

ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΑΠΟ ΑΡΓΙΛΟΥΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ “ΑΧΛΑΔΑ” ΤΟΥ Ν. ΦΛΩΡΙΝΗΣ

Θεοδώρα Περράκη,

Αναπ. Καθηγήτρια, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μετ/γών, Ε.Μ.Π.

Ιωάννης Οικονομόπουλος

Υ.Δ, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μετ/γών, Ε.Μ.Π.

Λέξεις κλειδιά: Άργιλοι, Δομικά κεραμικά, Σπινέλιοι, Αιματίτης, Μουλλίτης, XRD, TG/DTG/DTA, FTIR.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ. Στην εργασία αυτή μελετήθηκαν οι μετατροπές που υφίστανται οι ορυκτολογικές φάσεις κατά την έψηση αργιλικών πρώτων υλών από την περιοχή “Αχλάδα” του Ν. Φλωρίνης και η επίδραση των κρυσταλλικών φάσεων που προκύπτουν στις ιδιότητες των παραγόμενων δομικών κεραμικών. Κατά την έψηση των αργιλικών πρώτων υλών, έως τους 1300 °C, υφίστανται διάφορες μετατροπές, όπως: 1) διάσπαση του κρυσταλλικού πλέγματος των ορυκτολογικών τους συστατικών και 2) αντιδράσεις μεταξύ των οξειδίων που προκύπτουν. Τούτο έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία αφ’ ενός μεν νέων κρυσταλλικών φάσεων, αφ’ ετέρου δε, υαλώδους φάσης, η οποία είναι απαραίτητη για το κλείσιμο των πόρων του κεραμικού και επηρεάζει την αντοχή του. Το είδος των νέων φάσεων εξαρτάται από την ορυκτολογική και χημική σύσταση της πρώτης ύλης, όπως επίσης και από τη θερμοκρασία έψησης. Κατά την πειραματική διαδικασία, έγινε πλήρης ορυκτολογική εξέταση με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (X-rays diffraction), φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR), όπως επίσης και με διαφορική θερμική (DTA) και θερμοβαρτομετρική (TG/DTG) ανάλυση, τόσο των αργιλικών πρώτων υλών όσο και των μορφοποιημένων δοκιμίων τους, τα οποία ψήθηκαν στους 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C και 1300 °C. Από τους 900 °C, περίπου, αρχίζει η υαλοποίηση του υλικού και η δημιουργία κρυσταλλικών φάσεων, όπως Al₂Si-σπινελίων και αιματίτη (α-Fe₂O₃), των οποίων η παρουσία γίνεται εντονότερη αυξανόμενης της θερμοκρασίας έψησης. Στους 1100 °C, επικρατεί η υαλώδης μάζα, η οποία περιβάλλει τις νεοσχηματισθείσες φάσεις και υπολείμματα κρυστάλλων χαλαζία και αστρίων, ενώ στους 1200 °C, αρχίζει να δημιουργείται μουλλίτης (3Al₂O₃*2SiO₂). Η δημιουργία των παραπάνω κρυσταλλικών φάσεων επηρεάζουν τις ιδιότητές του τελικού κεραμικού προϊόντος (πορώδες, αντοχή κ.λ.π.).

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κατά την έψηση αργιλικών πρώτων υλών από τους ενδιαμέσους ανόργανους ορίζοντες του λιγνιτικού κοιτάσματος “Αχλάδας” στη λεκάνη της Φλώρινας, έως τους 1400 °C, τα περισσότερα από τα συνήθη ορυκτά των αργιλοχωμάτων (ιλλίτης-μοσχοβίτης, καολινίτης, χλωρίτης, χαλαζίας, άστριοι), υφίστανται διάφορες μετατροπές, όπως: 1) τροποποίηση ή διάσπαση του κρυσταλλικού τους πλέγματος και 2) αντιδράσεις των οξειδίων που προκύπτουν, μεταξύ τους, με αποτέλεσμα τη δημιουργία αφ’ ενός μεν υαλώδους φάσης, απαραίτητης για το κλείσιμο των πόρων του κεραμικού, αφ’ ετέρου δε, νέων ορυκτολογικών φάσεων, όπως οι Al,Si-σπινέλιοι, ο αιματίτης ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ο μουλλίτης ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) κ.λ.π., τα οποία δρουν ως συνεκτικός σκελετός για τη διατήρηση του σχήματος των μορφοποιημένων πηλών (Manning, 1995, Jordan et al., 1999, Vieira et al., 1999, Carretero et al., 2002, Περράκη & Ορφανουδάκη, 2001).

Στην εργασία αυτή μελετήθηκαν οι μετατροπές που υφίστανται, κατά την έψηση τους, οι ορυκτολογικές φάσεις που περιέχουν οι αργιλικές πρώτες ύλες από τους ενδιαμέσους ανόργανους ορίζοντες του λιγνιτικού κοιτάσματος “Αχλάδας” από τη λεκάνη της Φλώρινας. Η δημιουργία των νέων κρυσταλλικών φάσεων, όπως επίσης και η παρουσία υαλώδους μάζας, η οποία περιβάλλει τις νεοσχηματισθείσες φάσεις και υπολείμματα κρυστάλλων χαλαζία και αστρίων, χαρακτηρίζουν το τελικό κεραμικό προϊόν και επηρεάζουν τις ιδιότητές του (πορώδες, αντοχή κ.λ.π.).

Η εκτίμηση της δυνατότητας αξιοποίησης των εν λόγω ανόργανων υλικών για βιομηχανική χρήση παρουσιάζει ιδιαίτερο οικονομικό ενδιαφέρον.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η πειραματική διαδικασία περιελάμβανε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, έγινε πλήρης ορυκτολογική εξέταση του αρχικού υλικού με τη χρήση XRD, FT-IR και TG/DTG/DTA. Στο δεύτερο στάδιο καταγράφηκαν οι μετατροπές του υλικού μετά από έψησή τους στους 550 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C και 1300 °C.

Για την εξέταση με περιλασιμετρία ακτίνων-X (XRD), χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου Siemens D-5000, με τις ακόλουθες συνθήκες λειτουργίας: ακτινοβολία CuK α ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$), φίλτρο Ni, ένταση 30 mA και τάση 40 kV.

Η μελέτη με υπέρυθρη ακτινοβολία (FT-IR), έγινε με τη χρήση φασματομέτρου (Perkin Elmer GX-1). Τα δοκίμια (παστίλιες) παρασκευάστηκαν με πίεση 8 tons/cm² και είχαν πάχος 1-1,5 μm .

Η διαφορική θερμική (DTA) και θερμοβαρτομετρική (TG/DTG) ανάλυση έγινε με όργανο Mettler Toledo 851. Τα δείγματα πυρώθηκαν έως τους 1200 °C, με ταχύτητα αύξησης της θερμοκρασίας 10 °C/min.

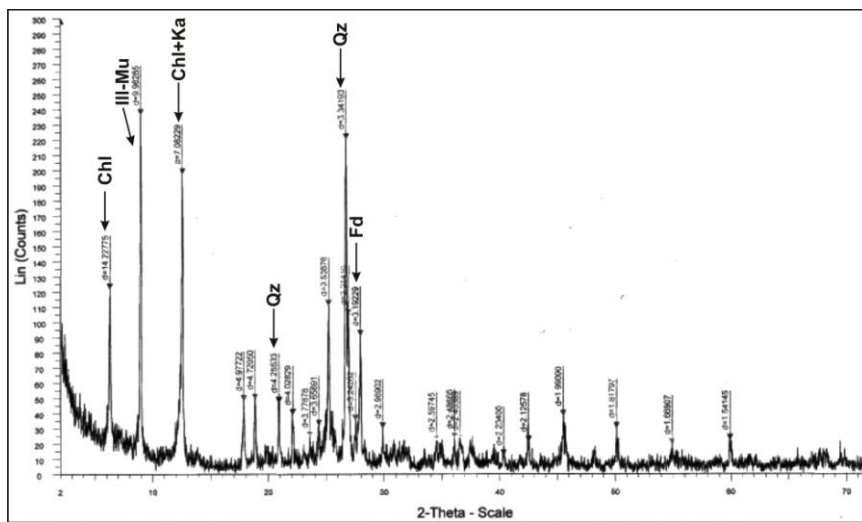
3. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ

3.1 Εξέταση με περιθλασιμετρία ακτίνων-X

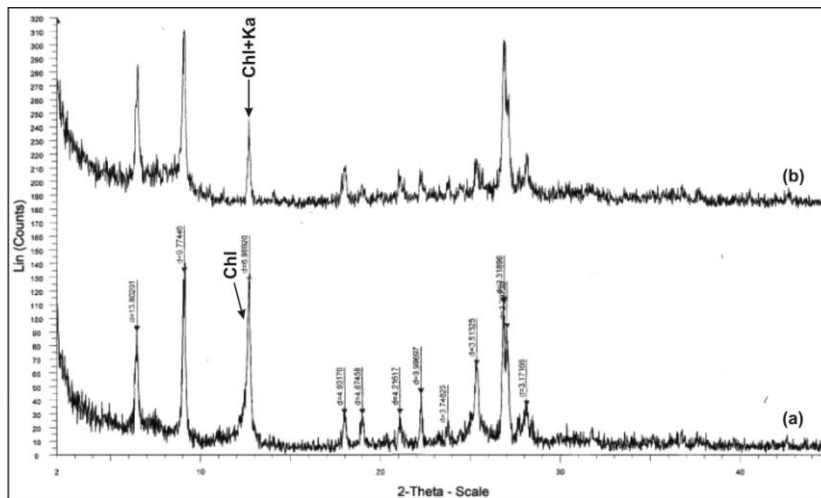
Η μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης των αργίλων, προσδιορίστηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων-X, σε δείγματα “ως έχουν” όπως και σε δείγματα τα οποία θερμάνθηκαν στους 550 °C, επί 2 ώρες, προκειμένου να διακριθούν τα ορυκτά καολινίτης και χλωρίτης των οποίων οι ανακλάσεις 001 και 002, αντίστοιχα, συμπίπτουν. Επίσης, τα δείγματα επεξεργάστηκαν με γλυκόλη προκειμένου να γίνει έλεγχος για πιθανή ύπαρξη διογκούμενων ορυκτών (σμεκτίτες).

Η ταυτοποίηση των διαφόρων ορυκτών έγινε με βάση τις χαρακτηριστικές τους ανακλάσεις (Σχ. 1).

- Σε όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν επικρατεί ο ιλλίτης/μοχοβίτης, που προσδιορίστηκε με βάση τις κύριες ανακλάσεις του στα $d_{001}=10 \text{ \AA}$ και $d_{003}=3.34 \text{ \AA}$. Από τα αργίλικα ορυκτά ταυτοποιήθηκαν, επίσης, καολινίτης ($d_{001}=7.1 \text{ \AA}$, $d_{002}=3.5 \text{ \AA}$) και χλωρίτης ($d_{001}=14 \text{ \AA}$, $d_{002}=7 \text{ \AA}$), η συνύπαρξη των οποίων επιβεβαιώθηκε έπειτα από θερμική επεξεργασία των δειγμάτων (Σχ. 2). Σε κανένα από τα δείγματα δεν προσδιορίστηκε σμεκτίτης.



Σχ.1. Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X αντιπροσωπευτικού δείγματος. Qz=Χαλαζίας, Fe=Αστριοι, Ill-Mu=Ιλλίτης-Μοσχοβίτης, Ka=Καολινίτης, Chl=Χλωρίτης.



Σχ.2. Συγκριτικό διάγραμμα-XRD πριν και μετά από θέρμανσή στους 550 °C. a: “ως έχει”, b: 550 °C, Ka=Καολινίτης, Chl=Χλωρίτης.

- Από τα μη αργιλικά ορυκτά επικρατούν ο χαλαζίας ($d_{101}=3.34 \text{ \AA}$ και $d_{100}=4.26 \text{ \AA}$) και οι άστριοι ($d_{002}=3.19 \text{ \AA}$). Σε μερικά δείγματα προσδιορίστηκε και σιδηρίτης (FeCO_3), για την ταυτοποίηση του οποίου, χρησιμοποιήθηκαν οι ανακλάσεις hkl (104) στα $d=2.79 \text{ \AA}$, (116) στα $d=1.73 \text{ \AA}$ και (012) στα $d=3.59 \text{ \AA}$.

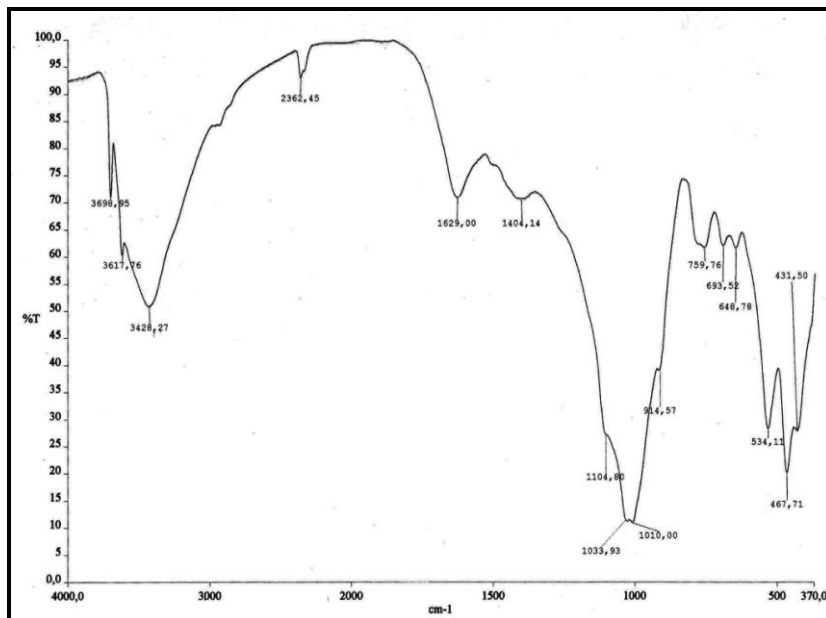
3.2 Εξέταση με φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR)

Από τη μελέτη με φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας των παραπάνω δειγμάτων (Σχ. 3) διαπιστώθηκε, επίσης, η παρουσία των ορυκτών ιλίτη, καολινίτη και χλωρίτη με βάση τις χαρακτηριστικές τους δονήσεις.

Συγκεκριμένα:

- Τα ίχνη των peaks στα $\sim 649, 534 \text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στις δονήσεις Si-O-Al^{VI} (το Al σε οκταεδρική διάταξη), ενώ το ίχνος στα $\sim 468 \text{ cm}^{-1}$ οφείλται στις δονήσεις τάσης Si-O-Si του πλέγματος των αργιλικών ορυκτών (Van Jaarsveld et al, 2002, Madejova J., 2002).
- Οι δονήσεις στα 1032 cm^{-1} και 1013 cm^{-1} οφείλονται στους δεσμούς Si-O-Si και Si-O-Al^{VI}, αντίστοιχα.
- Το peak στα $\sim 1104 \text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στη δόνηση τάσης Si-O_{apical}.
- Οι δονήσεις στα 937 cm^{-1} και 915 cm^{-1} οφείλονται στις εξωτερικές και εσωτερικές OH-ομάδες του πλέγματος (Al-OH-Al), αντίστοιχα (Madejova, J., 2002, Deng et al, 2002).

- Το ισχυρό peak στα 3699 cm^{-1} αποδίδεται στις, εντός επιπέδου, συμμετρικές δονήσεις τάσης των OH-ομάδων, των οκταεδρικών φύλλων, τα οποία σχηματίζουν ασθενείς δεσμούς υδρογόνου με τα οξυγόνα της βάσης του επόμενου στρώματος (Balan et al., 2001), ενώ αυτό στα 3618 cm^{-1} αποδίδεται δονήσεις τάσης των OH-ομάδων που βρίσκονται μεταξύ των τετραεδρικών και οκταεδρικών φύλλων (Madejona, J., 2002).
- Οι δονήσεις τάσης και κάμψης των OH του προσροφημένου νερού απαντούν στα 3428 και 1629 cm^{-1} , αντίστοιχα.
- Τέλος, οι δονήσεις στα ~ 1405 και $\sim 780\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στην παρουσία του σιδηρίτη και του χαλαζία, αντίστοιχα.



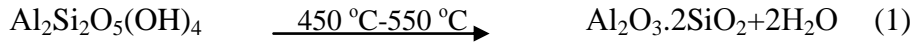
Σχ.3. Διάγραμμα (FT-IR) αντιπροσωπευτικού δείγματος.

3.3 Εξέταση με θερμική ανάλυση (TG/DTG και DTA)

Από τη μελέτη με θερμική ανάλυση (TG/DTG και DTA) των παραπάνω δειγμάτων (Σχ. 4) (Smykatz-Kloss, 1974) διαπιστώθηκαν τα ακόλουθα:

- Απότομη απώλεια βάρους ($\sim 13.3\%$) στη θερμοκρασιακή περιοχή μεταξύ 400 και $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (καμπύλη TG) και ένα ενδόθερμο peak στους

~550 °C (καμπύλη DTA), τα οποία οφείλονται τόσο στην αφυδροξυλίωση του καολινίτη, όσο και στη διάσπαση του πλέγματος του σιδηρίτη, σύμφωνα με τις αντιδράσεις 1 και 2:



Kaolinite

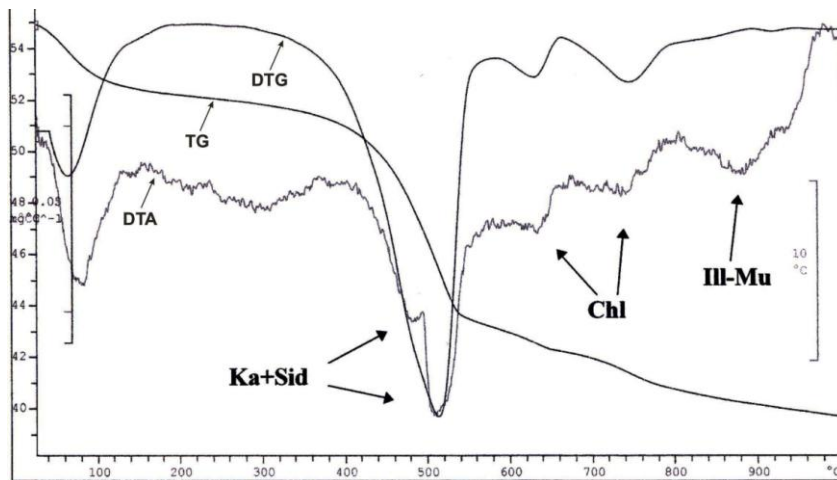
metakaolinite

FeCO_3



$\text{FeO} + \text{CO}_2$ (2)

- Τα ενδόθερμα peaks στις υψηλότερες θερμοκρασίες οφείλονται στη διάσπαση του χλωρίτη και του μοσχοβίτη.
- Το εξώθερμο peak στους ~980 °C, με βάση την καμπύλη DTA, υποδηλώνει το μετασχηματισμό των κρυσταλλικών φάσεων.



Σχ.4: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης (TG/DTG και DTA) δείγματος. “ως έχει”. Ka=Καολινίτης, Sid=Σιδηρίτης,, Chl=Χλωρίτης Ill-Mu=Ιλλίτης-Μοσχοβίτης.

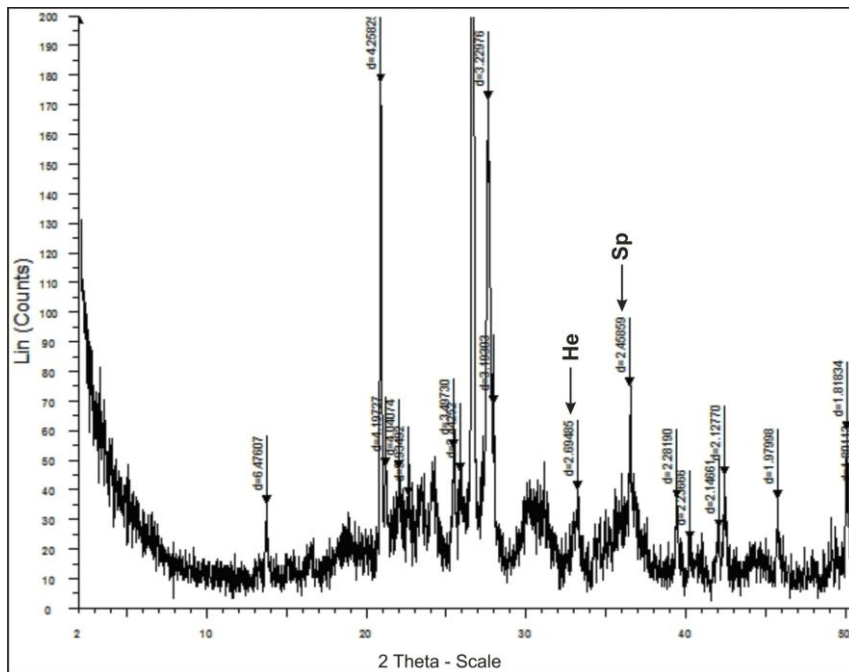
4. ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΨΗΣΗ

Μορφοποιημένα δοκίμια ψήθηκαν στους 700 °C, 850 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C και 1300 °C και στη συνέχεια, μελετήθηκαν με XRD (Σχ. 5, 6, 7 και 8) και με FT-IR (Σχ. 9).

Από τη συνδυασμένη μελέτη των ανωτέρω, προέκυψαν τα ακόλουθα:

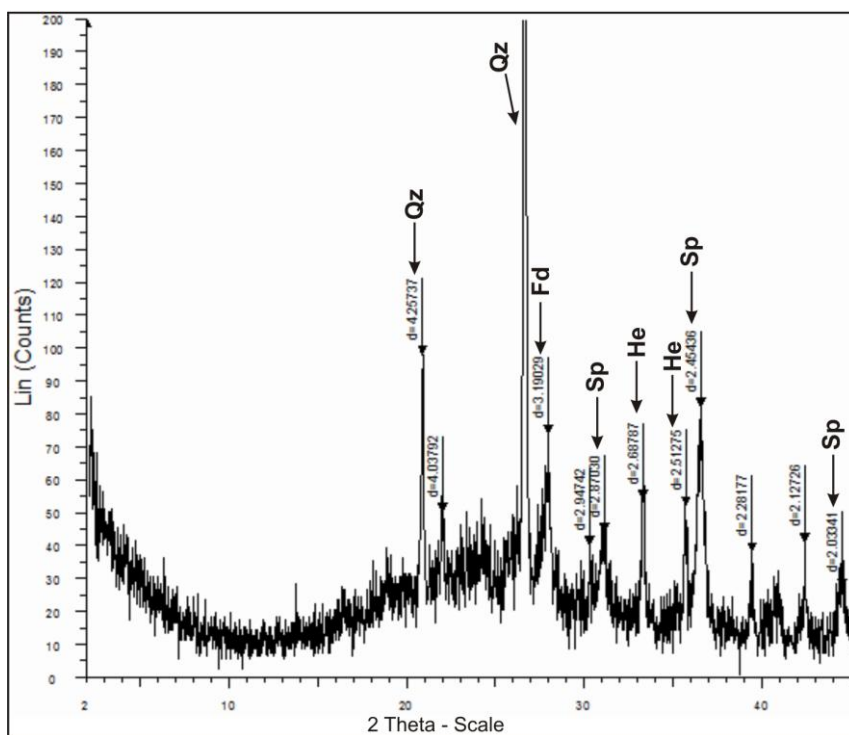
Εξέταση με XRD

- Σε θερμοκρασία 700 °C, παρατηρείται σμίκρυνση της χαρακτηριστικής ανάκλασης του χλωρίτη (~14 Å), η οποία εξαφανίζεται στους ~850 °C, εξ' αιτίας της πλήρους διάσπασης του πλέγματός του. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας, οδηγεί στη σμίκρυνση της χαρακτηριστικής ανάκλασης του μοσχοβίτη (~10 Å), η οποία εξαφανίζεται στους ~1000 °C (Σχ. 5). Οι εντάσεις των χαρακτηριστικών ανακλάσεων του χαλαζία και των αστρίων παραμένουν αμετάβλητες, μέχρι και τους ~1000 °C.
- Από τους 900 °C, περίπου, αρχίζει η υαλοποίηση του υλικού και η δημιουργία κρυσταλλικών φάσεων, όπως Al,Si-σπινελίων και αιματίτη (α-Fe₂O₃), των οποίων η παρουσία γίνεται εντονότερη αυξανόμενης της θερμοκρασίας έψησης. Ο Fe⁺² για το σχηματισμό του αιματίτη (d₁₀₄=2.69 Å, d₁₁₆=2.03 Å, και d₁₁₀=2.51 Å), προήλθε τόσο από τη διάσπαση των αργιλικών ορυκτών ιλλίτη/μοσχοβίτη και χλωρίτη, όπου απαντά λόγω υποκατάστασης του οκταεδρικού Al⁺³, όσο και από τη διάσπαση του σιδηρίτη.

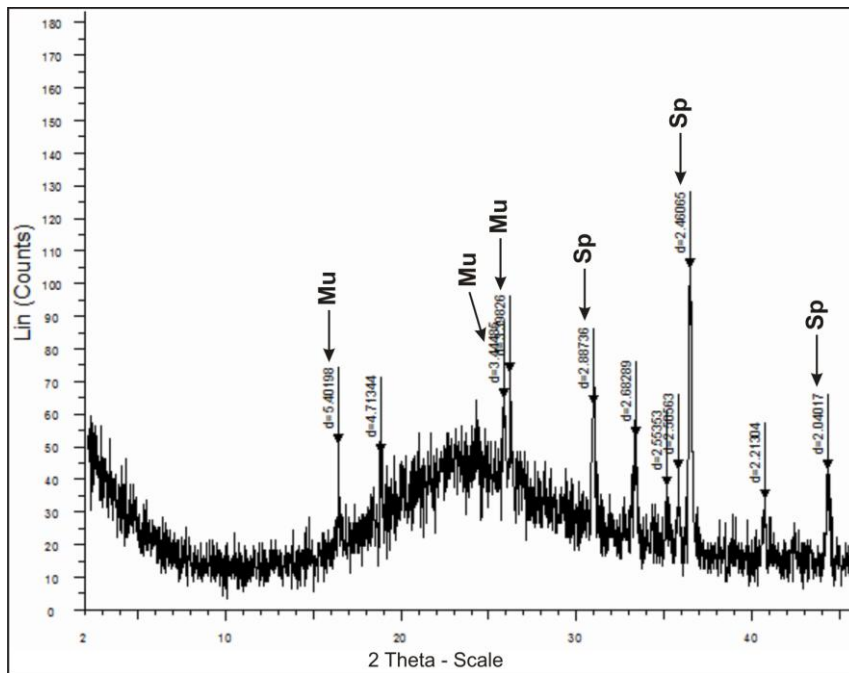


Σχ.5. Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X, μετά από έψηση στους 1000 °C. Sp=Σπινέλιος, He=Αιματίτης.

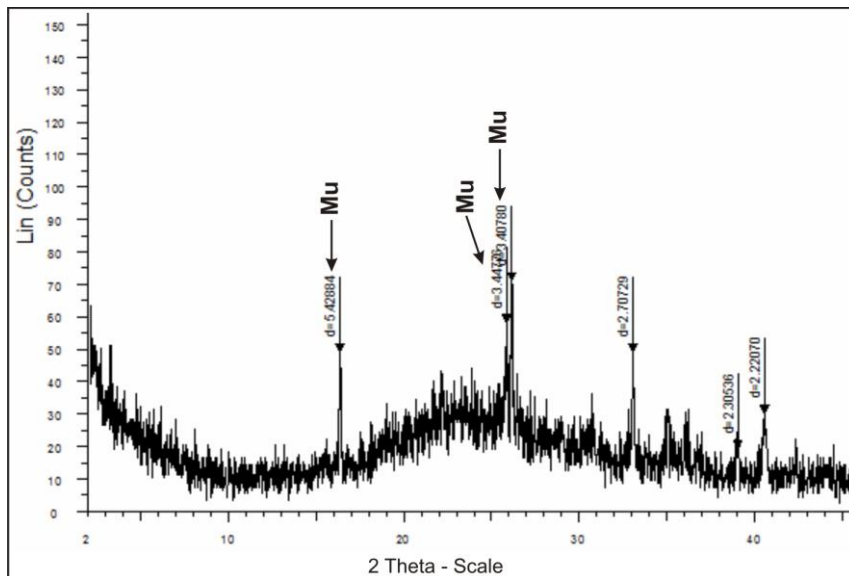
- Από τους 1100 °C παρατηρείται μείωση των εντάσεων των αστρίων, η διάσπαση των οποίων συμβάλλει στην αύξηση της υαλοποίησης, όπως φαίνεται από τη χαρακτηριστική καμπύλη του “background” σε 2θ: 15 έως 30 (Σχ. 6). Στο ίδιο διάγραμμα προσδιορίστηκαν Al,Si-σπινέλιοι από τις νέες ανακλάσεις στα: $d_{311}=2.46 \text{ \AA}$, $d_{400}=2.03 \text{ \AA}$ και $d_{220}=2.88 \text{ \AA}$, οι οποίες πρωτοεμφανίζονται στους ~900 °C, αλλά γίνονται εντονότερες αυξανόμενης της θερμοκρασίας, όπως επίσης και ο αιματίτης.
- Στους 1200 °C, περίπου, αρχίζει να δημιουργείται μουλλίτης ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), όπως διαπιστώνεται από τις χαρακτηριστικές του ανακλάσεις στα: $d_{210}=3.39 \text{ \AA}$, $d_{120}=3.44 \text{ \AA}$ και $d_{110}=5.42 \text{ \AA}$ (Σχ. 7).
- Στους 1300 °C, παρατηρείται έντονη αύξηση των ανακλάσεων του μουλλίτη, εξαφάνιση των ανακλάσεων των αστρίων και έντονη μείωση αυτών του χαλαζία (Σχ. 8), γεγονός που φανερώνει ότι, τμήμα τους χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία του μουλλίτη. Ο μουλλίτης που δημιουργείται από έψηση αργιλικών πρώτων υλών συμβάλλει στην αντοχή του κεραμικού προϊόντος (Viswabaskaran et al., 2003).



Σχ.6. Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X, μετά από έψηση στους 1100 °C. Qz=Χαλαζίας, Fd=Αστροί, Sp=Σπινέλιος, He=Αιματίτης.

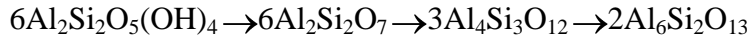


Σχ.7. Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X, μετά από έψηση στους 1200 °C. Mu=Μουλλίτης, Sp=Σπινέλιος.



Σχ.8. Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X, μετά από έψηση στους 1300 °C. Mu=Μουλλίτης.

Ο σχηματισμός Al₂Si-σπινελίων και μουλλίτη χαρακτηρίζει κεραμικά προϊόντα από αργιλικές πρώτες ύλες πλούσιες σε καολινίτη, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

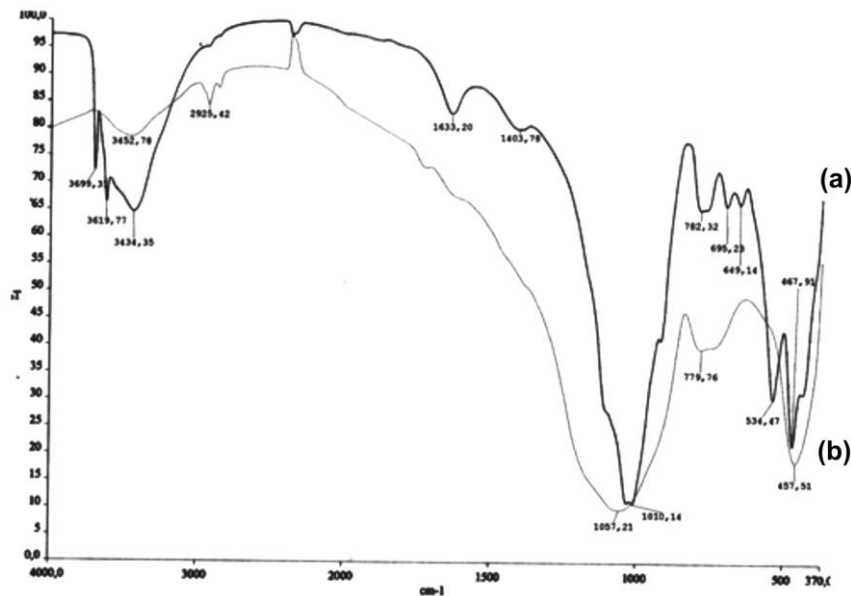


Kaolinite metakaolinite silicon spinel mullite

Εξέταση με FT-IR

Από τη μελέτη με FT-IR υλικού “ως έχει” και έπειτα από έψησή του στους 1300 °C (Σχ. 9) διαπιστώνεται ότι:

- Η έψηση στις υψηλές θερμοκρασίες οδηγεί στην έντονη ελάττωση/εξαφάνιση των δονήσεων που χαρακτηρίζουν τα ορυκτά της πρώτης ύλης, γεγονός που υποδηλώνει την καταστροφή του πλέγματος τους.
- Οι δονήσεις στα 1032 και 1013 cm⁻¹ δίνουν μια ευρεία δόνηση στα ~1057 cm⁻¹. Το ευρύ ίχνος της συγκεκριμένης δόνησης υποδηλώνει την ύπαρξη της υαλώδους φάσης η οποία σχηματίζεται κατά την έψηση του υλικού, ενώ η μετατόπισή της σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς υποδηλώνει το σχηματισμό μουλλίτη (Padmaja et al., 2001).



Σχ.9. Συγκριτικό διάγραμμα (FT-IR) πριν και μετά από έψησή στους 1300 °C. a: “ως έχει”, b: 1300 °C.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αργυλικές πρώτες ύλες από την περιοχή “Αχλάδα” του Ν. Φλωρίνης τα οποία περιέχουν ιλλίτη/μοσχοβίτη, καολινίτη, γλωρίτη, χαλαζία, άστριους και σιδηρίτη, ψήθηκαν, ως μορφοποιημένα δοκίμια στους 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C και 1300 °C, προκειμένου να μελετηθούν οι μετατροπές που υφίστανται οι ορυκτολογικές φάσεις. Από τη συνδυασμένη μελέτη, διαγραμμάτων XRD, DTA και FTIR, προέκυψαν τα ακόλουθα:

- Από τους 900 °C, περίπου, αρχίζει η υαλοποίηση του υλικού και η δημιουργία κρυσταλλικών φάσεων, όπως Al,Si-σπινελίων και αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), των οποίων η παρουσία γίνεται εντονότερη αυξανόμενης της θερμοκρασίας έψησης.
- Από τους 1100 °C παρατηρείται μείωση των εντάσεων των αστρίων, η διάσπαση των οποίων συμβάλλει στην αύξηση της υαλώδους μάζας και γίνεται εμφανής η παρουσία των Al,Si-σπινελίων.
- Στους 1200 °C, αρχίζει να δημιουργείται μουλλίτης ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Οι Al,Si-σπινέλιοι, ως ενδιάμεση φάση, ευνοούν το σχηματισμό του μουλλίτη και όχι του κορούνδιου.
- Στους 1300 °C, παρατηρείται έντονη αύξηση των ανακλάσεων του μουλλίτη, εξαφάνιση των ανακλάσεων των αστρίων και έντονη μείωση αυτών του χαλαζία, γεγονός που φανερώνει ότι, τμήμα τους χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία του μουλλίτη.

6. ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Balan, E., Saita, A., Mauri, F. & Calas, G., “First-principles modeling of the infrared spectrum of kaolinite”. *American Mineralogist*, Vol. 86, (2001) 1321-1330
- Carretero, M.I., Dondi, M., Fabbri, B. & Raimond, M., “The influence of shaping and firing technology on ceramic properties of calcareous and non-calcareous illitic-chloritic clays”. *Applied Clay Science*, Vol. 21 (2002) 155-163
- Deng, Y., White, N. & Dixon, J., “Effect of Structural Stress on the Intercalation Rate of Kaolinite”. *Journal of Colloid and Interface Science* Vol. 250 (2002) 379-393
- Jordán, M.M., Boix, A., Sanfeliu, T. & de la Fuente C., “Firing transformations of cretaceous clays, used in the manufacturing of ceramic tiles”. *Applied Clay Science*, Vol. 14 (1999) 225-234
- Madejova, J., “FTIR techniques in clay mineral studies”. *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 31 (2002) 1-10
- Manning, D.A.C., «Introduction to Industrial minerals». Chapman & Hall, London (1995)

- Ορφανουδάκη, Α. & Περράκη, Θ., “Μετατροπές ορυκτολογικών φάσεων κατά την έψηση πηλών”, στα Πρακτικά του 3ου Πανελληνίου Συνεδρίου Κεραμικών της Ελληνικής Κεραμικής Εταιρείας, (Αθήνα Ελλάδα Δεκέμβριος 12-13, 2002), Αθήνα, Ελλάδα (2002) 311-321
- Padmaja, P., Anilkumar, G., Mukundan, P., Aruldas, G. & Warriar, K., “Characterisation of stoichiometric sol-gel mullite by fourier transform infrared spectroscopy”. *International Journal of Inorganic Materials*, Vol. 3 (2001) 693-698
- Περράκη, Θ. & Ορφανουδάκη, Α., “Μελέτη αργίλων Μοιρών Ηρακλείου Κρήτης, ως προς την καταλληλότητά τους για την παρασκευή κεραμικών προϊόντων”. Αναμνηστικός Τόμος Ι. Παπαγεωργάκη. (2001)
- Smykatz-Kloss, W., «Differential Thermal Analysis. Application and results in Mineralogy». Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1974)
- Van Jaarsveld, J., van Deventer, J. & Lukey G., “The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers”. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 89 (2002) 63-73
- Veira, M., Catarino, L., Oliveira, M., Sousa, J., Torralba, J., Campronero, L., Gonzalez-Mesones, F. & Victoria, A., “Optimization of the sintering process of raw material wastes”. *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 92-93 (1999) 97-101
- Viswabaskaran, V., Gnanam, F. & Balasubramanian, M., “Mullitisation behaviour of calcined clay-alumina mixtures” *Ceramics International*, Vol. 29 (2003) 561-571
- Viswabaskarana, V., Gnanama, F. & Balasubramanianb, M., “Mullite from clay-reactive alumina for insulating substrate application”. *Applied Clay Science*, Vol. 25 (2004) 29- 35