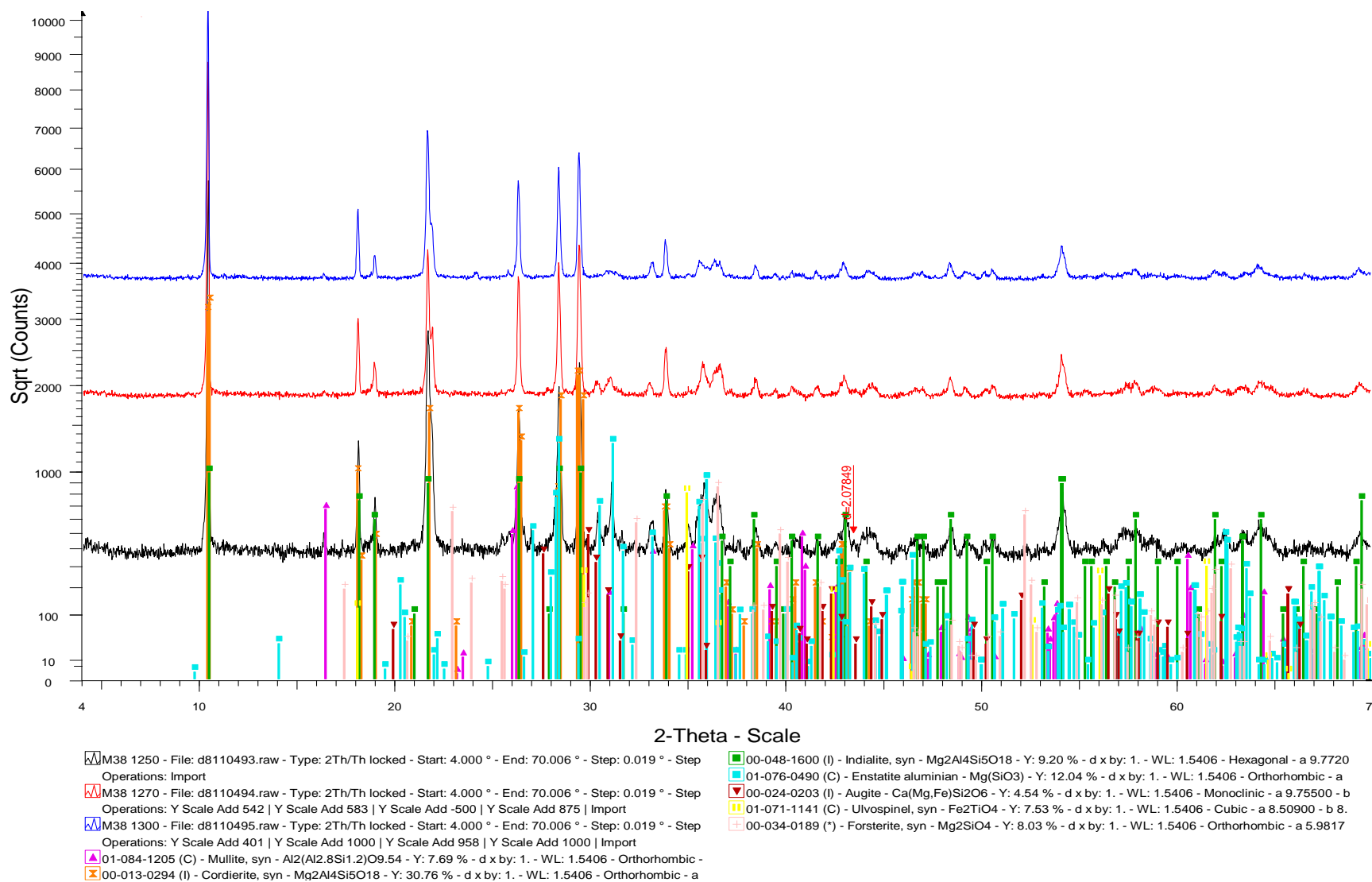
Εικόνα 37: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M34 στους 1300 °C, για διάρκειες έψησης 1, 4 και 8 ωρών.



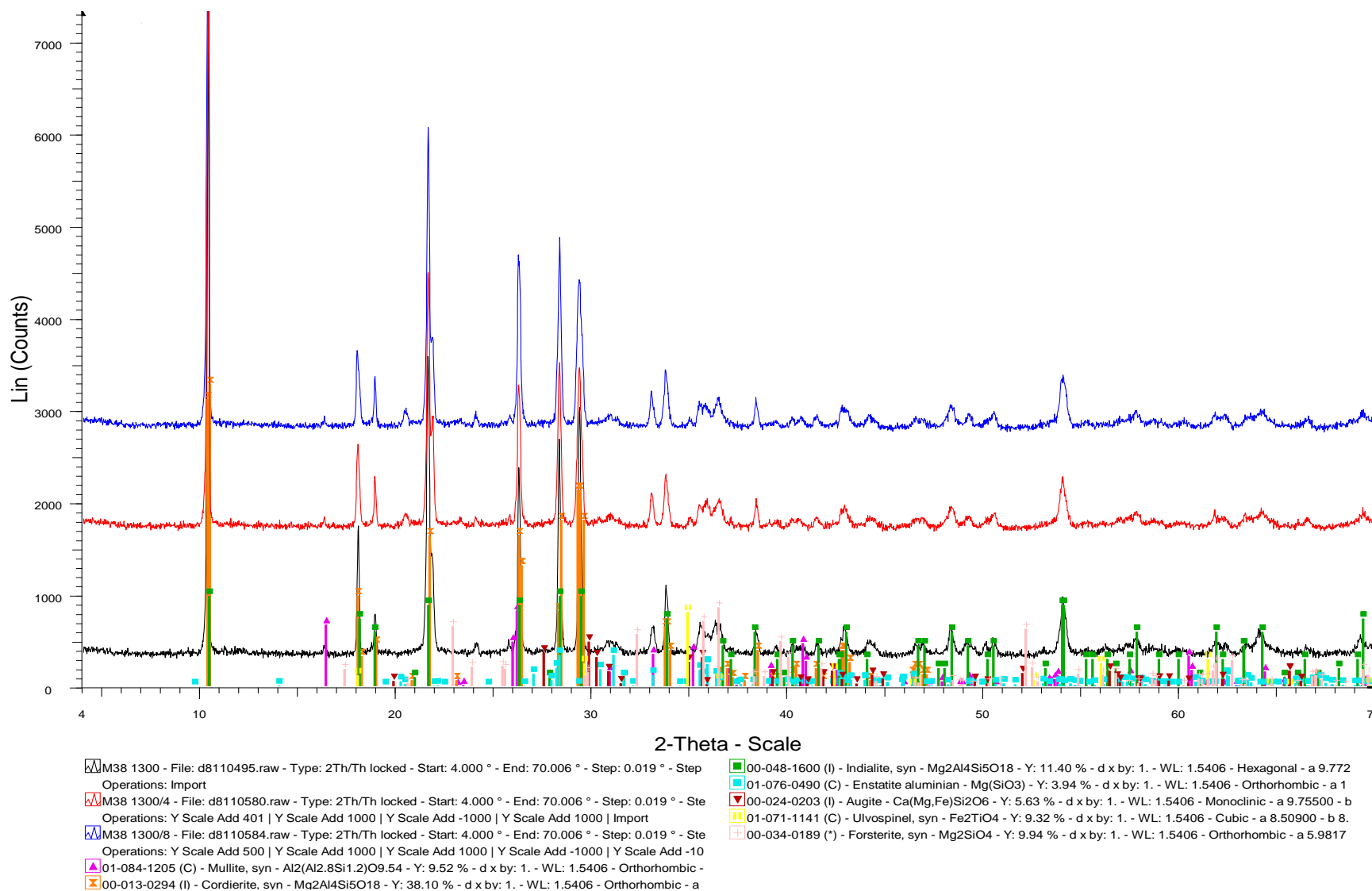
Εικόνα 38: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων $-X$ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M35 στους 1250, 1275 και 1300 °C, για διάρκεια έψησης 1 ώρας.



Εικόνα 39: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M35 στους 1300 °C, για διάρκειες έψησης 1, 4 και 8 ωρών.



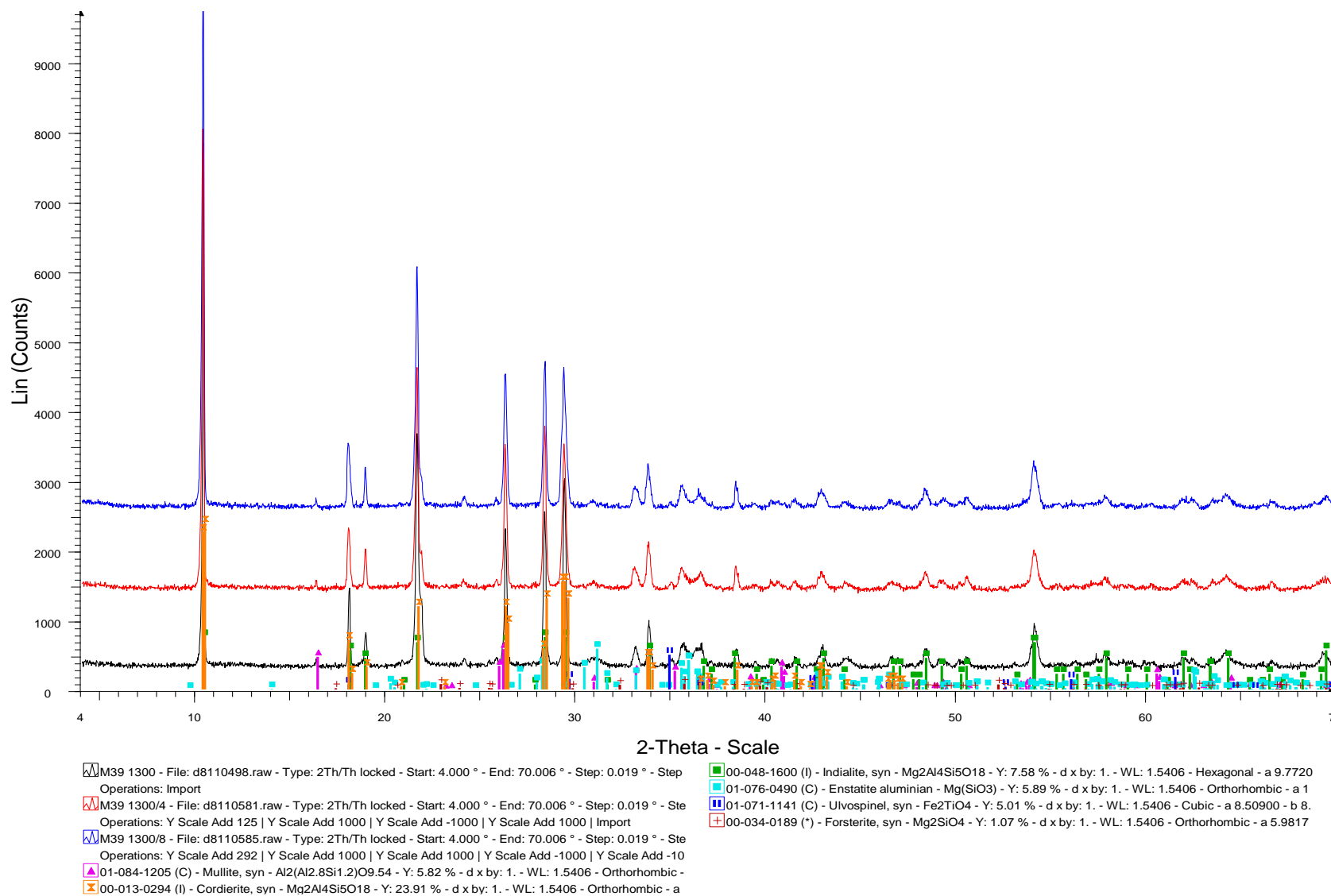
Εικόνα 40: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M38 στους 1250, 1275 και 1300 °C, για διάρκεια έψησης 1 ώρας.



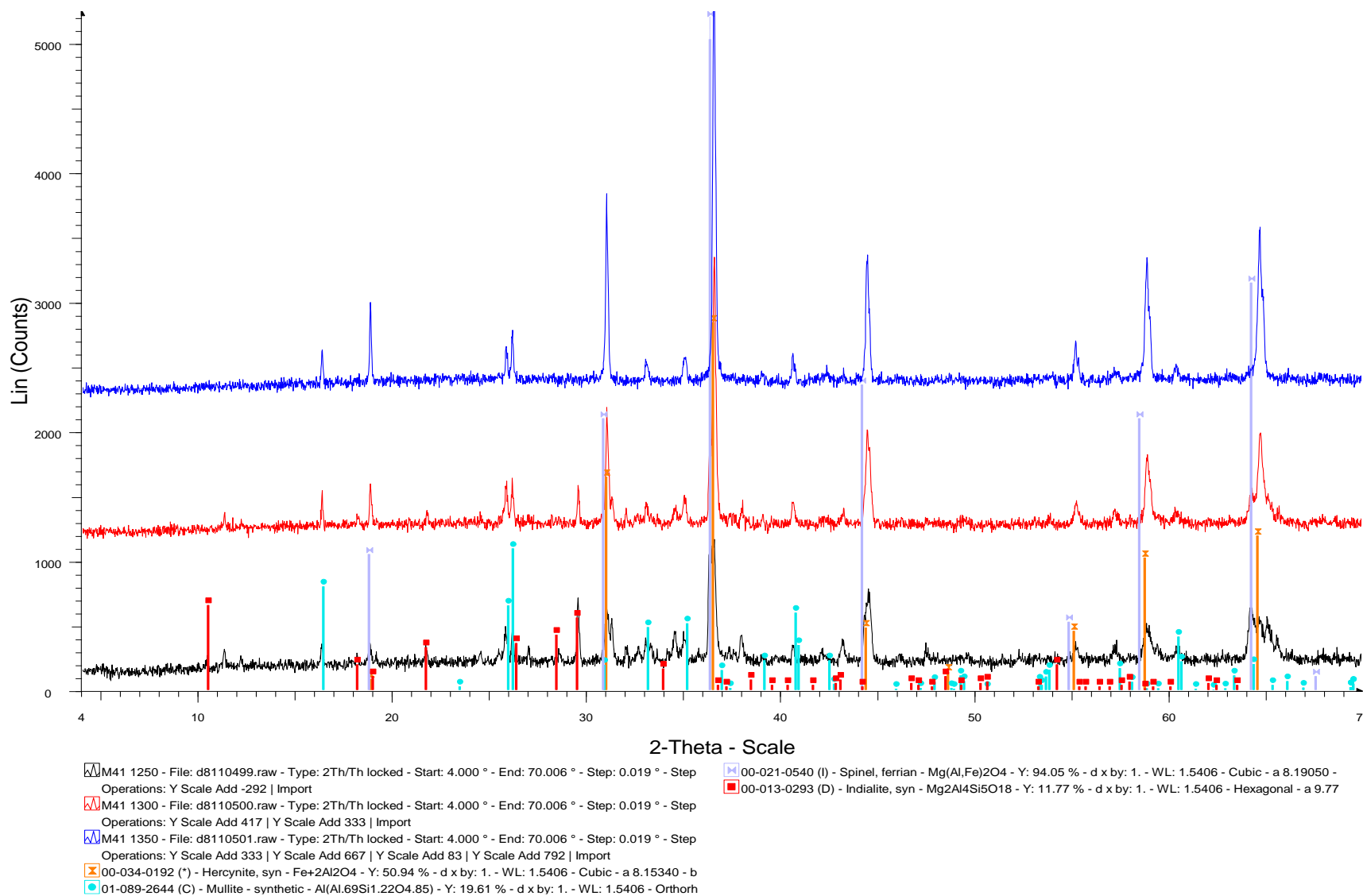
Εικόνα 41: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M38 στους 1300 °C, για διάρκειες έψησης 1, 4 και 8 ωρών.



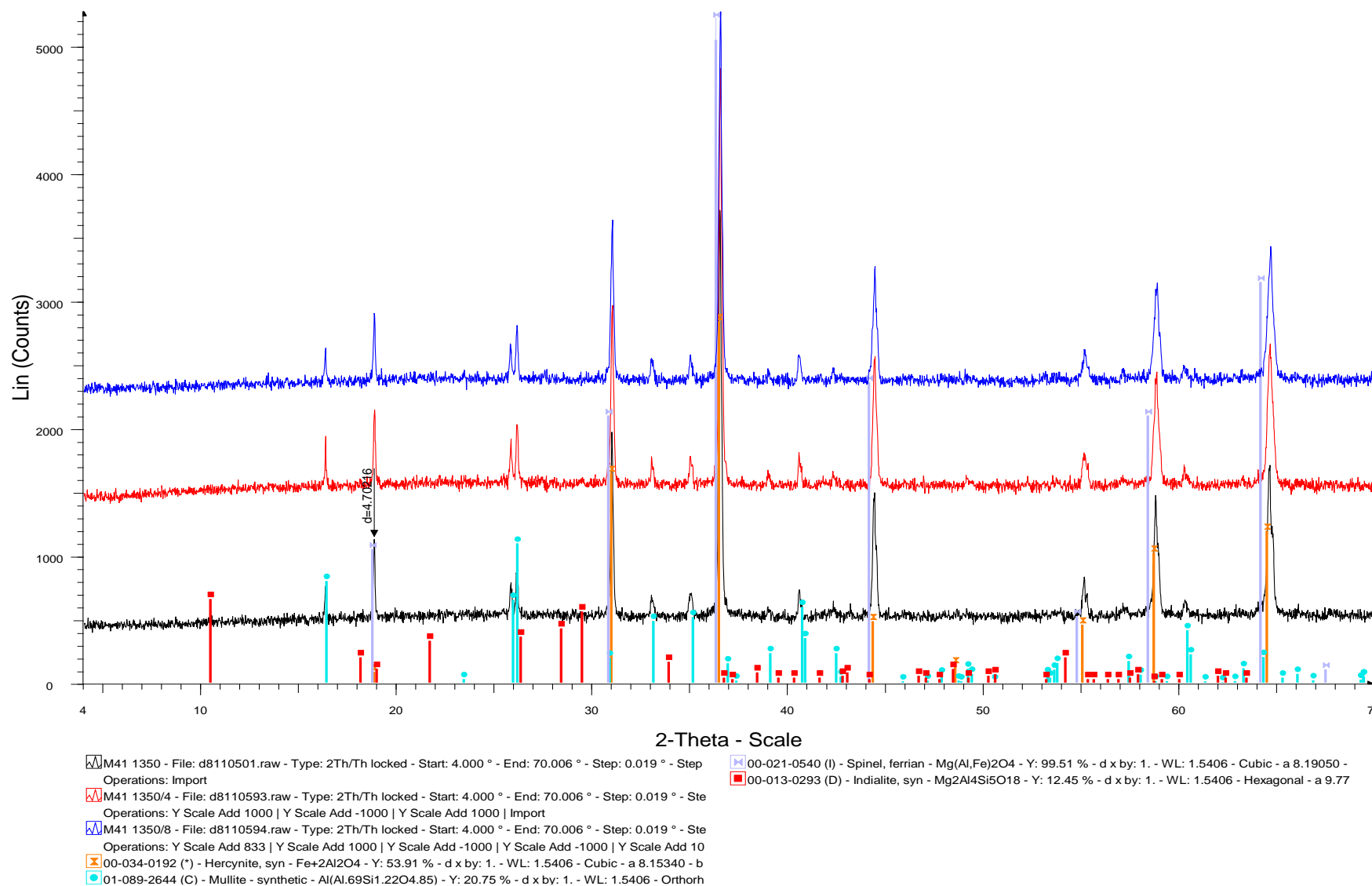
Εικόνα 42: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M39 στους 1250, 1275 και 1300 °C, για διάρκεια έψησης 1 ώρας.



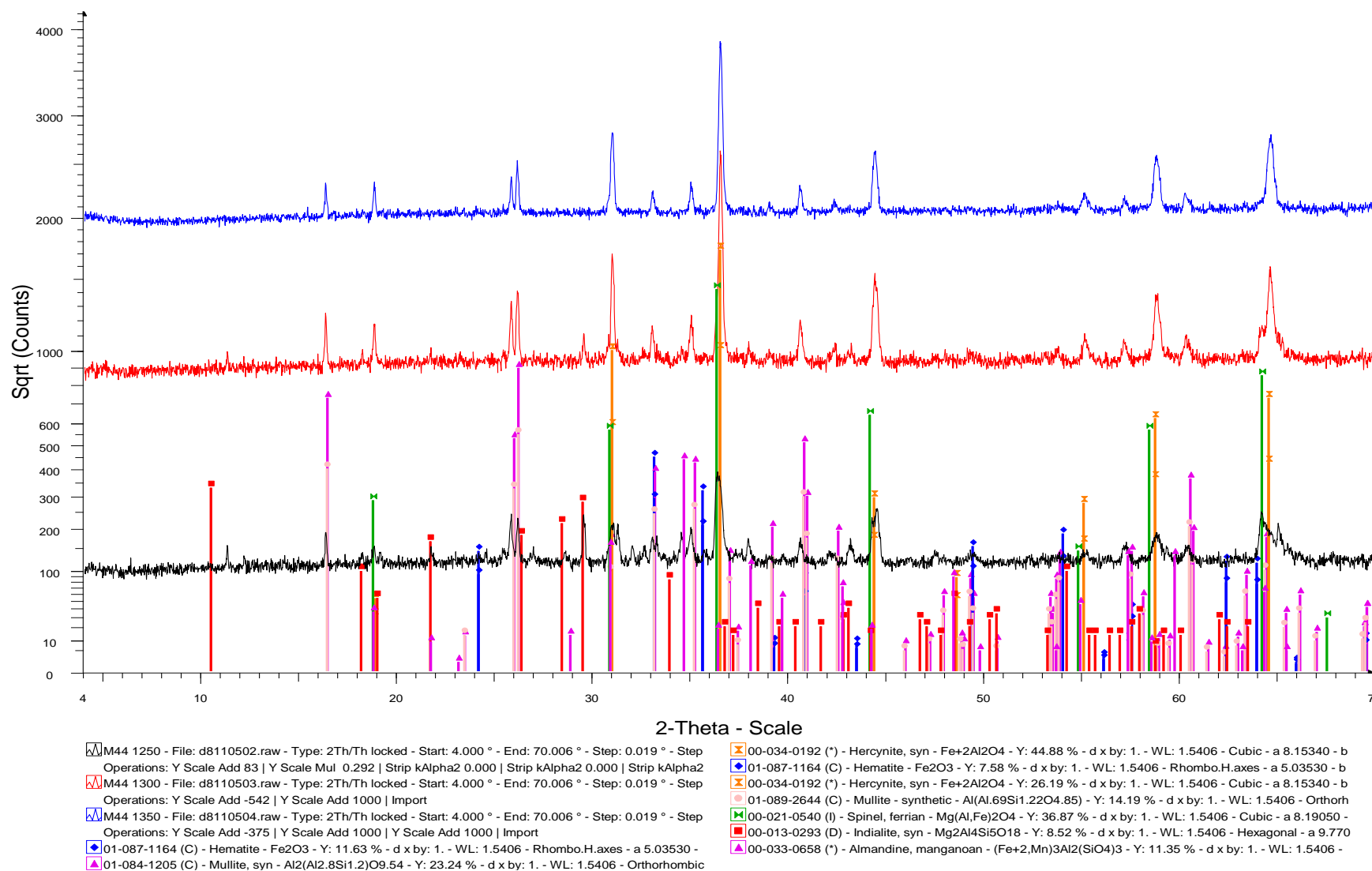
Εικόνα 43: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M39 στους 1300 °C, για διάρκειες έψησης 1, 4 και 8 ωρών.



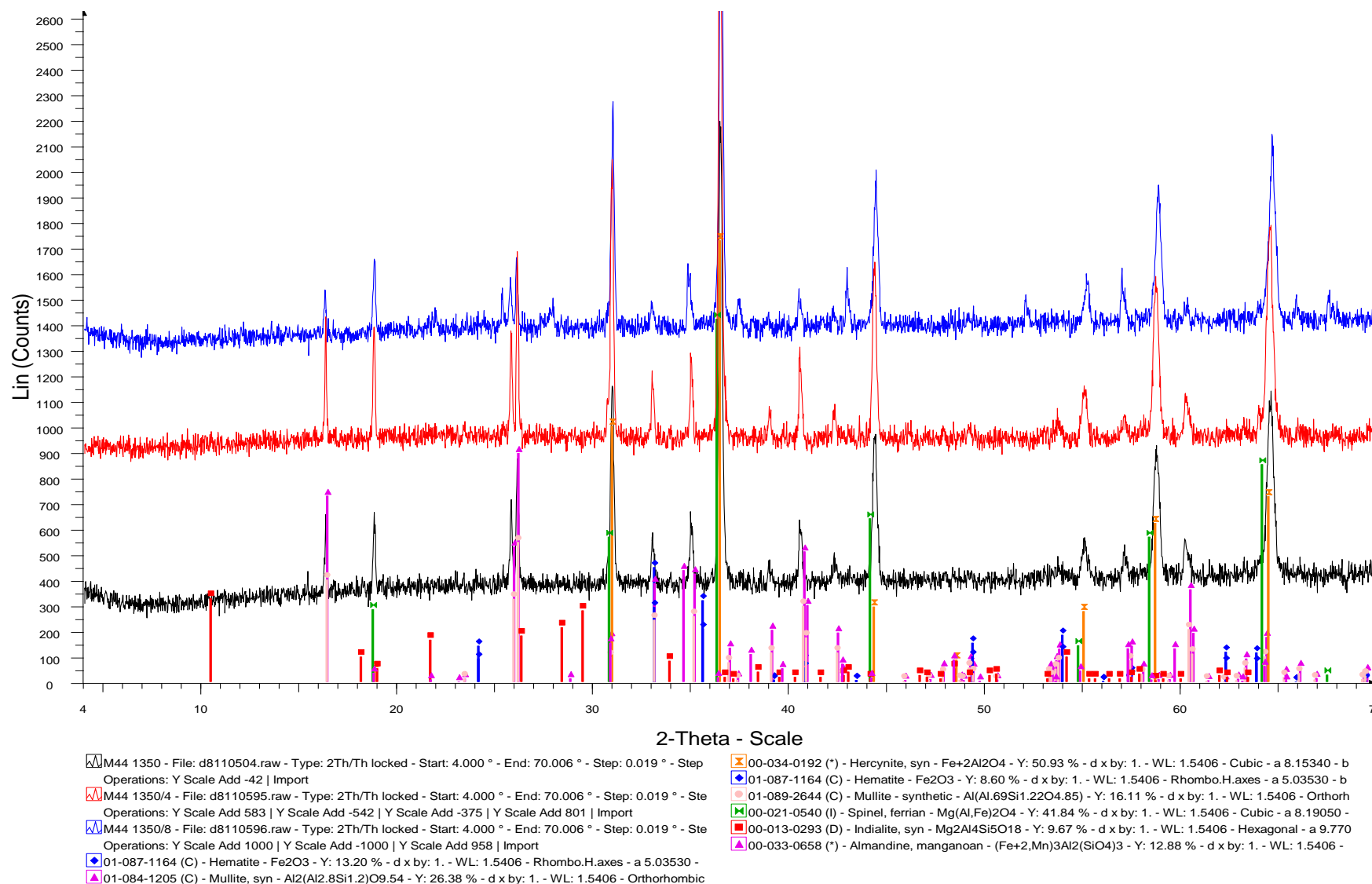
Εικόνα 44: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M41 στους 1250, 1300 και 1350 °C, για διάρκεια έψησης 1 ώρας.



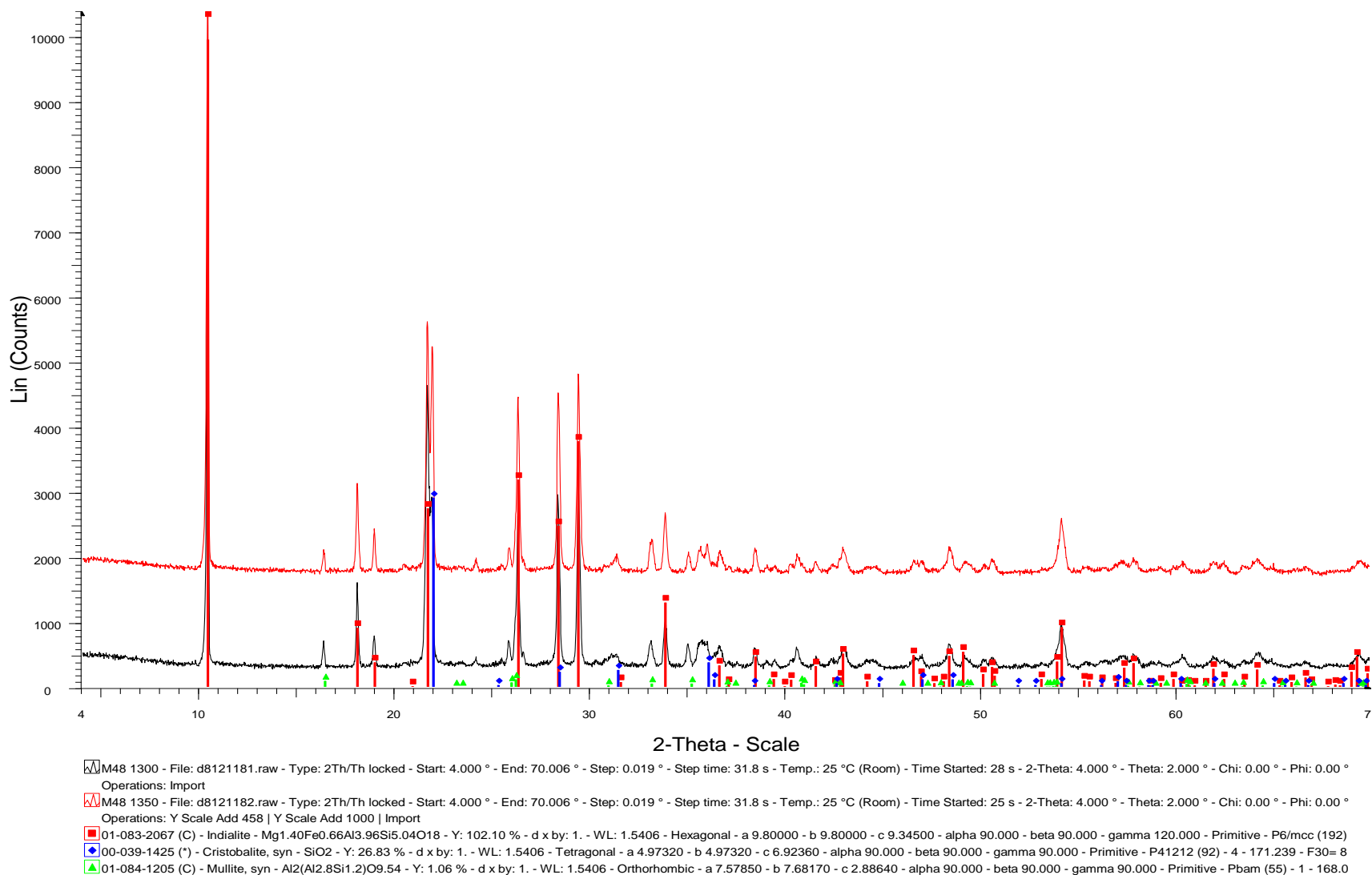
Εικόνα 45: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M41 στους 1350 °C, για διάρκειες έψησης 1, 4 και 8 ωρών.



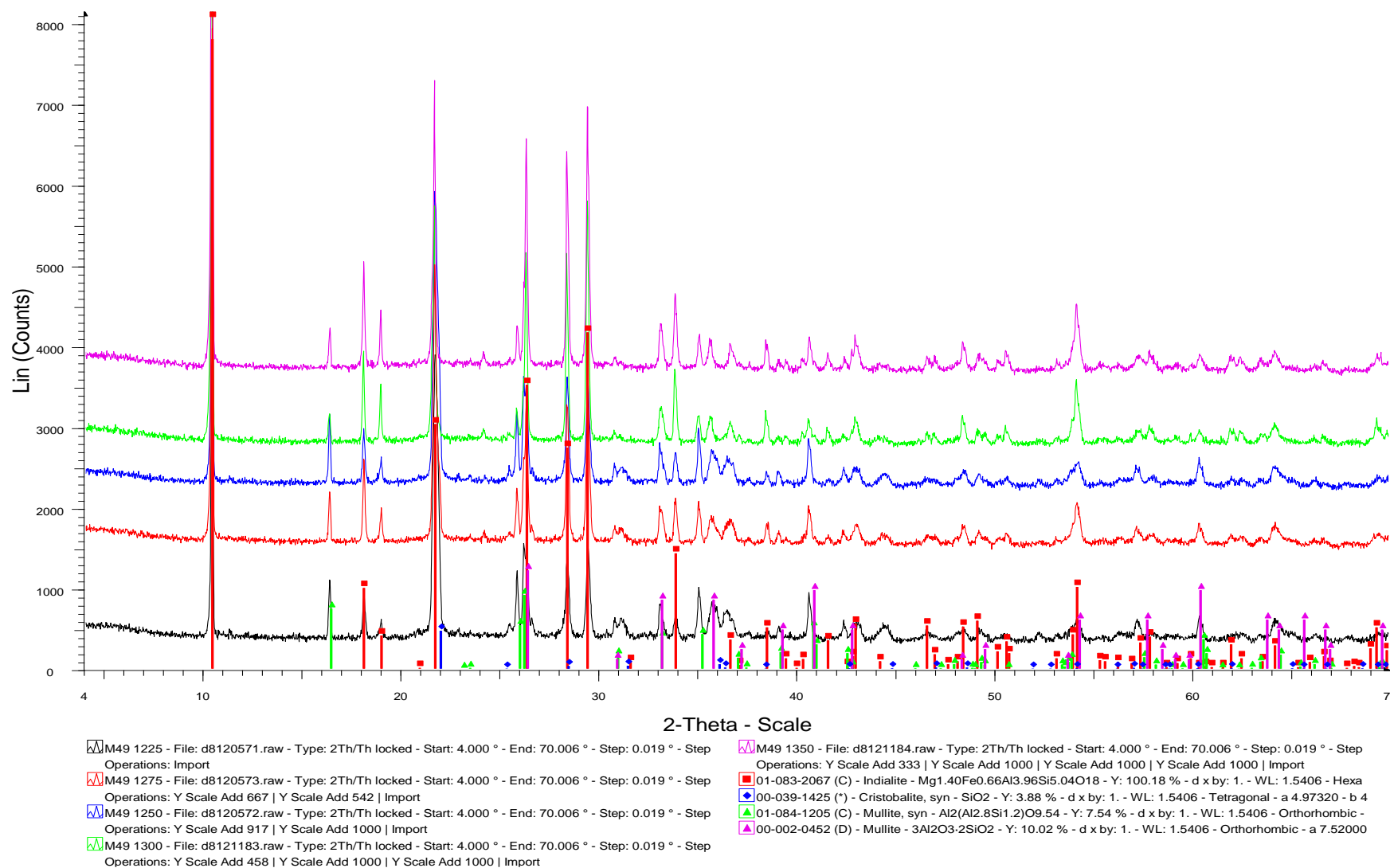
Εικόνα 46: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M44 στους 1250, 1300 και 1350 °C, για διάρκεια έψησης 1 ώρας.



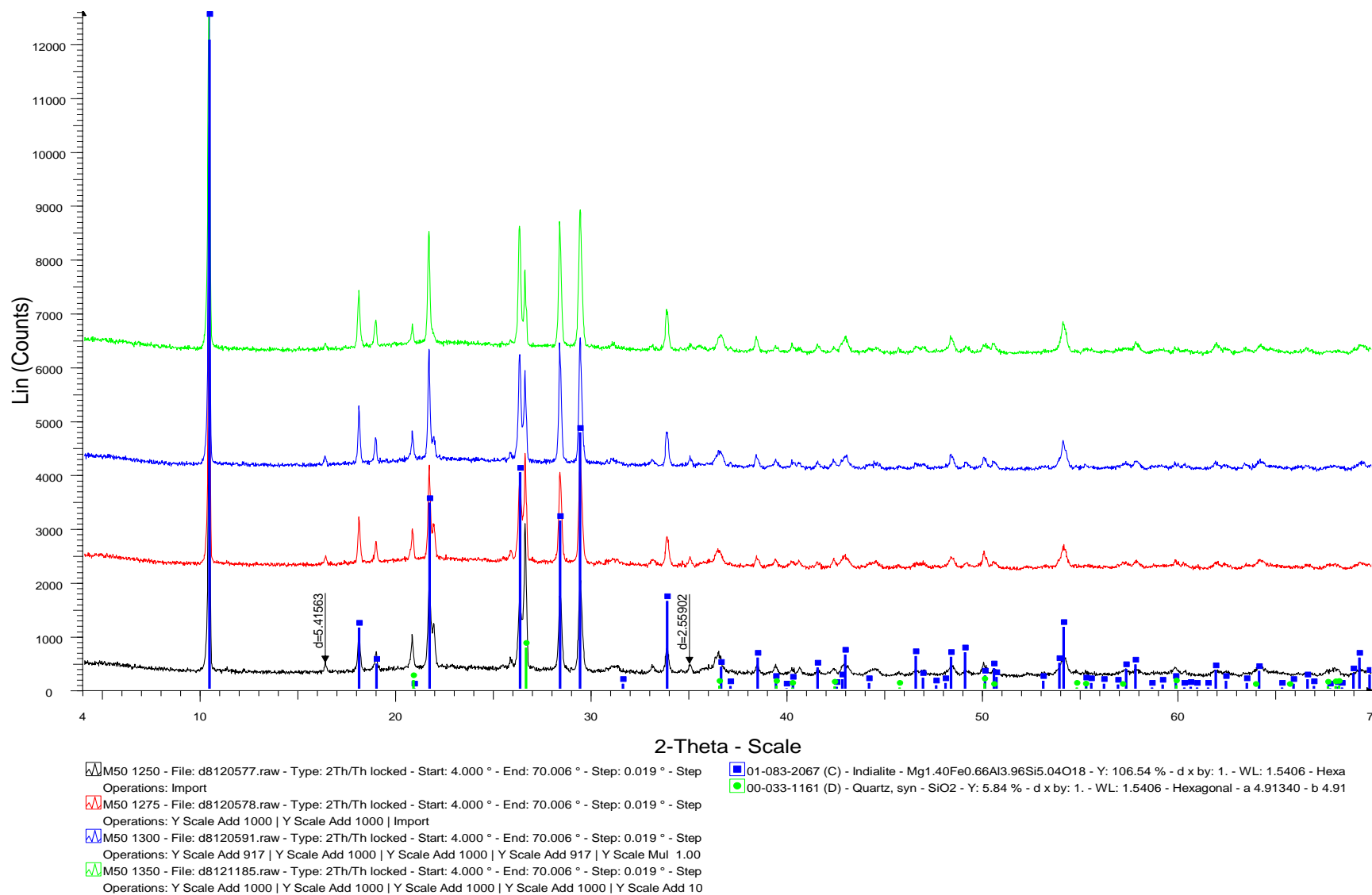
Εικόνα 47: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M44 στους 1350 °C, για διάρκειες έψησης 1, 4 και 8 ωρών.



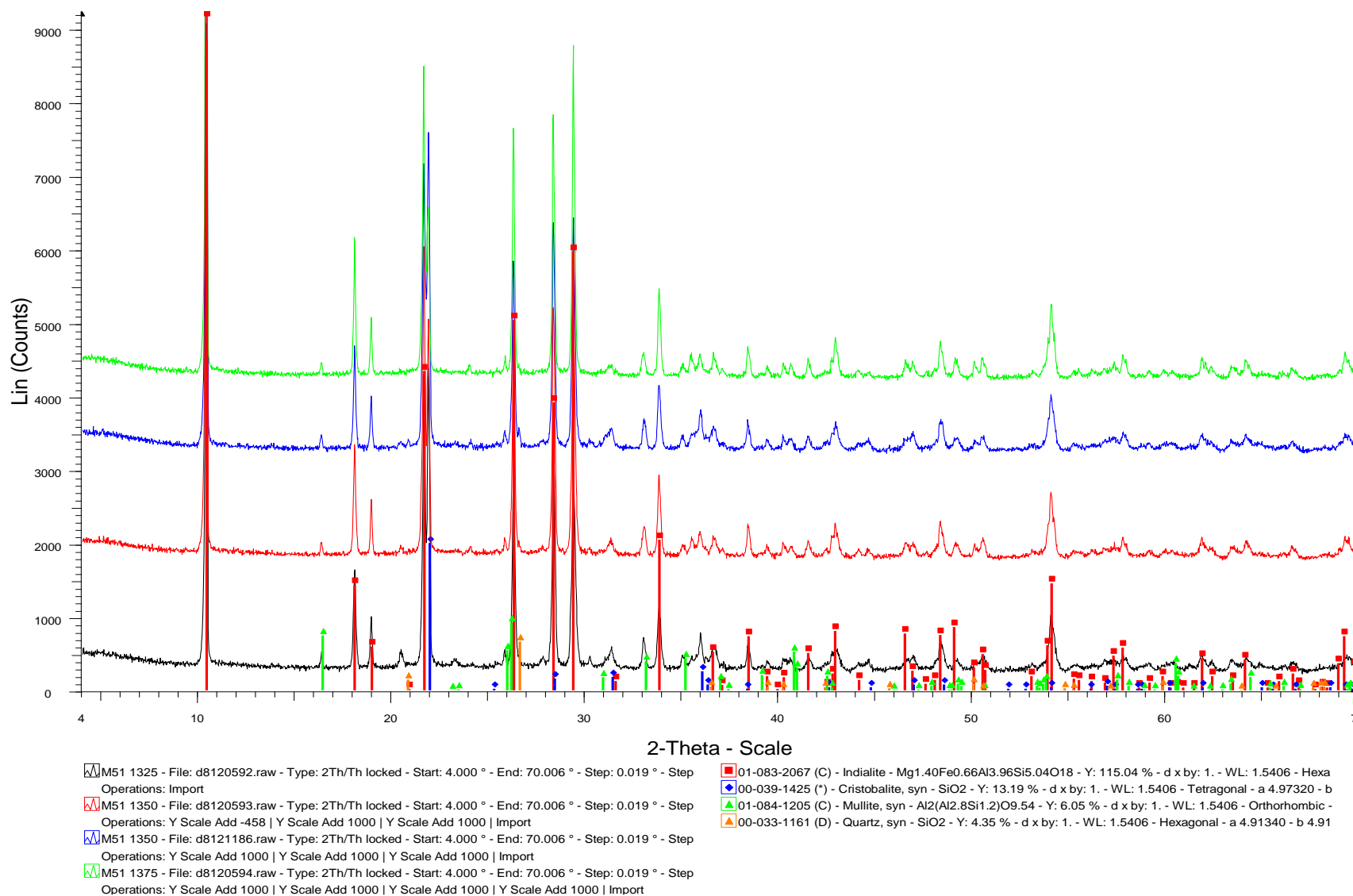
Εικόνα 48: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων $-X$ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M48 στους 1300 και 1350 °C, για διάρκεια έψησης 2 ωρών.



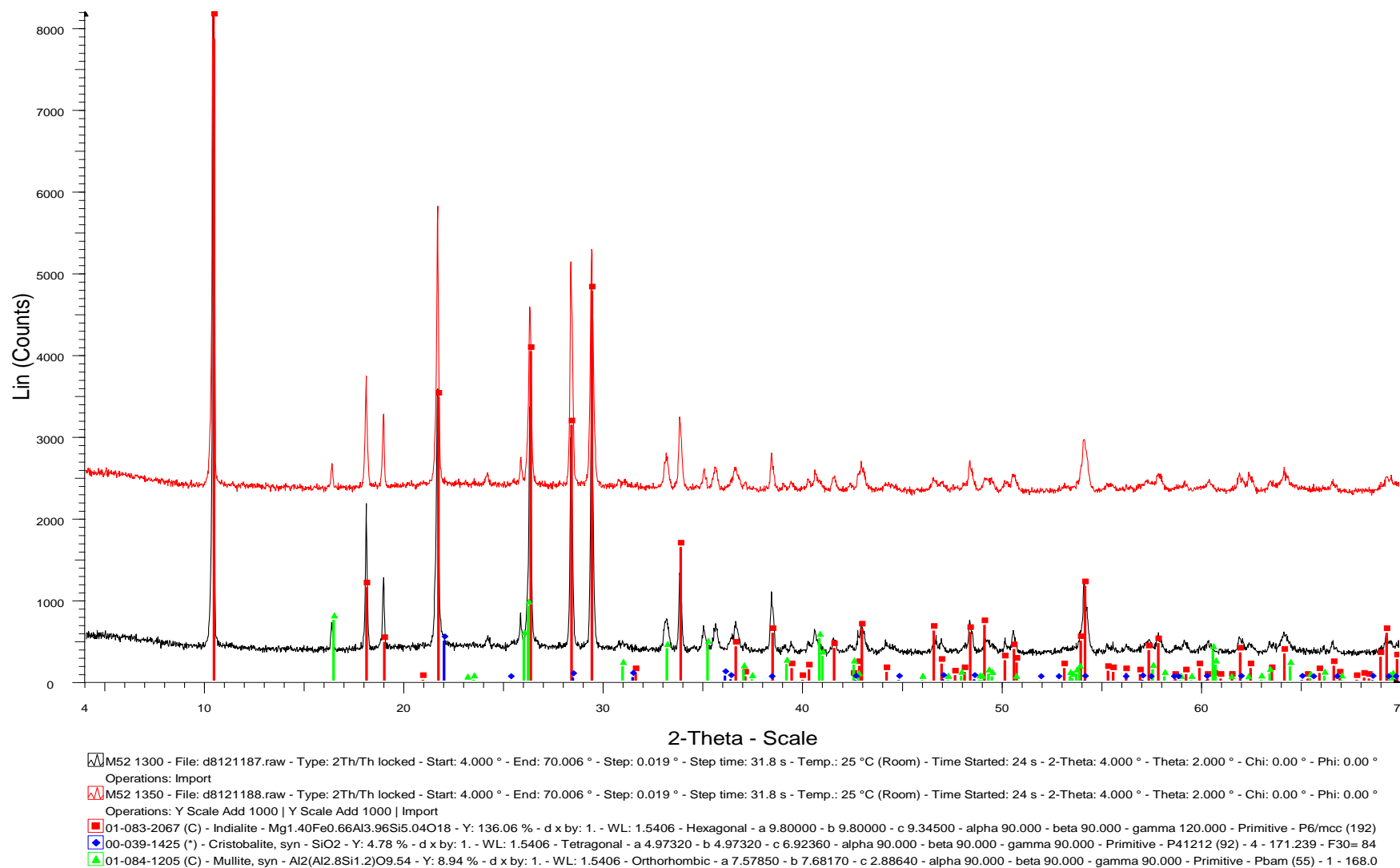
Εικόνα 49: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων $-X$ των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M49 στους 1225 (8 ώρες), 1250 (4 ώρες), 1275 (2 ώρες), 1300 (2 ώρες) και 1350 °C (2 ώρες).



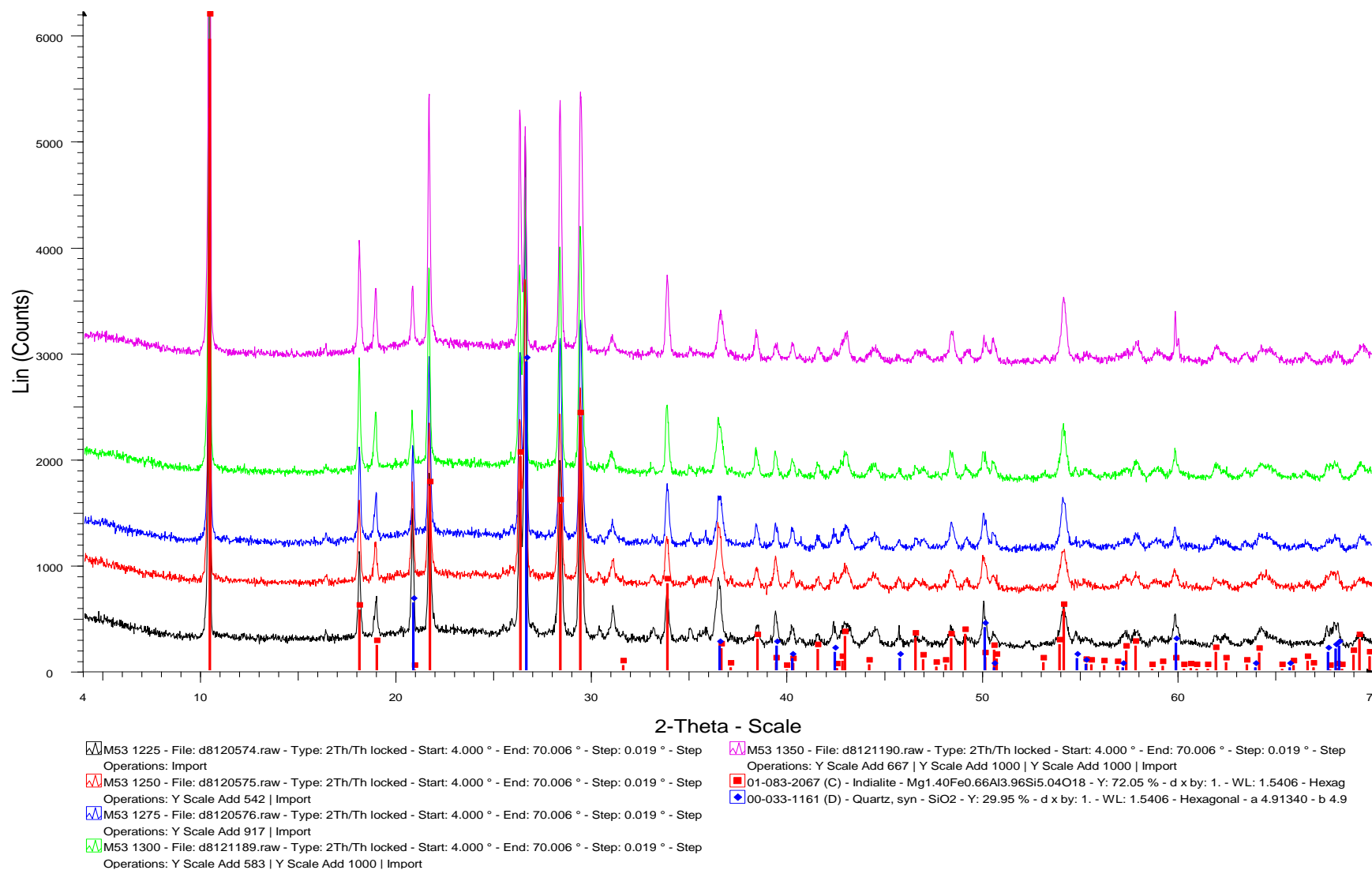
Εικόνα 50: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M50 στους 1250 (8 ώρες), 1275 (4 ώρες), 1300 (2 ώρες) και 1350°C (2 ώρες).



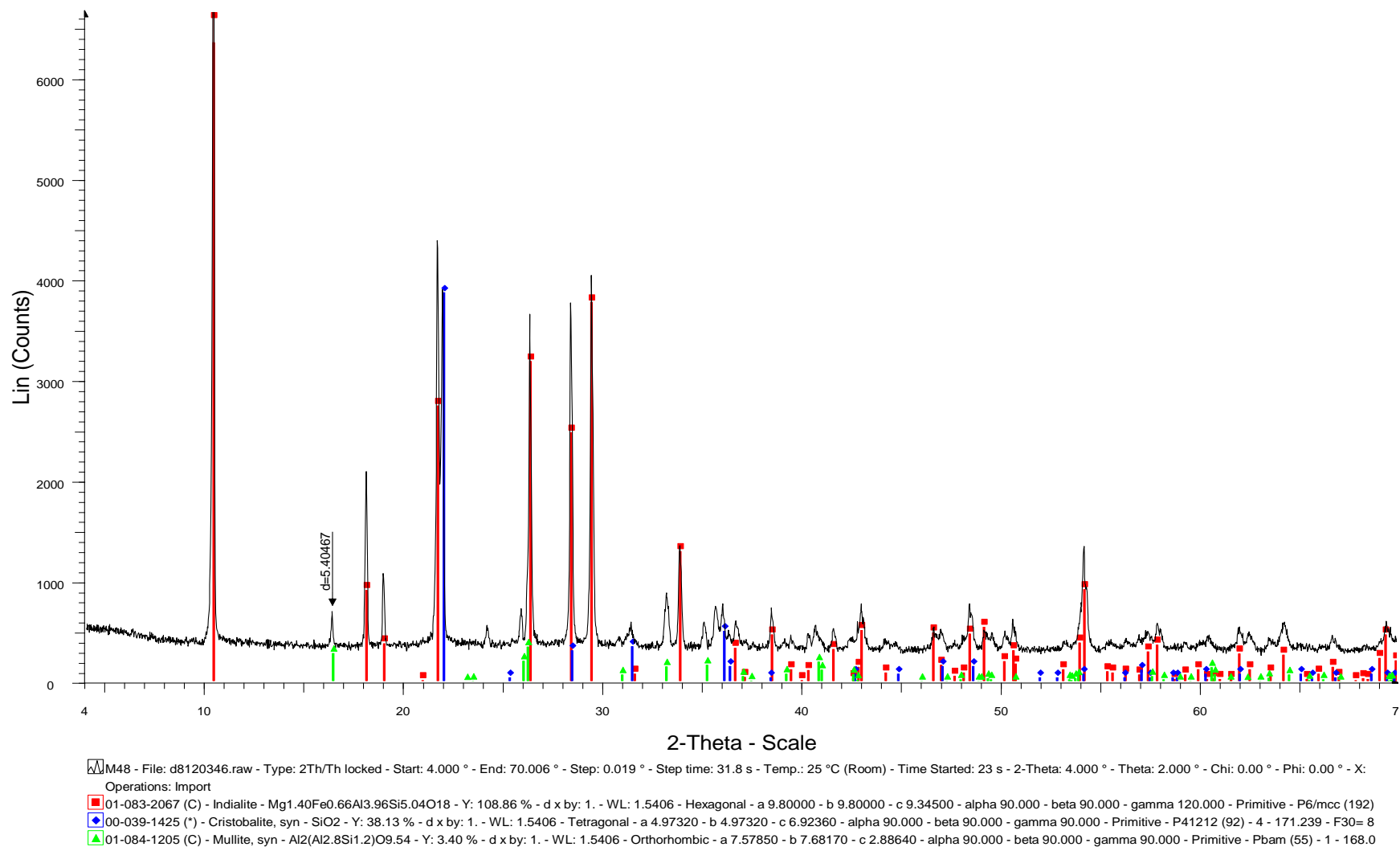
Εικόνα 51: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M51 στους 1325 (8 ώρες), 1350 (4 ώρες), 1350 (2 ώρες) και 1375 °C (2 ώρες).



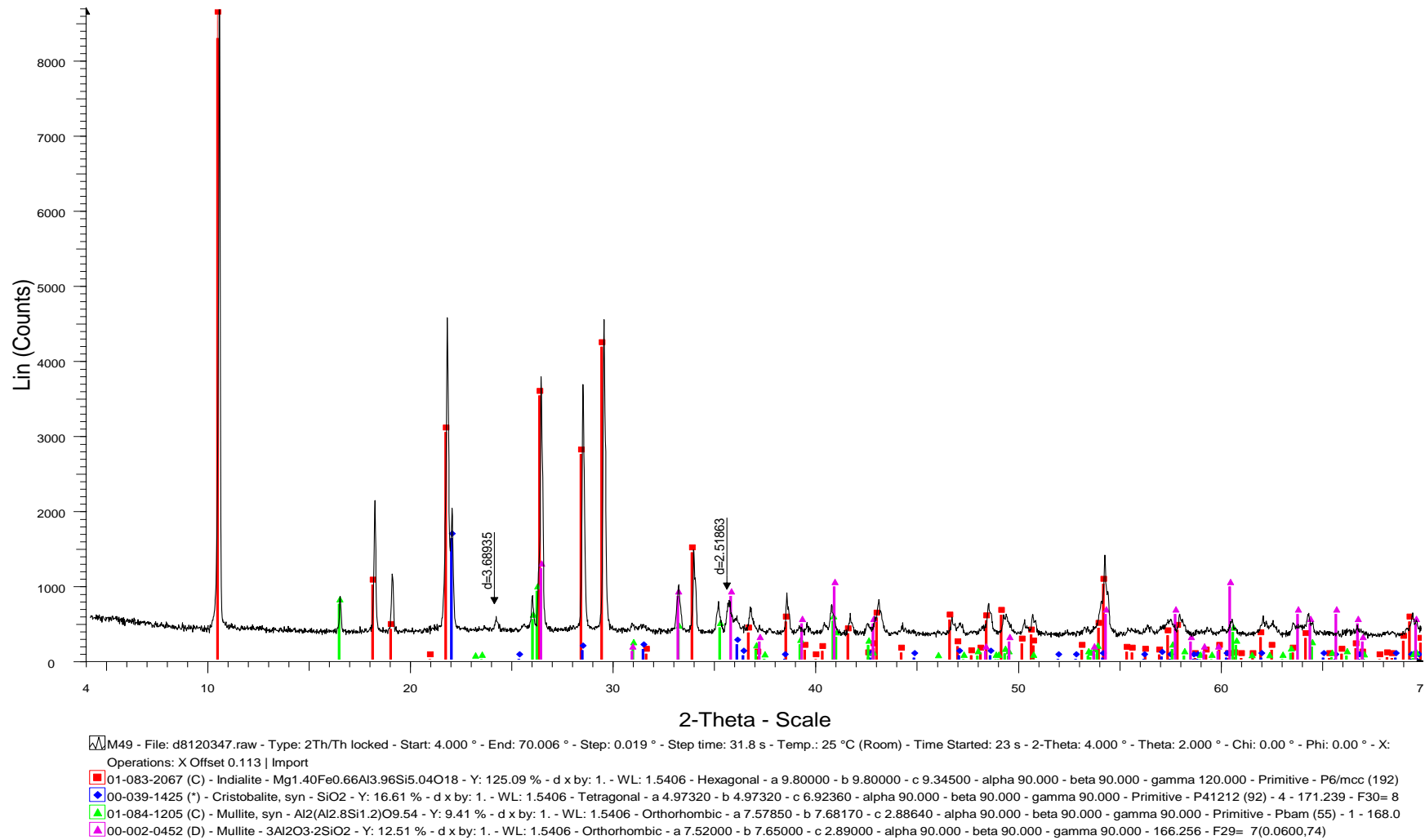
Εικόνα 52: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M52 στους 1300 (2 ώρες) και 1350 °C (2 ώρες).



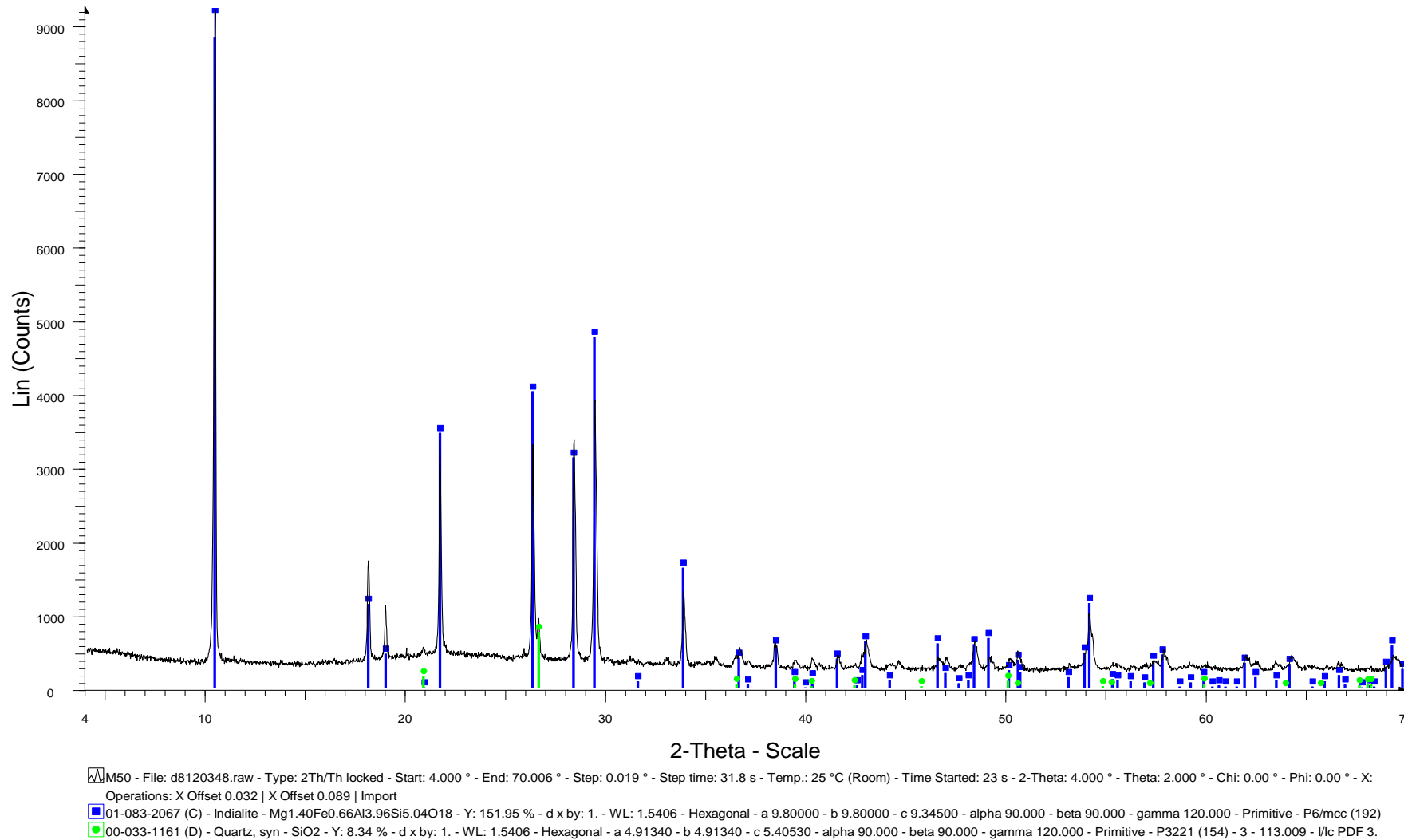
Εικόνα 53: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M53 στους 1225 (8 ώρες), 1250 (4 ώρες), 1275 (2 ώρες), 1300 (2 ώρες) και 1350 °C (2 ώρες).



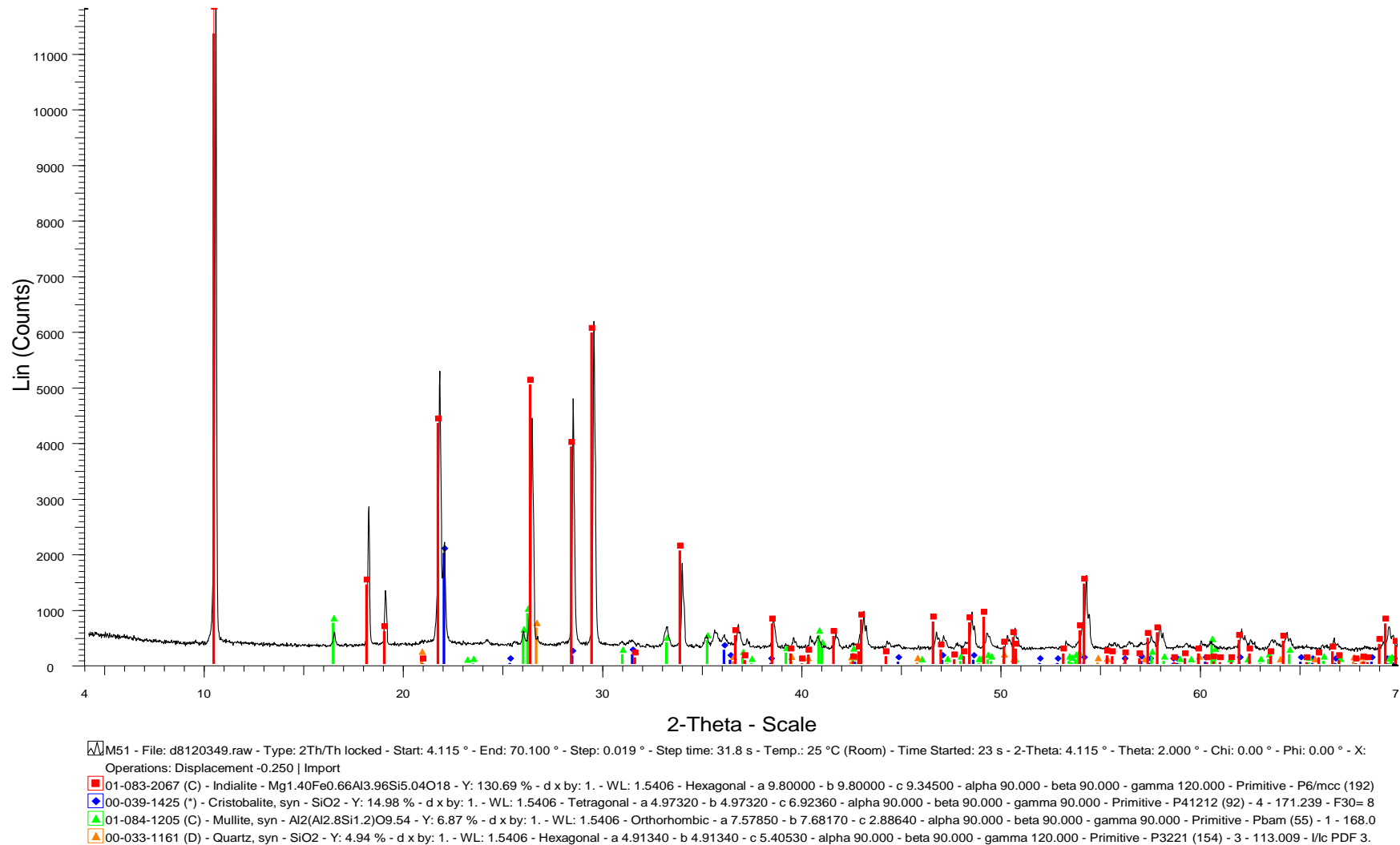
Εικόνα 54: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων $-X$ της κεραμικής μάζας M48 που προέκυψε, μετά την θραύση, λειοτρίβηση και επανέψηση κορδιερίτικης μάζας στους 1350 για 1 ώρα



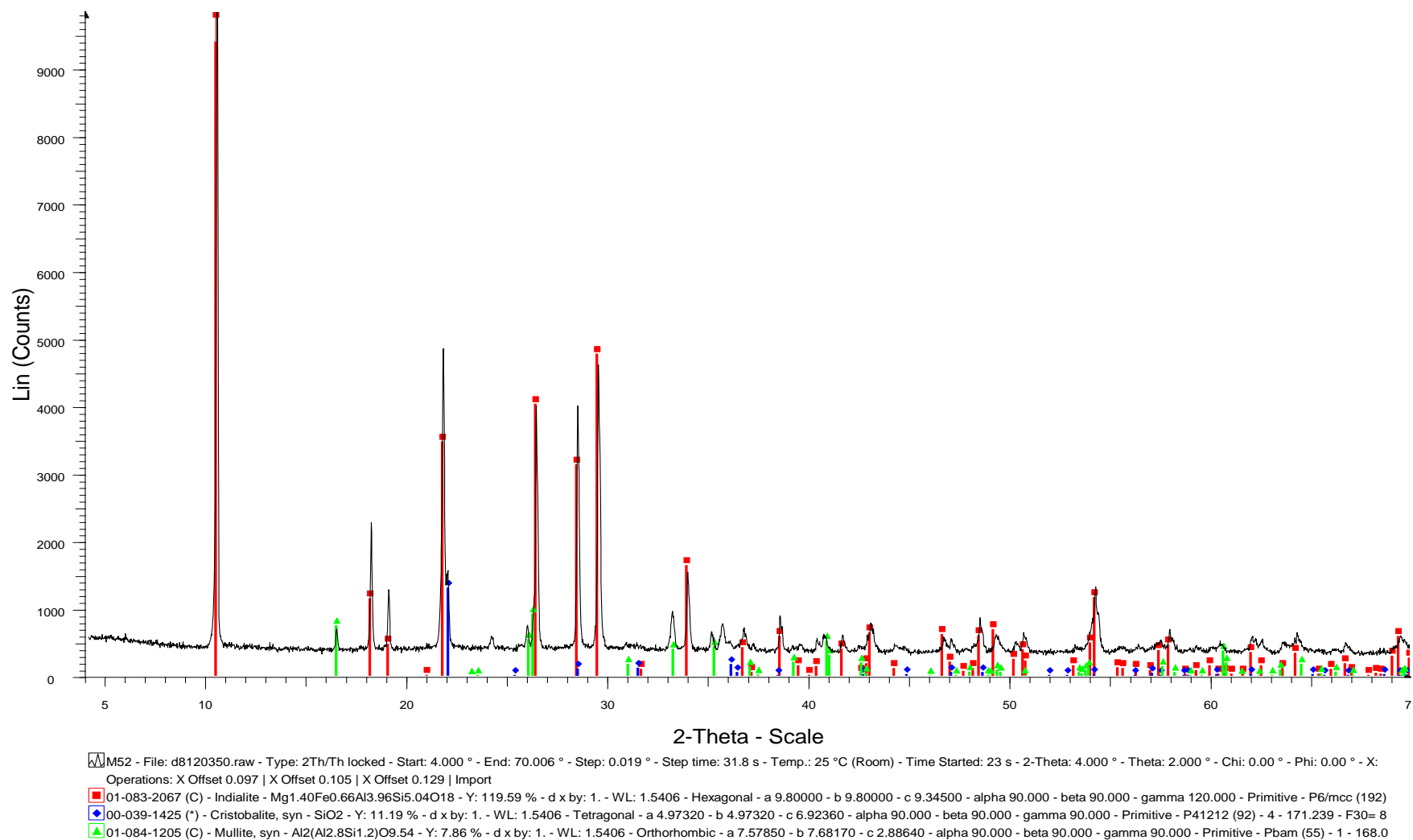
Εικόνα 55: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X της κεραμικής μάζας M49 που προέκυψε, μετά την θραύση, λειοτρίβηση και επανέγνιση κορδιεριτικής μάζας στους 1350 για 1 ώρα.



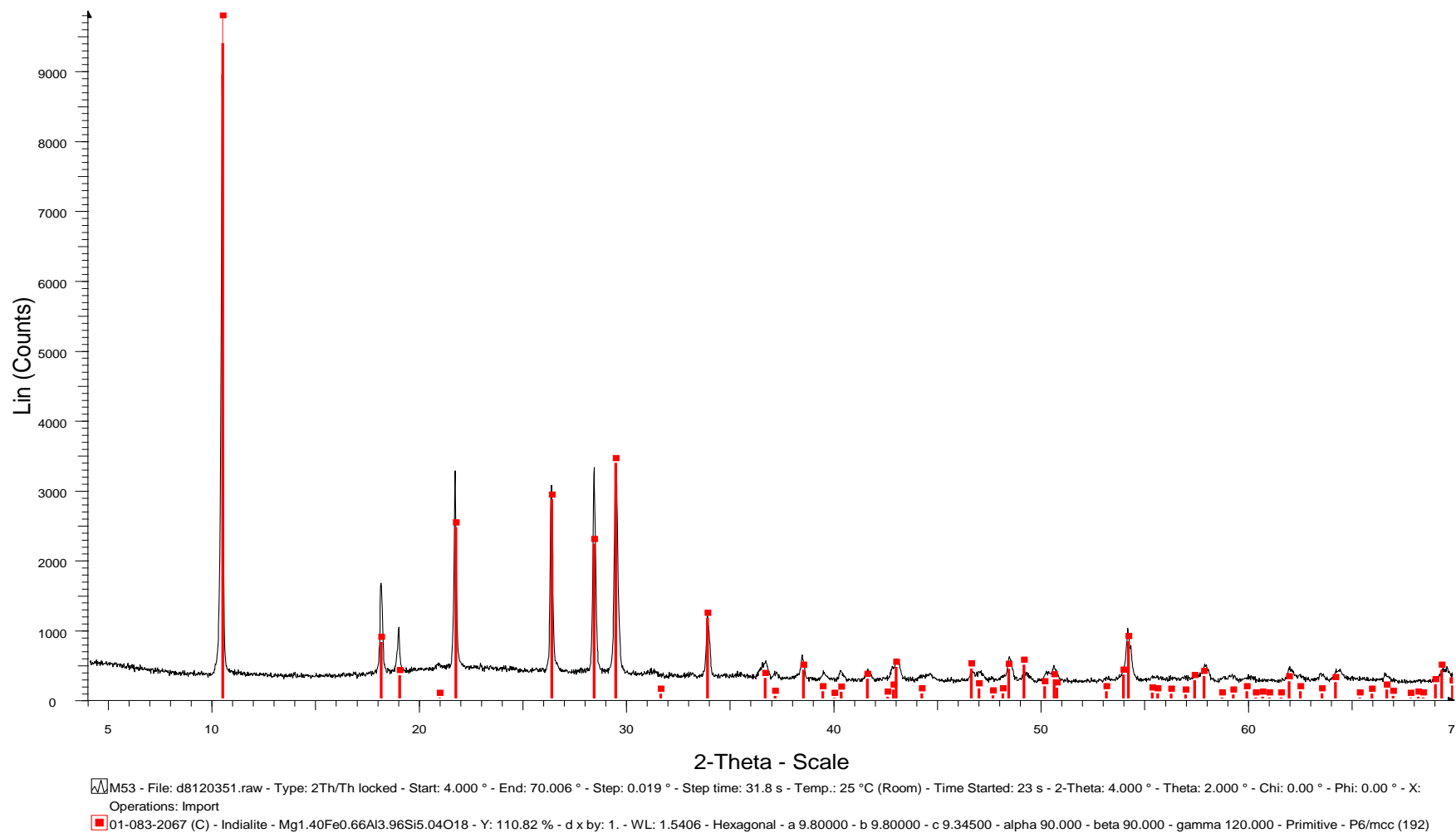
Εικόνα 56: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X της κεραμικής μάζας M50 που προέκυψε, μετά την θραύση, λειοτρίβηση και επανένωση κορδιερωτικής μάζας στους 1350 για 1 ώρα.



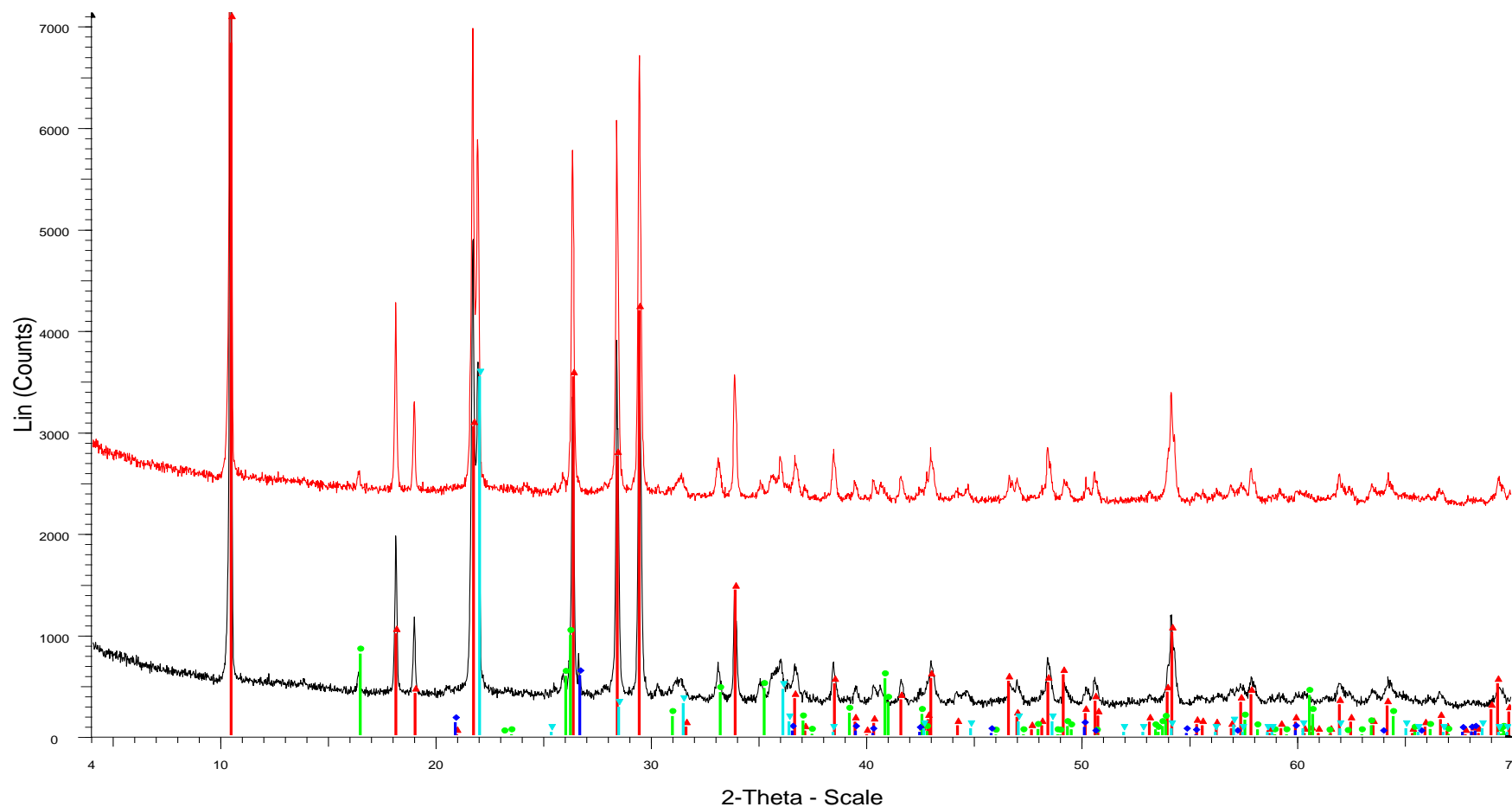
Εικόνα 57: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X της κεραμικής μάζας M51 που προέκυψε, μετά την θραύση, λειοτρίβηση και επανέψηση κορδιεριτικής μάζας στους 1350 για 1 ώρα.



Εικόνα 58: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X της κεραμικής μάζας M52 που προέκυψε, μετά την θραύση, λειοτρίβηση και επανέγνιση κορδιεριτικής μάζας στους 1350 για 1 ώρα.

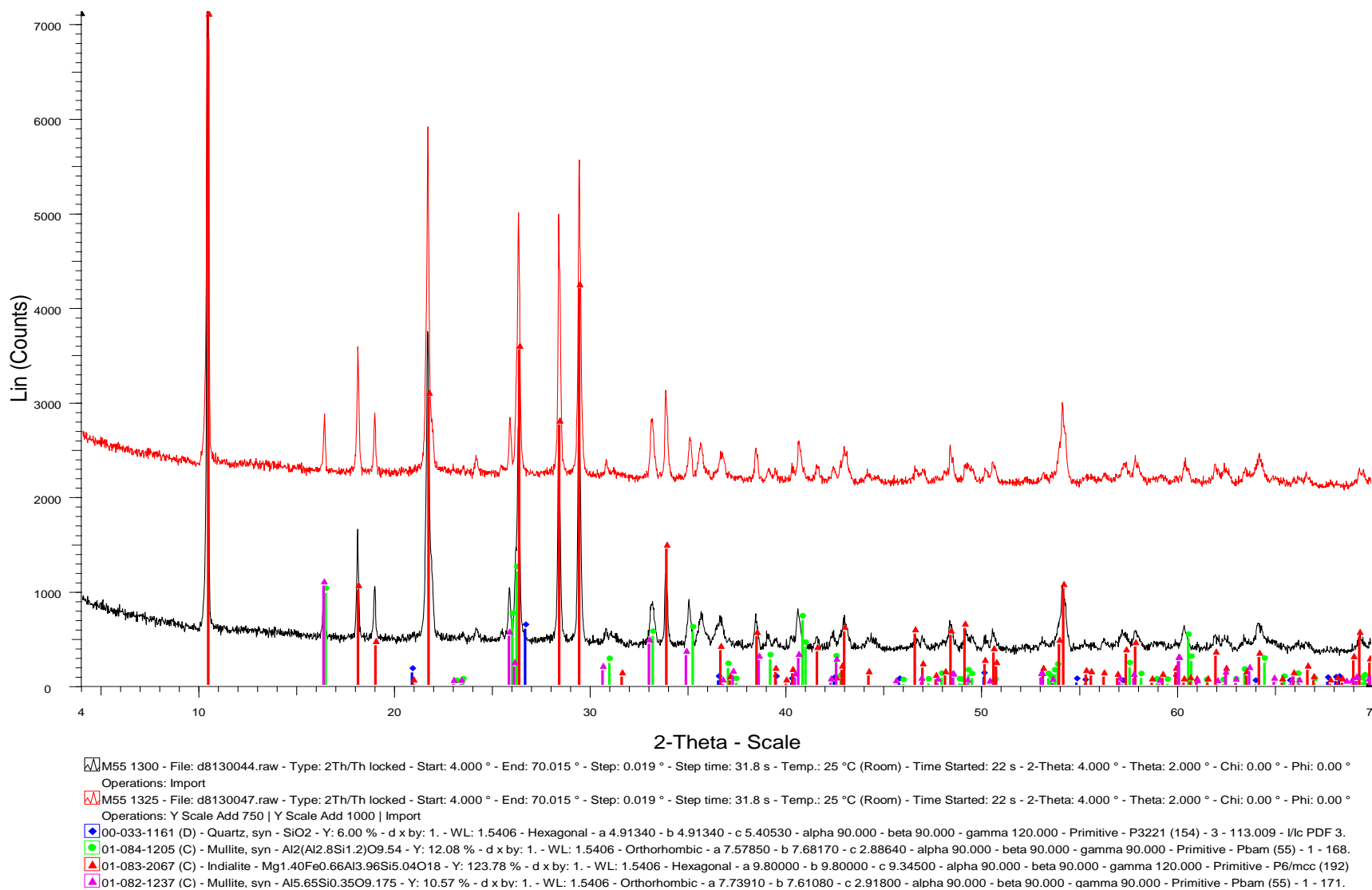


Εικόνα 59: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων $-X$ της κεραμικής μάζας M53 που προέκυψε, μετά την θραύση, λειοτρίβηση και επανέψηση κορδιεριτικής μάζας στους 1350 για 1 ώρα.

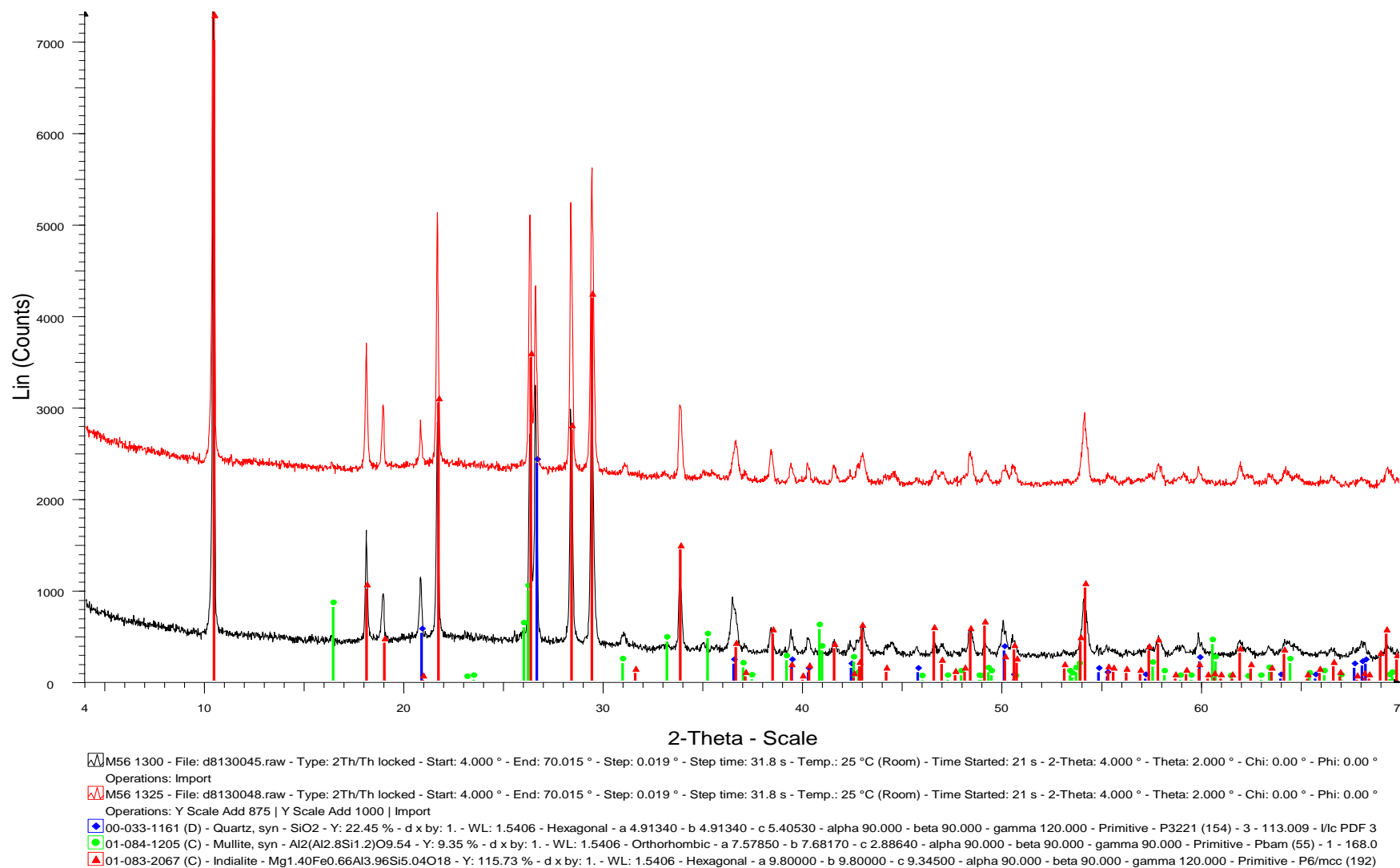


M54 1300 - File: d8130043.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 70.015 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 21 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 °
 Operations: Import
 M54 1325 - File: d8130046.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 70.015 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 22 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 °
 Operations: Y Scale Add 1000 | Y Scale Add 1000 | Import
 00-039-1425 (*) - Cristobalite, syn - SiO₂ - Y: 27.40 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a 4.97320 - b 4.97320 - c 6.92360 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - P41212 (92) - 4 - 171.239 - F30= 8
 01-083-2067 (C) - Indialite - Mg_{1.40}Fe_{0.66}Al_{3.96}Si_{5.04}O₁₈ - Y: 95.02 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 9.80000 - b 9.80000 - c 9.34500 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P6/mcc (192) -
 01-084-1205 (C) - Mullite, syn - Al₂(Al_{2.8}Si_{1.2})O_{9.54} - Y: 7.67 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 7.57850 - b 7.68170 - c 2.88640 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pbam (55) - 1 - 168.0
 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 4.61 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91340 - b 4.91340 - c 5.40530 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 113.009 - I/c PDF 3.

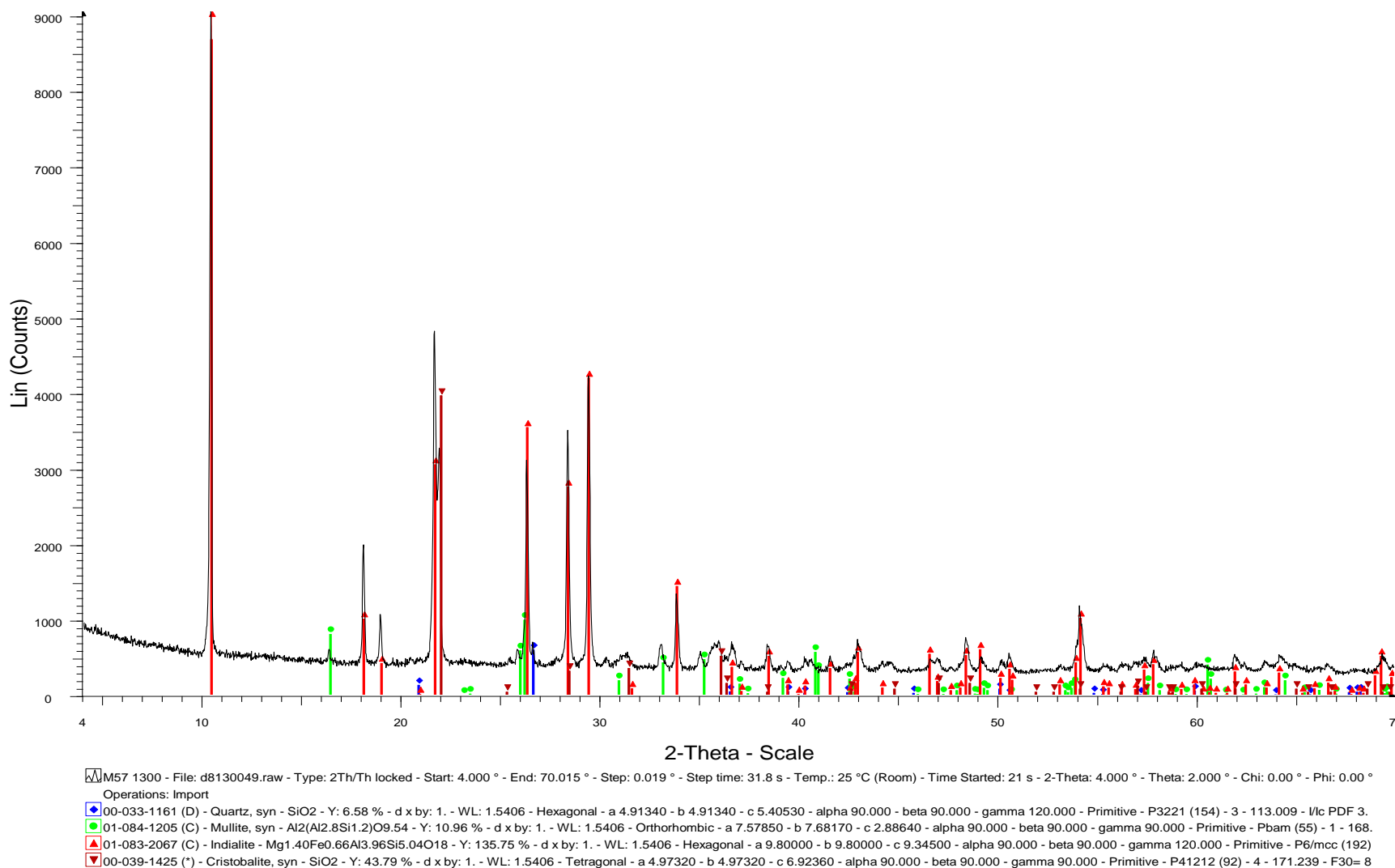
Εικόνα 60: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M54 στους 1300 και 1325 °C για 2 ώρες.



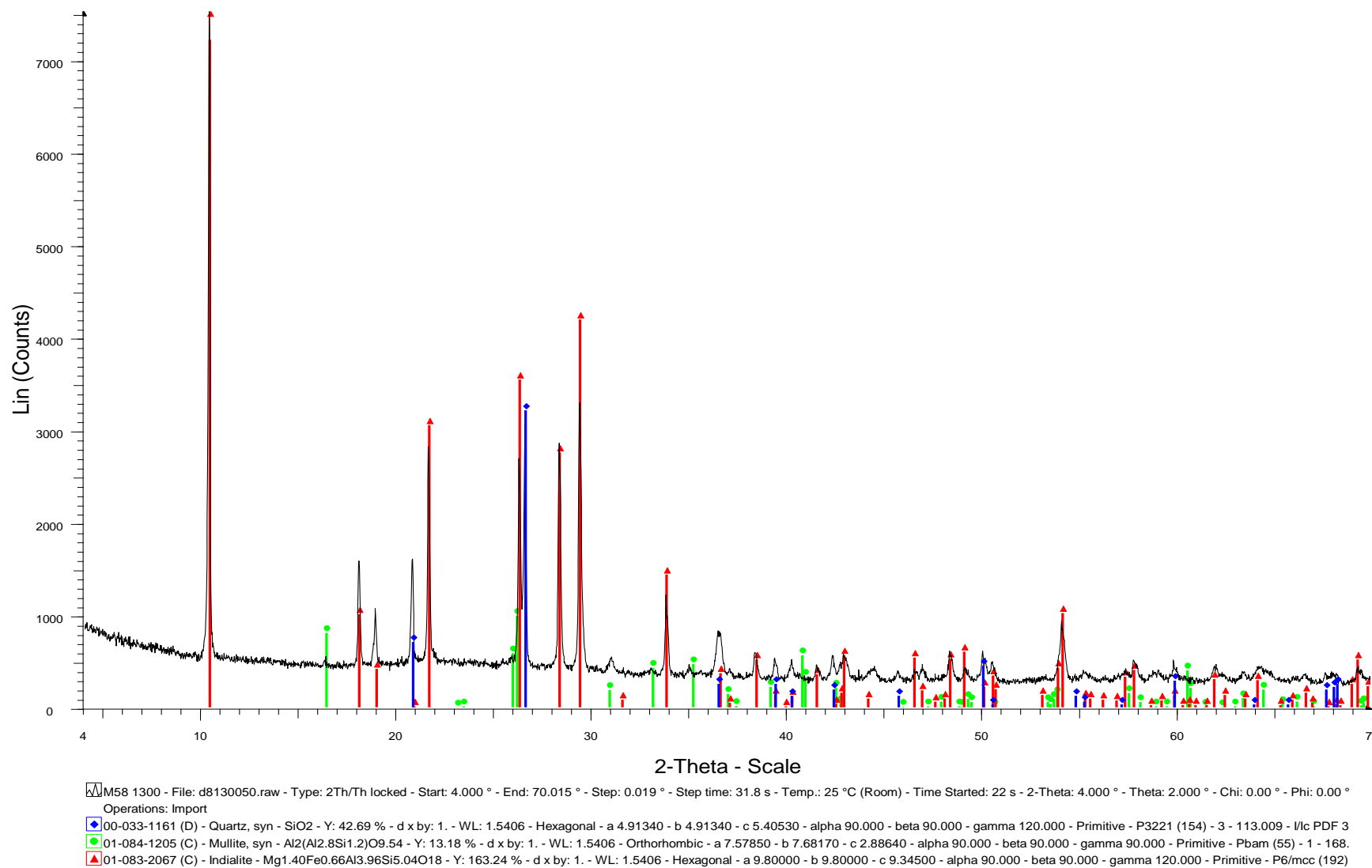
Εικόνα 61: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M55 στους 1300 και 1325 °C για 2 ώρες.



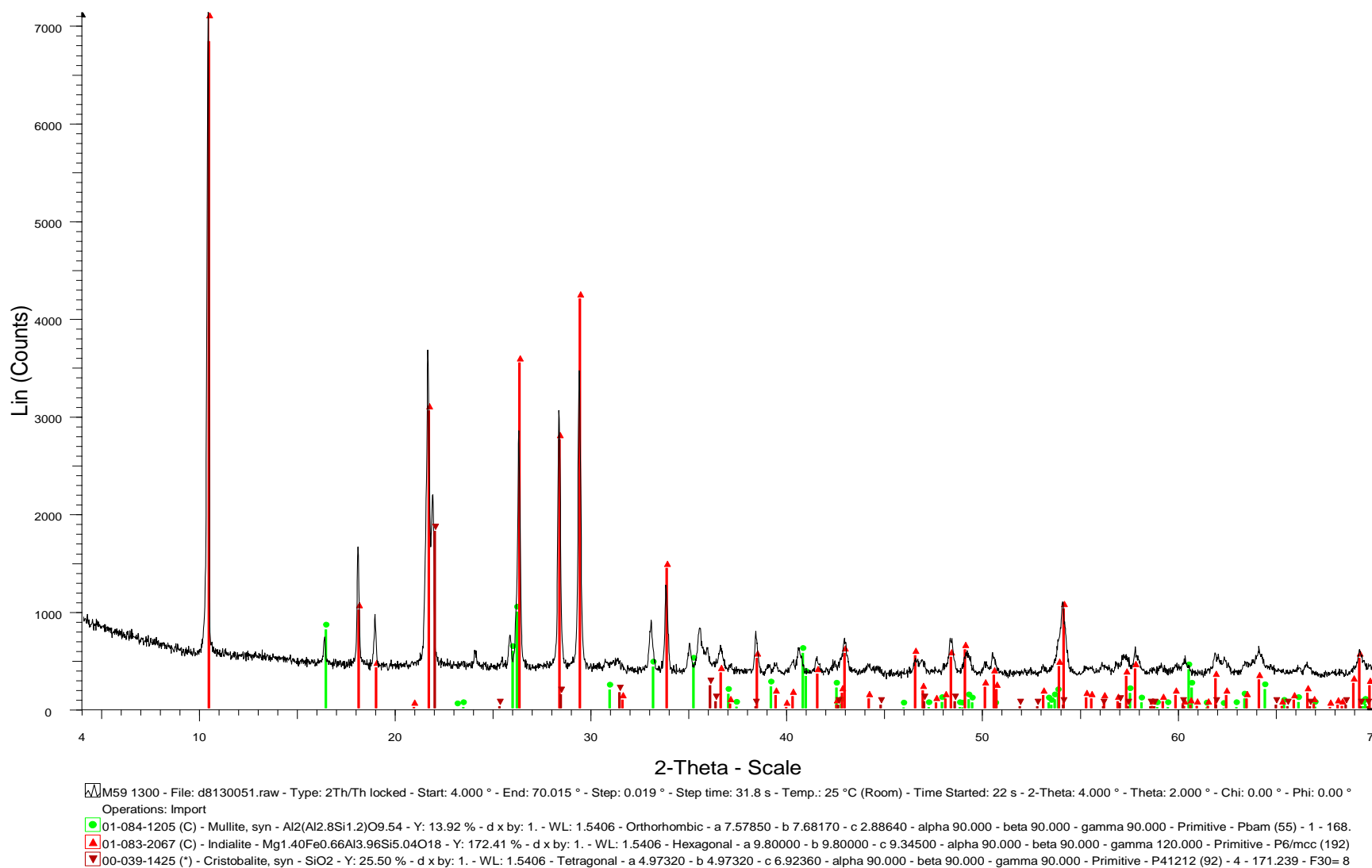
Εικόνα 62: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M56 στους 1300 και 1325 °C για 2 ώρες.



Εικόνα 63: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M57 στους 1300 για 2 ώρες.



Εικόνα 64: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M58 στους 1300 για 2 ώρες.



Εικόνα 65: Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X των κεραμικών μαζών που προέκυψαν μετά την έψηση της σύνθεσης M59 στους 1300 για 2 ώρες.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

Ορολογία και λεξιλόγιο εννοιών που σχετίζονται με τα Κεραμικά Υλικά: Ceramics Materials (κάθε ανόργανο μη μεταλλικό υλικό, που έχει υποστεί θερμική κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες είτε κατά το στάδιο της επεξεργασίας του είτε κατά το στάδιο της εφαρμογής του American Ceramic Society).

Άμορφη φάση: Amorphous phase

Ασβεστίτης: Calcite

Ανδαλουσίτης: Andalusite

Άστριοι: Feldspars

Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη: Uniaxial compressive strength

Βασικά πυρίμαχα: Basic refractories

Βωξίτης: Bauxite

Δολομίτης: Dolomite

Εναλλάκτες θερμότητας: Heat exchanger

Ενστατίτης: Enstatite

Εξώθηση: Extrusion

Ερκυνίτης: Hercynite (Σιδηρούχος σπινέλιος)

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης: Scanning Electron Microscopy, SEM

Θερμικά σοκ: Thermal shock

Ινδιαλίτης: Indialite (Σιδηρούχος κορδιερίτης)

Ιπτάμενη τέφρα: Fly ash

Καολίνης: Kaolin

Καταλυτικός μετατροπέας: Catalyst supports

Κεραμικοί αφροί: Ceramics foams

Κεραμικές μεμβράνες: Ceramics membranes

Κεραμικά κυψελοειδούς μορφής: Ceramics honeycomb

Κεραμικά πώματα: Ceramics stoppers

Κεραμικοί τροφοδότες: Ceramics feeders

Κεραμικά φίλτρα: Ceramics filters

Κεραμικά χιτώνια: Ceramics sleeves

Κεραμομέταλλα: Cerments
Κορδιερίτης: Cordierite
Κορούνδιο: Corundum
Κυανίτης: Kyanite
Λειοτριβήση: Milling
Λυχνία ακτίνων –X: X –ray Tube
Μαγνησίτης: Magnesite
Μαγνητίτης: Magnetite
Μαρμαρυγίες: Micas
Μη μορφοποιημένα πυρίμαχα: Unshaped refractories
Μίγματα εκτοξεύσεως: Gunning mixes
Μουλλίτης: Moullite
Μονοχρωμάτορας: Monochromator
Μορφοποιημένα πυρίμαχα: Shaped refractories
Μοσχοβίτης: Muscovite
Ξηρή μορφοποίηση: Dry press process
Ολιβινίτης: Olivinite
Ομάδα του καολινίτη: Kaolinitic group
Ομάδα του σμεκτίτη: Smectite group
Ομάδα του σερπεντίνη: Serpentine group
Όξινα πυρίμαχα: Acidic refractories
Οπάλιος: Opal (ένυδρη μορφή του SiO_2 ακτινογραφικά άμορφος)
Ορυκτά αργίλου: Clay minerals
Ουδέτερα πυρίμαχα: Neutral refractories
Παραδοσιακά κεραμικά: Traditional ceramics
Περίθλαση ακτίνων –X: X -ray Diffraction XRD
Πλαστικά πυρίμαχα: Plastic refractories
Πορώδη κεραμικά: Porous ceramics
Πρώτες ύλες: Raw materials
Προηγμένα κεραμικά: Advanced ceramics
Πυκνότητα: Density
Πυρίμαχα κονιάματα: Refractory mortars

Πυρίμαχα προϊόντα: Refractory Products

Πυρίμαχα υψηλών θερμοκρασιών: High refractory (θερμοκρασία λειτουργίας $>1780 \sim 2000^{\circ}\text{C}$)

Πυρίμαχη άργιλος: Fire clay

Πυρότουβλα: Fire bricks

Πυροσυσσωμάτωση: Sintering

Σερπεντινίτης: Serpentine

Σιλλιμανίτης: Sillimanite

Σπινέλιος: Spinel

Συνηθισμένα πυρίμαχα: Normal refractory (θερμοκρασία λειτουργίας $>1580 \sim 1780^{\circ}\text{C}$)

Συντελεστής θερμικής διαστολής: Thermal expansion coefficient

Συρρίκνωση: Shrinkage

Τάλκης: Talc

Τριδυμίτης: Tridymite (ο β- χαλαζίας στους 867°C μετατρέπεται σε τριδυμίτη)

Υαλοκεραμικά: Glass ceramics

Υαλώδης φάση: Glassy phase

Υπέρ πυρίμαχα: Super refractory (θερμοκρασία λειτουργίας $> 2000^{\circ}\text{C}$)

Φαινόμενο πορώδεις: Open porosity

Φασματοσκοπία ακτίνων –X φθορισμού: X –ray Fluorescence Spectroscopy

Φαϋαλίτης: Fayalite

Φορστερίτης: Forsterite

Χαλαζίας: Quartz

Χλωρίτης: Chlorite

Χονδρόκοκκα υλικά: Granular materials

Χριστοβαλίτης: Cristobalite (ο τριδυμίτης στους 1470°C μετατρέπεται σε χριστοβαλίτη)

Χρωμίτης: Chromite

Χυτευόμενα πυρίμαχα: Castables refractories