

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

大理岩的燒結行為與其顏色成因研究

The Study of Sintering Behavior and Coloring Mechanisms of Marble

計畫編號：NSC 89-2116-M-002-039

執行期限：89 年 8 月 1 日至 90 年 7 月 31 日

主持人：鄧茂華 國立台灣大學地質科學系

e-mail: mhteng@ccms.ntu.edu.tw

一、中文摘要

本計畫成功的將原本極易在高溫下分解的碳酸鈣粉末（天然岩石則為大理岩）燒結成塊材。所採用的方法是摻入少量的第二相陶瓷粉末，使標本在部分液態燒結的情況下進行燒結。經過各種嘗試後發現，添加 1% 碳酸鋰的胚體燒結的效果最好（相對密度可達 95%）而且會隨著燒結溫度增加，相對密度也逐漸提高。但添加更多（5% 與 10%）碳酸鋰胚體的燒結情形則不理想，因為在燒結時所產生過多的共晶液態，溶入相當數量的二氧化碳，並在降溫時析出成氣泡而被封存在燒結體中，造成密度大幅降低。雖然採用降低二氧化碳濃度的方法可以減輕這種現象，但仍不如少量（1%）添加時的燒結情形好。

本實驗結果經主導燒結模型的分析後發現，根據實驗數據所求出來的主導燒結曲線在預測方面並不好。因本實驗屬於液態燒結的情況，所以不能使用在固態燒結所導出來的模型並不意外。

在添加不同顏色粉末的成色研究上發現，燒結後的碳酸鈣顏色的確是隨添加物的顏色來決定。但因為添加了第三相使得系統成分更為複雜，因此燒結後之相對密度只能達到 91%。

關鍵詞：碳酸鈣、碳酸鋰、大理岩、燒結、顏色、液態燒結。

Abstract

Calcium carbonate is one of the

materials that are very difficult to be sintered, for its tendency to disintegrate into calcium oxide and carbon dioxide at high temperature. By adding 1% lithium carbonate, we had successfully sintered CaCO_3 compacts through the process of liquid phase sintering, and the final density could reach 95%. More additives, however, such as 5% or even 10% lithium carbonate do not increase the final density of the compacts. This is probably because the excess eutectic liquid, which was more than the necessary amount needed to enable liquid phase sintering, dissolved much carbon dioxide. The CO_2 later became bubbles and was trapped inside the compact at lower temperature, and hindered the normal sintering process. Although we solved the problem by decreasing the CO_2 concentration in the atmosphere, the final results were still not as good as those of 1% additives.

The data derived from the experiments can be merge into an s-shape curve using mastering sintering curve (MSC) analysis, but the MSC failed to predict other sintering results. Since MSC is a solid-state sintering model, it is not surprising to find the model failed in liquid-phase sintering cases such as in this study.

In the study of the coloring mechanism of marble (calcium carbonate), we found the colors of additives indeed control the final color of the sintered compacts. However, the final density was lower (91%) due to the complex

compositions in the system.

Keywords: calcium carbonate, marble, lithium carbonate, sintering, liquid-phase sintering, color.

二、緣由與目的

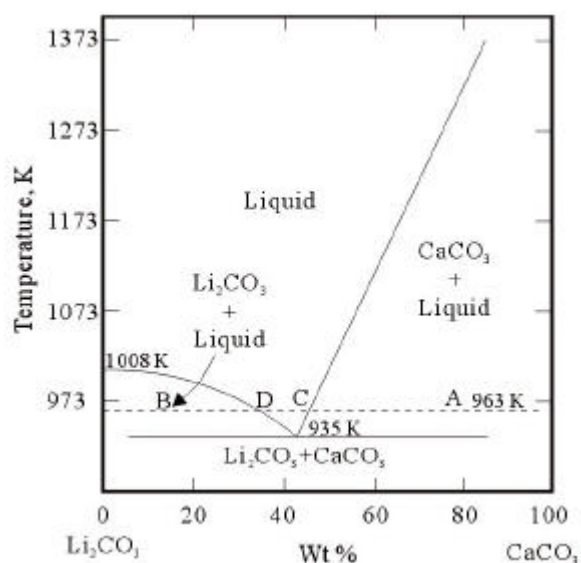
大理岩為石材工業界的一種重要材料，其外觀顏色與紋路是決定其經濟價值的重要因素。根據一般的說法，大理岩的顏色與其內含的雜質成分有密切關係。為了瞭解大理岩的燒結方法與顏色變化因素，以達到人工合成與控制大理岩顏色變化的目的，本計畫除了初步分析比對天然的大理岩中的礦物與雜質成分外，重點是在實驗室內進行燒結實驗，使用人工合成與天然碳酸鈣陶瓷粉末為原料，摻雜少量的陶瓷粉末來控制模擬其顏色的變化。本計畫也要探討碳酸鹽類陶瓷中極為複雜之燒結機制。尤其為了避免碳酸鈣燒結時所發生的高溫分解現象，本實驗除了在二氧化碳等不同氣氛下進行外，也採取液態燒結的方法將燒結溫度控制在大理岩（碳酸鈣）的分解溫度以下。

「燒結」是一個非常複雜的材料製程，其中所牽涉的因素特別多，如材料特性、擴散機制、升溫速率、時間長短、顆粒的大小與幾何型態等，都會影響到最後燒結成品的密度與性質。本計畫主持人有多年從事陶瓷燒結之經驗，近年也進行燒結模型與數值模擬的工作。最近數年來出現了一個新的燒結模型「主導燒結曲線」，可以結合固態燒結狀況下從燒結的初期、中期到晚期三個階段從頭至尾的整個密度變化的過程。其中最令人感到訝異的就是此模型並不被一些基本假設所限制，例如：對於多成分雙相陶瓷材料的固態燒結也能適用。這或許是由於在使用此模型時，採用由燒結數據「合併」成一條曲線的方式，因此具有很大的彈性。為了要能明確的判定其使用範圍，本試驗也提供了一個極不可能符合的液態燒結數據來測試其範圍。

三、結果與討論

（一）液態燒結

雖然一般陶瓷工業界多採用液態燒結以減少燃料費與時間，但因為此過程極難控制與機制過於複雜，因此除了基本半定量的理論外，並無理想的燒結模型可以用來解釋整個燒結過程的變化。本實驗為了能較快速有效的燒結極易分解的碳酸鈣[1-4]，因此也採用液態燒結。圖一是碳酸鈣(CaCO_3)與碳酸鋰(Li_2CO_3)的雙成分相圖[5]，其共晶(eutectic)點在 935 K(662°C)，因此理想的燒結溫度應該在 670°C 左右



圖一、碳酸鈣(CaCO_3)與碳酸鋰(Li_2CO_3)的雙成分相圖[5]。

（二）添加其他陶瓷粉末的影響

本實驗主要共測試添加四種陶瓷粉末，包括 LiCO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 與 NaCl ，分別以 1%、5%、10% 的比例添加至碳酸鈣粉末中。混合均勻後以 520 MPa 壓制成生坯，並以 600°C 、 650°C 、 695°C 在二氧化碳環境下燒結一小時。全部的實驗結果都列在表一。在四種添加物中非常明顯只有 LiCO_3 的燒結密度有顯著的增加，其餘三種的密度都大幅下降。造成此現象的可能原因有三：(1) 生坯中所添加的 2% 黏結劑 PVA 被移除，(2) 所添加的成分會在測比重過程中溶解在水中而損失，與(3) 坯體的膨脹作用等。

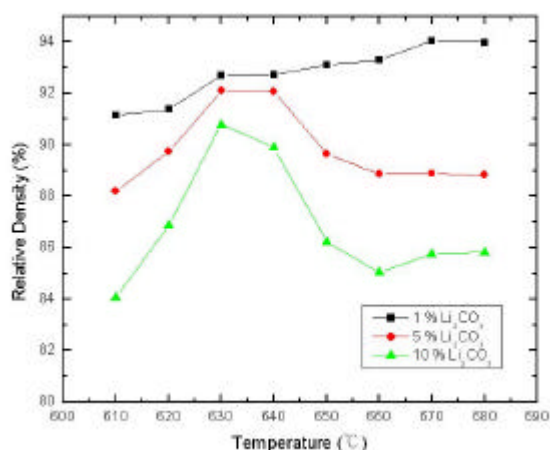
（三）溫度效應

溫度對於坯體的燒結會造成不同的效應。圖二是添加不同比例 Li_2CO_3 的碳酸鈣

表一、四種添加物對 CaCO_3 燒結的影響。

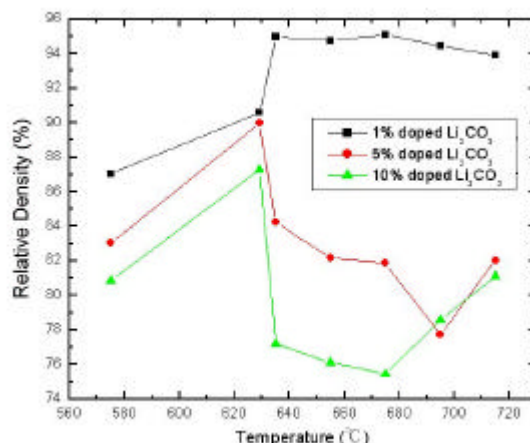
添加物	百分比 (%)	燒結溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	燒結前密度 (%)	燒結後密度 (%)
Li_2CO_3	1	650	84.4	93.2
	5	650	84.4	89.7
	10	650	85.4	84.2
Na_2CO_3	1	600	84.3	80.6
		650	84.8	77.7
	5	600	85.2	78.1
		650	85.3	77.2
	10	600	85.3	71.3
		650	85.8	74.4
K_2CO_3	1	600	84.5	81
		650	85.1	79.5
	5	600	86.4	80.1
		650	86.7	79.8
	10	600	82.9	74
		650	85.5	75.6
NaCl	1	695	84.1	81.1
	5	695	84.2	80.6
	10	695	84.6	81.4

在空氣環境下、不同溫度的燒結結果。在 640°C 以上高添加量的樣本很可能都因為其中的液態量太多而阻礙了燒結，只有 1% 添加量的樣本燒結良好。奇怪的是 Li_2CO_3 - CaCO_3 系統的共晶點為 662°C ，為什麼在低於此溫度時會產生液態實令人不解。本實驗所使用的高溫爐經過精密校正，所以溫度的誤差不應該會差到 20 度。那是否此系統的相圖（圖一）有問題則有待進一步研究。



圖二、在空氣氣氛下不同碳酸鋰添加比例與溫度的燒結結果。

若是在二氧化碳環境下燒結，所得到的溫度效應（圖三）與在空氣下之結果類似。 640°C 的變化更為明顯，而且高添加量樣本的燒結情形更差。這可能是由於其中溶解更多的二氧化碳所造成。反觀 1% 添加量的樣本卻逼近 96%，說明其中的液態量適中，是本計畫各種燒結情況中最佳的樣本。

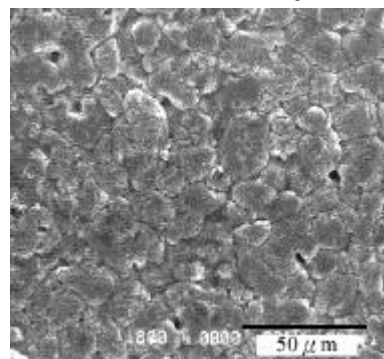


圖三、在二氧化碳氣氛下不同碳酸鋰添加比例與溫度的燒結結果。

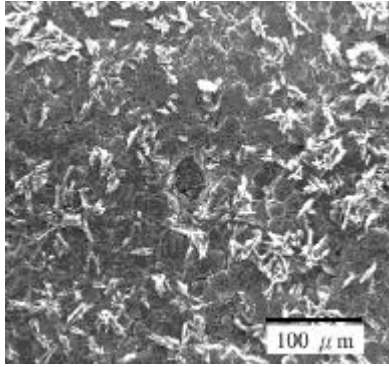
（五）微構造與燒結時間

由掃描式電子顯微鏡(SEM)來觀察比較燒結的樣本，圖四是添加 1% 碳酸鋰的碳酸鈣在 670°C 燒結一小時的相片，圖五則是添加 10% 碳酸鋰的碳酸鈣在 655°C 燒結一小時的相片。可以發現圖五中的孔洞在長軸方向達到 $60\text{ }\mu\text{m}$ ，比碳酸鈣的晶粒還大。這也可以做為前述溶解過量二氧化碳解釋的一個證據。

圖六是添加 1% 碳酸鋰的碳酸鈣在 667°C 長時間燒結的結果。其實燒結的密度在達到 94% 以上後就沒有太大的變化，因此過長的燒結時間並無必要。



圖四、添加 1% 碳酸鋰的碳酸鈣在 670°C 燒結一小時的 SEM 相片。



圖五、添加 10%碳酸鋰的碳酸鈣在 655°C 燒結一小時的 SEM 相片。

(六) MSC 分析結果

本研究之液態燒結的實驗數據出乎意外的仍可得到一條不錯的主導曲線。但此曲線並不能合理預測其他燒結實驗的結果，符合我們在計畫初之預期。

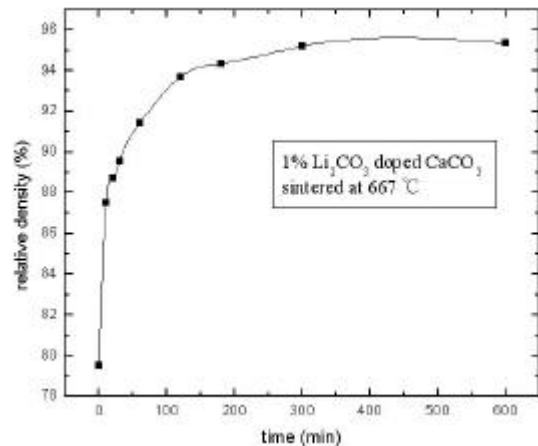
(七) 顏色成因

一般礦物成色機制：雖然礦物可能因為數種原因而具有顏色，例如「晶體場轉變」、「價電轉移」、「色心」等，但本計畫所研究的為黑白顏色相間的九曲大理岩，方解石本身並無顏色，最可能的是其中的雜質礦物造成黑色大理岩。以往認為主要應為石墨質造成黑色[6]，但本研究發現造成黑色九曲大理岩的雜質礦物以綠泥石類礦物為主，石墨反而相對含量不多（圖七）。

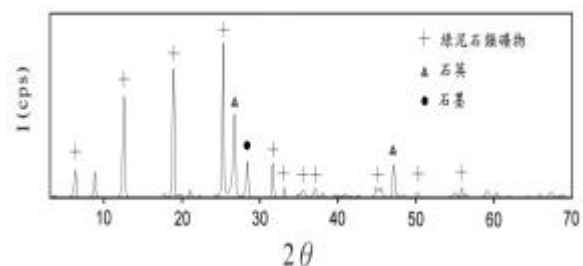
在添加不同顏色粉末的成色研究上發現，燒結後的碳酸鈣顏色的確是隨添加物的顏色來決定。例如添加 1%的鎳（黑色）或氧化鐵（紅色）都使燒結的碳酸鈣呈黑色或紅色。但因為添加了第三種成分使得系統組成更為複雜，干擾了燒結機制的正常進行，因此燒結後之相對密度最高只能達到 91%。

四、計畫成果自評

本計畫在燒結碳酸鈣的研究方面頗有進展，不僅成功的靠液態燒結達到 95%密度的碳酸鈣，而且發現了一些新的研究課題。至於在成色原因的探討方面則只有初步的結果，有待未來繼續努力。



圖六、燒結時間對 1%碳酸鋰—碳酸鈣的燒結結果。



圖七、黑色九曲大理岩中雜質礦物的 x 光繞射分析(Cu K α)。

五、參考文獻

- [1] E. P. Hyatt, I B. Cutler, and M. E. Wadsworth (1958) "Calcium Carbonate Decomposition in Carbon Dioxide Atmosphere," *Journal of the American Ceramic Society*, **41**[2], p70-74. 1958.
- [2] Ronald Barker (1973) "The Reversibility of the Reaction $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$," *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **23**, p. 733-742.
- [3] M.S. Murthy, B.R. Harish, K.S. Rajanandam, K.Y. Kumar and P. Ajoy (1994) "Investigation on the kinetics of thermal decomposition of calcium carbonate," *Chemical Engineering Science*, **49**[13], p. 2198-2204.
- [4] A. Silaban, M. Narcida and D. P. Harison, (1996) "Characteristic of the reversible reaction between $\text{CO}_2(\text{g})$ and calcined dolomite," *Chem. Eng. Comm.*, **146**, p. 149-162.
- [5] 相圖：W. Eitel and W. Skaliks (1929) "Concerning a Few Double carbonates of Alkalis and Alkaline Earths," *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **183**[3], p.263-86.
- [6] 陳其瑞，台灣的大理岩，經濟部中央地質調查所，民國八十五年六月。