

傳統建築灰作材料熱反應性質及其種類之分析研究

王貞富* 陳淮之** 金城*** 邱上嘉****

關鍵詞：傳統建築，灰作，配比，熱分析

摘要

本研究以微分熱重量分析法應用於灰作試體的成分分析，共探討 4 種純化合物、4 種純化合物之混合物、11 種灰作材料、14 種灰作材料之混合物、及台中刑務所演武場 6 個實際試體，試體分別置於 20%CO₂ 中性化試驗機 21 天與室內 49 天兩種方式來養護，試驗時以每分鐘上升 5°C、10°C、20°C 分別加熱至 1000°C，然後比對其裂解溫度來分析材料之種類。

研究結果顯示，未混合的材料皆有其特定裂解溫度，其溫度隨著升溫速率的加快、試體碳化程度增加而提高；同時，透過比對試體顯著裂解點數量與裂解溫度大小，亦可輕易辨識出試體材料之數量及材料種類，故對於古蹟及歷史建築灰作材料之分析將有相當大之助益。

A Practicability Study on Applying Thermogravimetry Method in Analyzing Lime Work Proportion and Compositions of Heritage and Historic Buildings

Chen-Fu Wang* Huai-Chih Chen** Cherng Chin*** Shang-Chia Chiou****

KEYWORDS : Brick Buildings, Traditional Mortar, Material Compositions, Thermogravimetry

ABSTRACT

Derivative thermogravimetric analysis (DTG) was used to analyze traditional mortar compositions in this study. These analyses tested for 4 different chemical compounds, 4 different chemical compound mixtures on 11 different raw materials used in mortar and 14 different mortar mixtures. The mortar samples were cured in either an elevated carbon dioxide atmosphere chamber at 20% CO₂ for 21 days, or a natural environment for 49 days. The samples were then examined with three different heating rates - 5°C/min, 10°C/min and 20°C/min - up to 1000°C.

Results show each raw mortar material owns its unique cracking temperature and the cracking temperature rises with increasing heating rate and degree of carbonation. Through determining the cracking temperature, DTG helps to identify the compositions of mortars with a qualitative and quantitative way.

*雲林科技大學空間設計系副教授

Associate professor, Department of Architecture and Interior Design, National Yunlin University of Science and Technology, Taiwan

**雲林科技大學設計學研究所博士生(通訊作者 Email: t860465@yahoo.com.tw)

Ph.D. Student, Graduate School of Design, National Yunlin University of Science and Technology, Taiwan

***雲林科技大學設計學研究所博士生

Ph.D. Student, Graduate School of Design, National Yunlin University of Science and Technology, Taiwan

****雲林科技大學空間設計系教授

Professor, Department of Architecture and Interior Design, National Yunlin University of Science and Technology, Taiwan



一、前言

灰作材料的使用在古蹟及歷史建築許多構件或部位都可見到，但過去由於缺乏客觀之材料分析方法可應用，修復時常憑藉匠師主觀經驗與喜好來決定灰作材料種類與配比，不但毫無科學依據，也常導致不當之修復結果，損及古蹟及歷史建築之風貌與價值。本研究嘗試以微分熱重量分析法(DTG)應用於傳統灰作材料之分析，利用不同物質在加熱過程會產生脫水、氧化、蒸發、昇華、燃燒、或裂解等變化之特性來解析出物質的種類 (蔡正千，1993)。

本試驗係以微分熱重量分析法進行灰作材料種類的辨識，期待未來能應用於古蹟或歷史建築修復工程與調查記錄，做為建立傳統灰作材料辨識的基礎。研究之目的共有二項，除探討微分熱重量分析法應用於灰作材料分析之可行性外，另外也希望利用此方法來建立傳統灰作材料熱反應特性之資料庫，作為實際案例修復與分析時之參考依據。

二、文獻回顧

熱分析法(廉慧珍等，1996)可分成熱重量分析(thermogravimetric analysis, TG)與微分熱重量分析(derivative thermogravimetric analysis, DTG)，熱重量分析方法係透過試體加熱過程中所記錄之溫度與質量變化關係來解析材料質量損失與溫度之關係，而微分熱重量分析則是將重量分析記錄之溫度與質量變化資料，以質量對時間微分(dm/dt)來找出重量變化劇烈之顯著裂解溫度，以作為材料種類之判讀基準(圖 1)。

周志明(2002)及王新衡(2003)藉由田野調查及匠師訪談，發現臺灣早期建築灰作使用的材料包括石灰、蚶殼灰、蚶殼粉、砂、黏土、糯米漿、黑糖漿、麻絨、稻梗、稻殼等，其中黏土、石灰、蚶殼灰與黑糖漿為黏著材料，而砂、稻殼、稻梗與蚶殼粉則為填充材料；不同地區、不同匠師通常會有不同施作方式，但使用材料種類則差異不大，只是配比有明顯的相異。

在傳統灰作材料分析方面，周志明(2002)、王新衡(2003)、洪煌凱(2003)、陳淮之(2004)、李泓銘(2005)等利用 X 光能量分散光譜分析(EDS)、X 光繞射分析(XRD)、X 光螢光分析(XRF)等半定性、定量儀器進行材料分析，發現傳統灰作主要組成成分為碳酸鈣(CaCO_3)及二氧化矽(SiO_2)，其他尚有氧化鈦(TiO_2)、三氧化二鋁(Al_2O_3)、三氧化二鐵(Fe_2O_3)、氧化錳(MnO)、氧化鎂(MgO)，但分析結果之精度並無法滿足工程所需。由此可知，傳統以訪談得到之結果有很大誤差，而利用 EDS、XRD、XRF 方法，得到之精度則不敷工程使用。

此外，儘管化學滴定法也可以達到部分熱分析法的結果，然而因為過程費工費時、需要校正排除干擾因子等，加上無法將分析結果視覺圖形化提供直覺判讀，是化學滴定應用於傳統灰作材料配比分析的缺點。

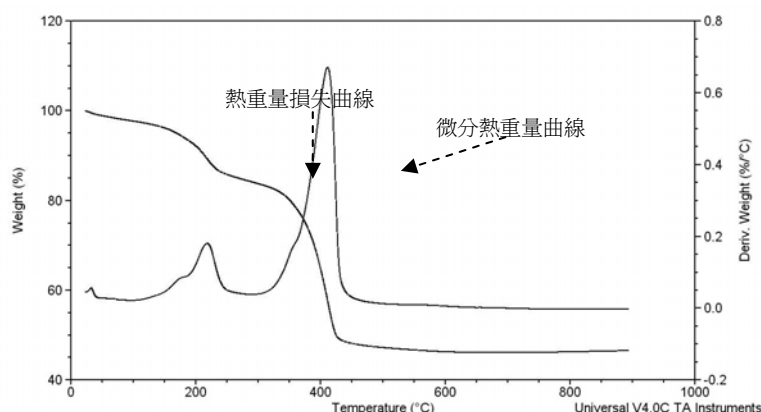


圖 1 熱—重量損失關係曲線與微分熱重量曲線圖



三、研究方法

由於不同物質之組成元素或分子結構皆不相同，因此受熱後之反應也會有所差異，在特定溫度作用下，物質會產生化學變化或物理變化，或物理、化學變化同時產生，也有可能不發生任何反應。當物質受熱並產生化學或物理變化時，因元素或分子重組、裂解，常會伴隨著吸熱、放熱等能量轉換，以及重量或體積之變化，這些現象統稱為熱反應或熱效應，為熱分析相當重要之依據，故若能妥善利用物質間之熱反應差異關係，包括溫度與物質體積、重量或能量吸收變化，便能辨別出複合物質中之材料種類(Wendlandt, 2000)。

傳統建築灰作材料(表 1)主要為白灰、蚶殼灰、黑糖漿、糯米漿、黏土、砂、麻絨、稻殼、及稻梗等。白灰與蚶殼灰主要成份為 CaO 、 MgO ，其中 CaO 含量約 85%、 MgO 之含量約 5% 左右(王新衡, 2003)； CaO 、 MgO 活性相當高，室溫下即容易吸收水分而變成 Ca(OH)_2 及 Mg(OH)_2 ，然後再與空氣中的 CO_2 反應成為堅硬的 CaCO_3 與 MgCO_3 。砂與黏土成份類似，皆為無機之 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 ，黏土粒徑較小、砂粒徑較大，兩者化性穩定，不易與其他物質發生化學反應，需要高溫方能產生變化。黑糖漿與糯米漿同屬有機化合物，組成元素類似但排列方式不同，雖能溶於水，卻不易與其他物質產生化學變化。麻絨及稻殼主要成份為有機纖維、無氮抽出物、粗蛋白質，其元素鏈結方式複雜，故也不易與其他物質產生化學變化。

灰作材料中只有白灰與蚶殼灰容易與 H_2O 及 CO_2 產生化學反應，進而變成堅硬的碳酸鈣與碳酸鎂；白灰中的 MgO 含量較低，故灰作強度與材料特性係控制在 CaO 之化學變化程度。由於傳統建築灰作的強度主要由碳酸鈣所提供，因此辨別白灰的存在與比例是進行配比分析時很重要的項目之一。

本研究利用熱重分析儀逐一檢視純化合物、灰作原料的裂解溫度與裂解點(物質開始反應到結束的溫度區間稱為裂解溫度，過程中重量損失速率最快的溫度稱為裂解點)，再根據訪談所得之配比混合材料，以自然養護 49 天與 20% CO_2 養護至完全碳化(約 21 天)，並以 5°C/分、10°C/分、以及 20°C/分(20°C/分為日本コンクリート工學協會建議值《コンクリートの試験・分析マニュアル》)三種加熱速率加熱至 1000°C(儀器容量為 1000°C)，以探討不同材料、不同配比、升溫速率、碳化程度等對於裂解溫度的影響。

表 1 灰作材料及化學成份(王新衡, 2003)

材料	功用	化學成份
白灰	黏著料	CaO 、 MgO ...等
蚶殼灰	黏著料	CaO 、 CaCO_3 ...等
黑糖漿	黏著料	多糖類之碳水化合物
糯米漿	黏著料	澱粉類之碳水化合物
黏土	黏著料、填充料	SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 ...等
砂	填充料	SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 ...等
麻絨、稻梗、稻殼	填充料	粗纖維、灰分、無氮抽出物、粗蛋白質

四、試驗規劃與試體製作

本研究之試體共包括純化合物、純化合物之混合物、單一灰作原料、混合灰作原料試體等四種；純化合物以白灰主要成分為主，係用來建立各純化合物裂解溫度基礎資料；純化合物之混合物試體則用來檢視純化合物混合時，裂解溫度是否會產生變化；單一灰作原料的熱分析目的除用於建立裂解溫度基礎資料外，也將用來作為混合灰作原料試體試驗後之比對基礎資料。製作試體時分別以自然環境及高濃度二氧化碳環境兩種方式加以養護，試體命名方式如表 2 所示，而相關試體規劃

與製作說明如下：

表 2 試體命名原則

範例：	□-□-□
說明：	第一個□代表試體種類，包括純化合物(碳酸鈣、碳酸鎂、氫氧化鈣、氫氧化鎂)、純化合物混合材料(混化 1、.....混化 4)、單一灰作材料(白灰、蚶灰、黏土、糯米、黑糖、麻絨、稻梗、稻殼、砂)、混合灰作材料(混單 1、.....混單 7；混 1、.....混 7)等。 第二個□代表試驗時升溫速率，5、10、20 分別代表 5°C/分、10°C/分、20°C/分三種升溫速率。 第三個□代表養護環境，N 為自然養護，C 為 20%二氧化碳養護。

1. 試驗設備與裝置

試驗使用之設備包括(1)拌合機、(2)中性化試驗機(恆溫恆濕，CO₂ 濃度範圍為 0~40%)、(3)熱重分析儀(機型為 TA Instrument TGA 2050)。

2. 試體製作

試體使用之灰作材料包括白灰、蚶殼灰、黏土、糯米漿、砂、黑糖漿、麻絨、稻梗、稻殼等，與對照用的純化合物材料包括碳酸鈣、氫氧化鈣、碳酸鎂、氫氧化鎂等，純化合物材料皆為日本島久藥品株式會社試藥壹級化學標準品，外觀為白色粉末，純度 99.3%以上；灰作材料：白灰為關仔嶺特白灰；蚶殼灰為彰化王功生產之蚶殼粉所燒製；黏土由黃土壤純化得之，純度極高且含砂量少，液性限度 18.69%，塑性指數為 13.41%，比重約為 2；糯米漿係依匠師訪談結果調製而成，含水率接近 80%，比重為 1.08；砂為符合 CNS A2261 之標準砂；黑糖漿為虎尾糖廠製造，含水率約 70%；麻絨係產於台南六甲地區，由植物纖維製成；稻梗、稻殼則產於雲林斗六。

(1) 純化合物試體

純化合物試體包含碳酸鈣、氫氧化鈣、碳酸鎂、氫氧化鎂等，共規劃 4 種純化合物試體(每種 3 個，表 3)與 4 種不同配比純化合物的混合材料試體(每種 3 個，表 4)。

(2) 灰作材料試體

灰作材料試體包含白灰、蚶殼灰、黏土、糯米漿、標準砂、黑糖漿、麻絨、稻梗、稻殼等 11 種，共規劃 33 個試體(表 5)。

(3) 混合灰作材料試體

混合灰作材料試體共規劃二類試體，第一類為單一灰作混合材料試體，共有 42 個試體(表 6)，每一個試體都只有白灰及另一種灰作材料，共有 7 種配比，每種配比有 2 種養治方式；第二類試體為灰作混合材料試體(表 7)，乃根據匠師訪談結果，以白灰、黏土為主要材料分別混入 2~3 種灰作材料，規劃 7 種共 21 個試體。

試體製作時，先將灰作原料及水(水灰比皆控制在 0.4)放入拌合機中，以中速(120rpm)拌合 1 分鐘、停留 1 分鐘、再拌合 2 分鐘，接著以木槌將墘料錘鍊 1000 下，最後填入 5cm×5cm×2.5cm 鐵模中。試體置於室溫 48 小時後，一半數量置入恆溫養治室(溫度 25±2°C)內以自然養護 49 天，其餘置入中性化試驗機，以溫度 23°C、相對溼度 50%、及 20%二氧化碳環境養護 21 天；其中第二類混合灰作材料試體部分，為符合古蹟或歷史建築物之實際現況，僅以已碳化試體作為分析對象。



試體經中性化試驗機養護至齡期後，將試體取出切開並以酚酞進行噴塗，確定無發色反應後即進行微分熱重量試體製作；待試體養護完成後將其烘乾，以研鉢研磨至粉末狀、0.3mm 篩網篩分、電子秤秤重(約 50g)後，用攪拌器均勻攪拌即完成試體之製作。

五、熱分析試驗

5-1 試驗步驟與過程

將製作完成之試體約 20mg 置入熱重分析儀中，設定熱重分析儀器之加熱速率與最高溫度(溫度容量為 1000°C，氮氣流量為 60ml/min)，然後啟動開關，即可進行試驗。

5-2 試驗結果

5-2-1 純化合物試體

圖 2~圖 5 分別為碳酸鈣、氫氧化鈣、碳酸鎂、氫氧化鎂試驗後之微分熱重量關係曲線圖，試驗結果顯示，升溫速率越小，每種試體之裂解溫度區間越窄、裂解點越低及越明顯(曲率越大)。若以相同升溫速率條件來看，碳酸鈣-5-N 有一處明顯之裂解點(圖 2)，此裂解點為碳酸鈣裂解成氧化鈣與二氧化碳時之溫度；碳酸鎂-5-N 有二處明顯裂解點(圖 4)，第一處為試體中之結晶水散逸，而第二處裂解點才是碳酸鎂裂解成氧化鎂與二氧化碳之溫度；氫氧化鈣-5-N 與氫氧化鎂-5-N 的試體原先預估應僅有一處明顯裂解點，但因試體為受到空氣中二氧化碳的影響，導致部分試體已碳化成碳酸鈣與碳酸鎂，故出現二處明顯的裂解點(圖 3、圖 5)，惟第二處裂解點曲率較小、較不明顯，圖 3 中試體第一處裂解點為氫氧化鈣裂解成氧化鈣及水蒸氣之溫度，第二處裂解點則為碳酸鈣裂解成氧化鈣與二氧化碳時之溫度；圖 5 之第一處裂解點為氫氧化鎂裂解成氧化鎂與水蒸氣之溫度，而第二處裂解點則為碳酸鎂裂解成氧化鎂與二氧化碳時之溫度。綜觀而言，各化合物之裂解溫度由高而下分別為碳酸鈣 > 碳酸鎂 > 氫氧化鈣 > 氫氧化鎂。

表 3 純化合物試體試驗結果

試體編號	材料成分	裂解溫度(°C)/裂解點(°C)/反應式	
		第一裂解點	第二裂解點
碳酸鈣-5-N	碳酸鈣	555~717/696.88/A	
碳酸鈣-10-N		566~741/718.52/A	
碳酸鈣-20-N		594~792/759.45/A	
氫氧化鈣-5-N	氫氧化鈣	328~423/393.82/B	562~656/617.81/A
氫氧化鈣-10-N		328~431/395.78/B	547~614/591.06/A
氫氧化鈣-20-N		329~467/419.47/B	593~700/655.41/A
碳酸鎂-5-N	碳酸鎂	189~254/218.16/E	362~441/411.75/C
碳酸鎂-10-N		188~258/221.46/E	374~469/428.02/C
碳酸鎂-20-N		182~247/216.8/E	382~468/424.3/C
氫氧化鎂-5-N	氫氧化鎂	309~376/358.22/D	520~608/574.65/C
氫氧化鎂-10-N		313~400/376.53/D	537~602/573.65/C
氫氧化鎂-20-N		300~397/375.69/D	557~642/600.97/C

備註：A：CaCO₃→CaO+CO₂，B：Ca(OH)₂→CaO+H₂O，C：MgCO₃→MgO+CO₂，D：Mg(OH)₂→MgO+H₂O，E：結晶水散逸，F：黏土吸附水脫水，G：黏土層間水脫水，H：黏土結晶水脫水，I：糯米化學鍵斷裂，J：黑糖化學鍵斷裂，K：麻絨化學鍵斷裂，L：稻梗化學鍵斷裂，M：稻殼化學鍵斷裂。

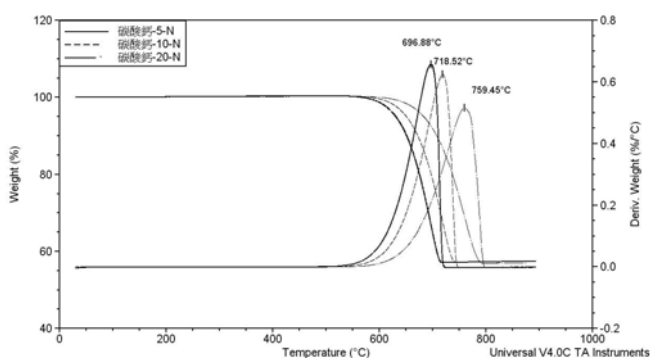


圖 2 碳酸鈣熱裂解圖(包括熱重量損失曲線)

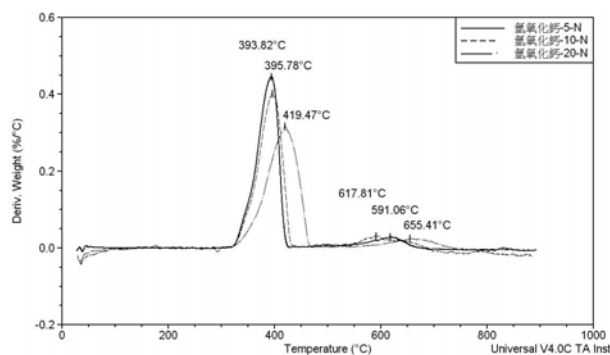


圖 3 氫氧化鈣熱裂解圖

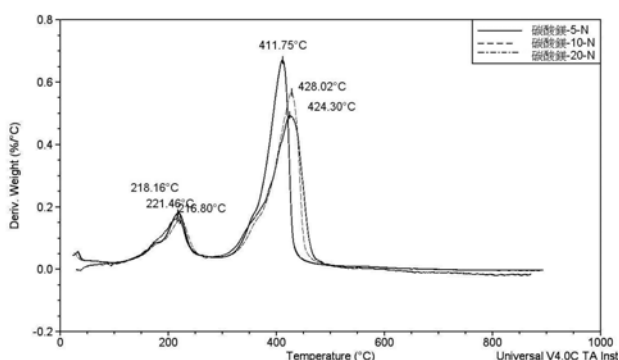


圖 4 碳酸鎂熱裂解圖

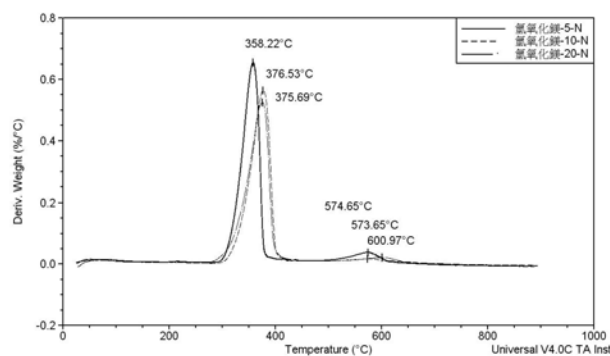


圖 5 氫氧化鎂熱裂解圖

5-2-2 純化合物混合試體

表 4 試驗結果中，同樣可見到升溫速度越慢、各試體之裂解溫度區間越窄、裂解點溫度越低及波峰越明顯之現象，由於各試體對升溫速率之反應現象相同，故本文在圖 6~圖 9 中僅擷取升溫速率為 5°C/分之曲線進行討論，以減少多條曲線重疊時之干擾。

混化 1-5-N 之材料包括碳酸鈣與氫氧化鈣，試驗後僅產生二處顯著裂解點，與表 3 中碳酸鈣、氫氧化鈣之裂解點相當接近(圖 6)；混化 2-5-N 材料為碳酸鈣與碳酸鎂，試驗後有三處顯著裂解點，三處裂解溫度都與單一物質之試驗結果(表 3)相符(圖 7)，第一至第三裂解點分別為結晶水散逸、碳酸鎂裂解、碳酸鈣裂解；混化 3-5-N 材料為氫氧化鈣、氫氧化鎂之混合物，試驗後有三處顯著裂解點(圖 8)，裂解溫度與單一材料之試驗結果(表 3)相近，第一處、第二處、第三處裂解點分別為氫氧化鎂、氫氧化鈣、碳酸鈣裂解之溫度；混化 4-5-N 之試體含有氫氧化鈣、碳酸鎂，試驗後有三處顯著裂解點(圖 9)，此三處裂解點之溫度也與單一物質試驗結果(表 3)相近。圖 6~圖 9 中，因試體重量比例與單一物質之比例不同，故圖中縱軸之差異會較明顯。



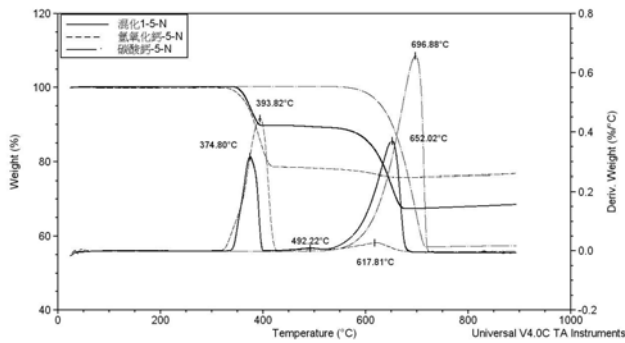


圖 6 混化 1-5-N 與碳酸鈣、氫氧化鈣之熱裂解圖

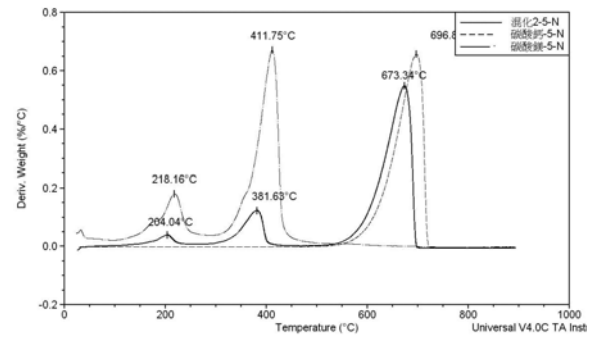


圖 7 混化 2-5-N 與碳酸鈣、碳酸鎂之熱裂解圖

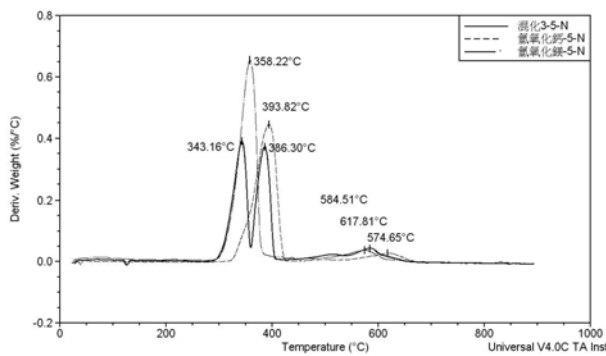


圖 8 混化 3-5-N 與氫氧化鈣、氫氧化鎂之熱裂解圖

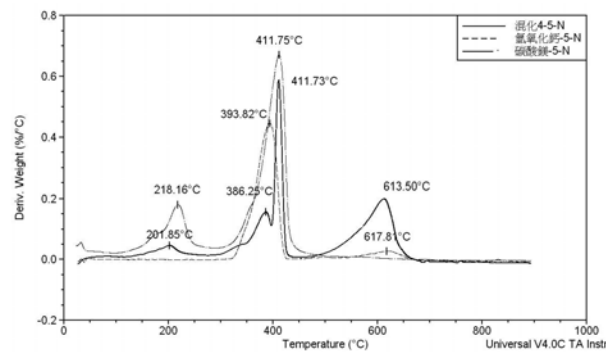
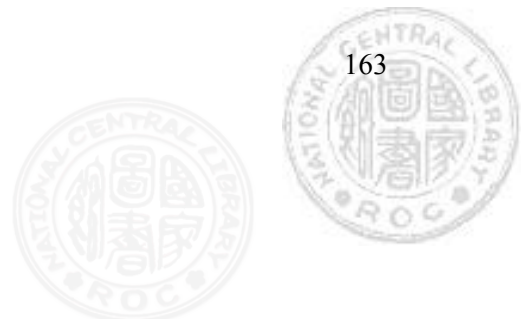


圖 9 混化 4-5-N 與氫氧化鈣、碳酸鎂之熱裂解圖

表 4 純化合物混合試體試驗結果

試體編號	材料成分與比例 (重量比)	裂解溫度(°C)/裂解點(°C)/反應式		
		第一裂解點	第二裂解點	第三裂解點
混化 1-5-N	碳酸鈣(5), 氫氧化鈣(5)	341~396/374.80/B	524~678/652.02/A	
混化 1-10-N		344~407/388.73/B	568~716/686.97/A	
混化 1-20-N		360~428/401.47/B	585~755/723.24/A	
混化 2-5-N	碳酸鈣(8), 碳酸鎂(2)	183~231/204.04/E	322~401/381.63/C	556~697/673.34/A
混化 2-10-N		167~228/204.01/E	347~422/397.17/C	572~726/696.17/A
混化 2-20-N		162~235/209.28/E	355~438/410.64/C	593~759/728.77/A
混化 3-5-N	氫氧化鈣(5), 氫氧化鎂(5)	298~360/343.16/D	360~406/386.30/B	539~641/584.51/A
混化 3-10-N		287~368/350.37/D	368~419/395.02/B	568~674/613.76/A
混化 3-20-N		305~380/359.34/D	380~435/407.77/B	581~691/626.13/A
混化 4-5-N	氫氧化鈣(8), 碳酸鎂(2)	349~397/386.25/B	397~428/411.73/C	538~653/613.50/A
混化 4-10-N		360~421/405.50/B	421~451/435.94/C	547~701/654.86/A
混化 4-20-N		368~428/412.83/B	428~461/446.03/C	573~723/682.10/A

備註：A：CaCO₃→CaO+CO₂，B：Ca(OH)₂→CaO+H₂O，C：MgCO₃→MgO+CO₂，D：Mg(OH)₂→MgO+H₂O，
E：結晶水散逸，F：黏土吸附水脫水，G：黏土層間水脫水，H：黏土結晶水脫水，I：糯米化學鍵斷裂，
J：黑糖化學鍵斷裂，K：麻絨化學鍵斷裂，L：稻梗化學鍵斷裂，M：稻殼化學鍵斷裂。



5-2-3 單一灰作材料試體

單一灰作材料試體共規劃 11 種(33 個)試體(表 5)，白灰-5-N、白灰-10-N、白灰-20-N 試體試驗後可見三處顯著裂解點(圖 10)，比較於表 3 純化合物之試驗結果(表 3)，即可證明白灰材料包含有氫氧化鎂、氫氧化鈣、碳酸鈣，其中第一處裂解點為氫氧化鎂裂解、第二裂解點為氫氧化鈣裂解、第三裂解點為碳酸鈣裂解；白灰-5-C、白灰-10-C、白灰-20-C 試驗後出現二處顯著裂解點(圖 11)，比較於表 3 後，可發現碳化後白灰材料包含有氫氧化鈣、碳酸鈣，分別為氫氧化鈣裂解、碳酸鈣裂解。蚵灰-5-N、蚵灰-10-N、蚵灰-20-N 試體試驗後有三處顯著裂解點(圖 12)，與未碳化白灰材料類似，包含氫氧化鎂、氫氧化鈣、碳酸鈣；蚵灰-5-C、蚵灰-10-C、蚵灰-20-C 試體試驗後僅有一處顯著裂解點(圖 13)，其裂解溫度與表 3 之碳酸鈣裂解點相近。黏土試驗後雖有三處顯著裂解點，但三處裂解點並非物質產生化學變化，而是黏土中吸附水、層間水、與結晶水脫水(孔繁盛，2004)。糯米、黑糖、麻絨、稻梗、稻殼試驗後皆僅有一處顯著裂解點，係屬於化合物鏈結斷裂，惟裂解溫度普遍不高，分別為糯米 242°C~352°C、黑糖 174°C~285°C、麻絨 230°C~400°C、稻梗 269°C~350°C、稻殼 287°C~299°C。砂試體加溫至 1000°C 後，並無任何顯著裂解點。

比較碳化、與未碳化之白灰與蚵灰試驗結果，碳化後試體(圖 11、圖 13)在碳酸鈣處裂解點之波峰高度及曲率明顯大於未碳化試體(圖 10、圖 12)，而在氫氧化鈣裂解處之現象則剛好相反，顯見碳化試體中之碳酸鈣數量會明顯增加，而氫氧化鈣則因碳化為碳酸鈣，故數量會減少。

表 5 灰作材料試體試驗結果

試體編號	材料成分	裂解溫度(°C)/裂解點(°C)/反應式		
		第一裂解點	第二裂解點	第三裂解點
白灰-5-N	未碳化白灰	262~321/287.23/D	335~410/384.1/B	533~612/581.46/A
白灰-10-N		275~336/296.31/D	323~423/396/B	548~634/600.51/A
白灰-20-N		268~330/293.58/D	338~432/393.14/B	558~657/613.73/A
白灰-5-C	已碳化白灰	318~418/369.87/B	547~694/667.42/A	
白灰-10-C		343~436/388.55/B	553~730/696.4/A	
白灰-20-C		343~436/391.68/B	574~740/710.15/A	
蚵灰-5-N	未碳化蚵灰	264~295/285.26/D	334~402/376.13/B	532~602/574.86/A
蚵灰-10-N		276~313/293.19/D	342~423/391.25/B	528~631/599.8/A
蚵灰-20-N		267~312/288.3/D	328~438/400.14/B	564~653/612.96/A
蚵灰-5-C	已碳化蚵灰	544~690/673.31/A		
蚵灰-10-C		563~725/696.09/A		
蚵灰-20-C		580~751/717.93/A		
黏土-5-N	黏土	80~105/89.32/F	209~254/221.41/G	392~571/463.58/H
黏土-10-N		83~110/93.64/F	207~260/223.87/G	396~601/467.68/H
黏土-20-N		86~120/97.3/F	207~260/226/G	386~592/490.16/H
糯米-5-N	糯米	242~350/298.06/I		
糯米-10-N		250~352/308.5/I		
糯米-20-N		264~350/312.93/I		



黑糖-5-N	黑糖	174~252/200.71/J		
黑糖-10-N		172~274/207.5/J		
黑糖-20-N		181~285/215.0/J		
麻絨-5-N	麻絨	242~400/337.85/K		
麻絨-10-N		230~400/344.77/K		
麻絨-20-N		232~400/352.84/K		
稻梗-5-N	稻梗	269~337/311.82/L		
稻梗-10-N		278~350/320.88/L		
稻梗-20-N		281~350/327.39/L		
稻殼-5-N	稻殼	287~380/329.19/M		
稻殼-10-N		301~399/347.42/M		
稻殼-20-N		305~394/342.96/M		
砂-5-N	砂	無明顯熱裂解反應		
砂-10-N		無明顯熱裂解反應		
砂-20-N		無明顯熱裂解反應		

備註：A： $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ，B： $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ ，C： $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$ ，D： $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$ ，
E：結晶水散逸，F：黏土吸附水脫水，G：黏土層間水脫水，H：黏土結晶水脫水，I：糯米化學鍵斷裂，
J：黑糖化學鍵斷裂，K：麻絨化學鍵斷裂，L：稻梗化學鍵斷裂，M：稻殼化學鍵斷裂。

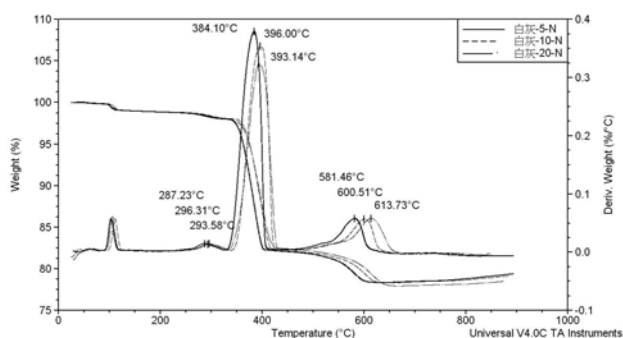


圖 10 白灰-5-N、白灰-10-N、白灰-20-N 之熱裂解圖

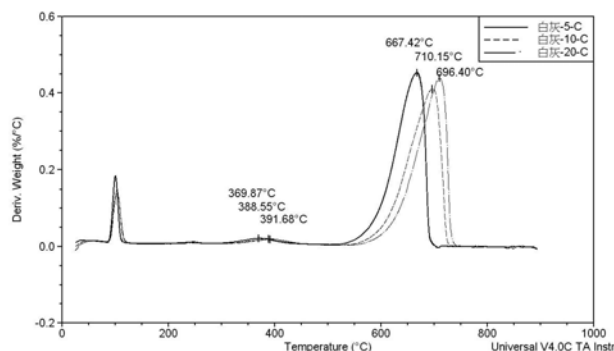


圖 11 白灰-5-C、白灰-10-C、白灰-20-C 之熱裂解圖

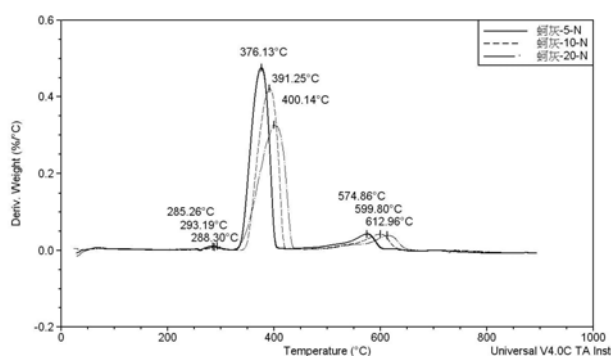


圖 12 蚶灰-5-N、蚶灰-10-N、蚶灰-20-N 之熱裂解圖

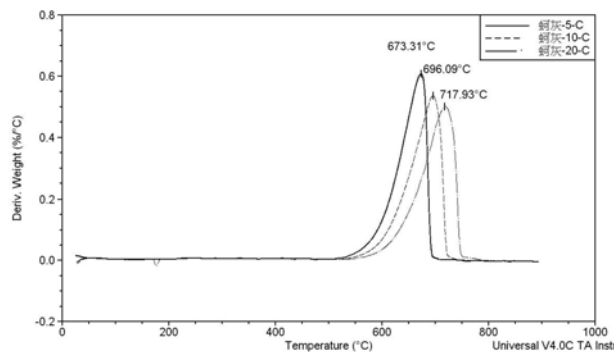


圖 13 蚶灰-5-C、蚶灰-10-C、蚶灰-20-C 之熱裂解圖



5-2-4 單一灰作混合材料試體

單一灰作混合材料試體以白灰為主體，分別單獨加入砂、黏土、糯米漿、黑糖、麻絨、稻梗、稻殼等，各試體主要裂解溫度詳見表 6。混單 1-5-N 試體材料為未碳化白灰與黏土，試驗後有四處顯著裂解溫度，比較於表 3、表 5 純化合物與灰作原料之試驗結果，可證明四處裂解點分別為黏土層間水脫水、氫氧化鎂裂解、氫氧化鈣裂解、碳酸鈣裂解。混單 1-5-C 材料與混單 1-5-N 試體相同，但試體經碳化處理，試驗後有四處顯著裂解點，前二處裂解點反應類似，惟氫氧化鈣多數已碳化成碳酸鈣，故裂解之峰值降低，而碳酸鈣峰值則升高。混單 2-5-N、混單 2-5-C 試體材料為白灰、砂，試驗後皆有一處顯著裂解點，比較於表 3、表 5 之試驗結果，該裂解點為碳酸鈣產生裂解之溫度。混單 3-5-N、混單 3-5-C 試體材料皆為白灰與糯米，後者白灰已經碳化處理，試驗後二類試體試驗結果差異不大，都可見到三處顯著裂解點，對照於表 3、表 5 之試驗結果，三處裂解點分別為糯米分子鏈結斷裂、氫氧化鈣裂解、碳酸鈣裂解。混單 4-5-N、混單 4-5-C 試體材料為白灰與黑糖，二類試體試驗結果差異並不明顯，都有三處顯著裂解點，且裂解溫度也都相當接近，對照於表 3、表 5 後，顯示三處裂解點為黑糖分子鏈結斷裂、氫氧化鈣裂解、碳酸鈣裂解。混單 5-5-N、混單 5-5-C 試體材料為白灰與麻絨，試驗後之結果類似，都有三處顯著裂解點、裂解溫度也都接近，比對於表 3、表 5 之試驗結果，三處裂解點分別為麻絨分子鏈結斷裂、氫氧化鈣裂解、碳酸鈣裂解。混單 6-5-N、混單 6-5-C 試體材料為白灰與稻梗，試驗結果有部分差異，碳化之試體僅有二處顯著裂解點，分別為稻梗分子鏈結斷裂、碳酸鈣裂解，而未碳化試體則有三處顯著裂解點，為稻梗分子鏈結斷裂、氫氧化鈣裂解、碳酸鈣裂解。混單 7-5-N、混單 7-5-C 試體材料為白灰與稻殼，二類試體試驗結果類似，都可見到三處顯著裂解點且裂解溫度相近，對照於表 3、表 5 純化合物與灰作原料之試驗結果，三處裂解點分別為稻殼分子鏈結斷裂、氫氧化鈣裂解、碳酸鈣裂解。

表 6 中，混單 3-5-C、混單 4-5-C、混單 5-5-C、混單 7-5-C 試體中，經碳化與未經碳化試體試驗結果差異不大，顯見經碳化處理試體內部仍存在著些許氫氧化鈣。其中混單 2-5-N 到混單 2-20-C 等六個試體，成分皆為白灰與砂，添加砂會造成試體孔隙率增加，加上砂的單位重量高，實驗設計以水灰比為主而非坍度、流度等，因此在固定水灰比的設定下造成用水增加，當試體水分揮發後產生許多孔隙，提高試體與二氧化碳接觸機會，因此在相同養護時間內，試體的氫氧化鈣皆已碳化成碳酸鈣。

表 6 單一灰作混合材料試體試驗結果

試體編號	材料成分與比例 (重量比)	裂解溫度(°C)/裂解點(°C)/反應式			
		第一裂解點	第二裂解點	第三裂解點	第四裂解點
混單 1-5-N	白灰(360)， 黏土(150)	222~258/235.9 /G	293~343/325.62 /D	362~396/381.69 /B	548~673/637.64 /A
混單 1-10-N		215~269/242.37 /G	300~354/333.07 /D	369~412/392.03 /B	583~706/673.98 /A
混單 1-20-N		218~272/247.06 /G	300~353/330.51 /D	360~419/396.99 /B	608~727/696.81 /A
混單 1-5-C	白灰(360)， 黏土(150)	230~249/236.20 /G	321~363/341.38 /D	561~685/658.47 /A	
混單 1-10-C		225~260/231.59 /G	307~380/347.34 /D	582~717/690.25 /A	
混單 1-20-C		230~259/231.94 /G	315~397/359.61 /D	614~745/703.28 /A	
混單 2-5-N	白灰(360)， 砂(150)	536~670/628.88 /A			



混單 2-10-N		529~682/647.8 /A			
混單 2-20-N		563~720/695.24 /A			
混單 2-5-C	白灰(360), 砂(150)	558~670/641.44 /A			
混單 2-10-C		571~695/666/ A			
混單 2-20-C		577~722/683.5 /A			
混單 3-5-N	白灰(360), 糯米(38)	206~328/290.43 /I	365~404/383.16 /B	556~685/655.83 /A	
混單 3-10-N		218~326/284.16 /I	368~406/385.69 /B	564~712/686.04 /A	
混單 3-20-N		217~311/274.58 /I	366~419/398.45 /B	581~718/694.1/ A	
混單 3-5-C	白灰(360), 糯米(38)	257~322/291.05 /I	370~412/390.6/ B	562~689/666.56 /A	
混單 3-10-C		256~330/296.52 /I	370~435/405.4/ B	585~717/693.6/ A	
混單 3-20-C		268~336/300.43 /I	384~460/418.73 /B	609~747/720.38 /A	
混單 4-5-N	白灰(360), 黑糖(87)	195~292/246.21 /J	361~412/387.83 /B	524~750/641.09 /A	
混單 4-10-N		195~292/238.18 /J	360~418/393.83 /B	558~783/669.75 /A	
混單 4-20-N		191~286/239.25 /J	361~408/392.6/ B	555~703/672.1/ A	
混單 4-5-C	白灰(360), 黑糖(87)	185~254/224.05 /J	380~412/398.11 /B	563~700/664.6/ A	
混單 4-10-C		184~278/226.95 /J	385~421/405.09 /B	563~700/674.88 /A	
混單 4-20-C		186~287/235.82 /J	390~441/416.77 /B	617~750/715.07 /A	
混單 5-5-N	白灰(360), 麻絨(18)	285~341/309.78 /K	351~404/385.5/ B	547~647/606.43 /A	
混單 5-10-N		285~347/313.96 /K	357~419/393.57 /B	560~659/625.6/ A	
混單 5-20-N		293~353/324.95 /K	360~427/401.64 /B	571~716/651.83 /A	
混單 5-5-C	白灰(360), 麻絨(18)	287~351/327.51 /K	397~436/413.33 /B	563~684/661.21 /A	
混單 5-10-C		292~358/332.63 /K	408~437/419.92 /B	588~714/688.47 /A	
混單 5-20-C		303~372/335.2 /K	416~446/427.65 /B	618~747/720.4/ A	
混單 6-5-N	白灰(360), 稻稈(18)	307~354/329.49 /B	545~684/653.85 /A		
混單 6-10-N		300~368/341.93 /B	566~714/689.16 /A		
混單 6-20-N		307~373/343.19 /B	573~739/702.66 /A		



混單 6-5-C		292~340/316.62 /L	358~424/384.7/ B	574~678/670.52 /A	
混單 6-10-C	白灰(360)， 稻梗(18)		363~409/388.48 /B	588~720/686.64 /A	
混單 6-20-C		299~363/333.87 /L	385~448/418.97 /B	613~753/729.86 /A	
混單 7-5-N		318~365/341.31 /M	397~446/417.95 /B	541~685/650.46 /A	
混單 7-10-N	白灰(360)， 稻殼(18)	305~373/345.89 /M	400~453/421.12 /B	572~702/680.47 /A	
混單 7-20-N		324~383/358.56 /M	406~464/439.82 /B	577~733/704.09 /A	
混單 7-5-C	白灰(360)， 稻殼(18)	291~333/315.45 /M	356~413/381.65 /B	565~684/651.52 /A	
混單 7-10-C		311~363/341.05 /M	376~433/404.64 /B	588~704/681.84 /A	
混單 7-20-C		311~367/337.21 /M	376~441/407.57 /B	613~728/702.17 /A	
備註 1：A：CaCO ₃ →CaO+CO ₂ ，B：Ca(OH) ₂ →CaO+H ₂ O，C：MgCO ₃ →MgO+CO ₂ ，D：Mg(OH) ₂ →MgO+H ₂ O， E：結晶水散逸，F：黏土吸附水脫水，G：黏土層間水脫水，H：黏土結晶水脫水，I：糯米化學鍵 斷裂，J：黑糖化學鍵斷裂，K：麻絨化學鍵斷裂，L：稻梗化學鍵斷裂，M：稻殼化學鍵斷裂。 備註 2：表中各種材料之比例係採重量比，麻絨、稻梗、稻殼添加量為白灰重的 1/20，水灰比皆為 0.4。					

5-2-5 灰作混合材料試體

灰作混合材料試體以白灰、黏土為主要材料，分別混入 2~3 種灰作材料；其中混 1-5-C 試體為標準配比，混 2-5-C~混 7-5-C 試體配比則以混 1-5-C 為基準，分別改變麻絨、稻梗、稻殼、砂、糯米漿、黑糖漿、蚵殼灰等，各試體主要熱裂解溫度詳見表 7。

混 1-5-C 試體材料為未碳化白灰、黏土、糯米與黑糖，試驗後有四處顯著裂解溫度(圖 14 之升溫速率為 5°C/分)，比較於表 3、表 5 純化合物與灰作原料之試驗結果，四處裂解點分別為黏土層間水散逸、糯米分子鏈結斷裂、氫氧化鈣裂解與碳酸鈣裂解；混 2-5-C 試體材料為白灰、黏土、糯米、黑糖與麻絨，試驗後皆有三處裂解點(圖 15)，其裂解點分別為黏土層間水散逸、麻絨分子鏈結斷裂與碳酸鈣裂解；混 3-5-C 試體材料為白灰、黏土、糯米、黑糖與稻梗，其裂解點分別為黏土層間水散逸、稻梗分子鏈結斷、氫氧化鈣裂解與碳酸鈣裂解(圖 16)；混 4-5-C 試體材料為白灰、黏土、糯米、黑糖與稻殼，試驗後有三處裂解點(圖 17)，分別為黏土層間水散逸、稻殼裂解與碳酸鈣裂解；混 5-5-C 試體材料為白灰、黏土、砂、糯米與黑糖，試驗後有三處裂解點(圖 18)分別為黏土層間水散逸、糯米分子鏈結斷裂、氫氧化鈣裂解與碳酸鈣裂解；混 6-5-C 試體材料為白灰、黏土、糯米與黑糖，黏土比例較試體混 1-5-C 增加一倍，試驗後有三處裂解點(圖 19)，分別為黏土層間水散逸、氫氧化鈣裂解與碳酸鈣裂解；混 7-5-C 試體材料為蚵灰、黏土、糯米與黑糖，試驗後有三處裂解點(圖 20)，分別為黏土層間水散逸、氫氧化鈣裂解與碳酸鈣裂解。

圖 14~圖 20 中用以對照試體裂解成分的化合物原料及單一灰作材料試體，其熱裂解曲線中之顯著裂解點波峰高度普遍較高，係因這些試體只有單一材料，重量比較高造成波峰明顯，而混合灰作試體中各添加物所佔重量比偏低，所以裂解波峰較低而不明顯。



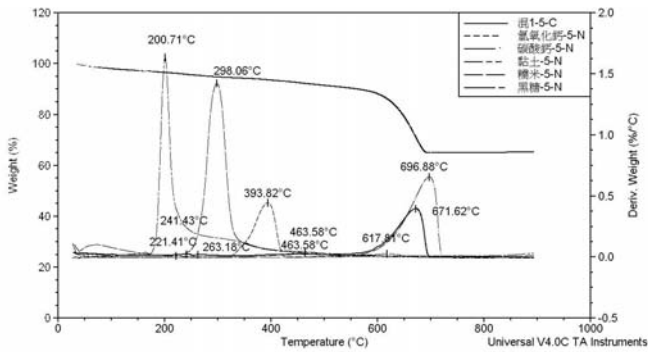


圖 14 混 1-5-C 與氫氧化鈣-5-N、碳酸鈣-5-N、黏土-5-N、糯米-5-N 與黑糖-5-N 之熱裂解圖

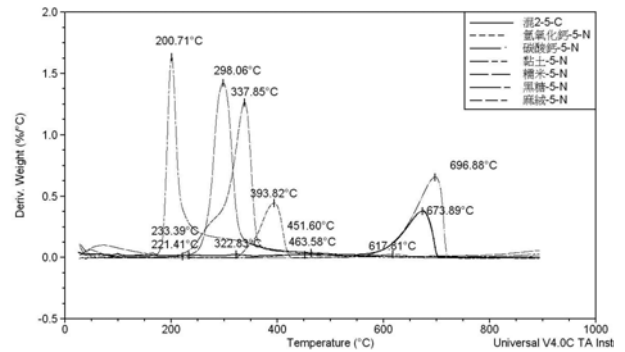


圖 15 混 2-5-C 與氫氧化鈣-5-N、碳酸鈣-5-N、黏土-5-N、糯米-5-N、麻絨-5-N 與黑糖-5-N 之熱裂解圖

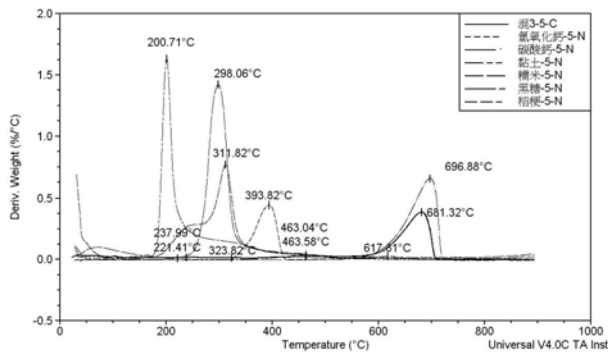


圖 16 混 3-5-C 與氫氧化鈣-5-N、碳酸鈣-5-N、黏土-5-N、糯米-5-N、黑糖-5-N 與稻梗-5-N 之熱裂解圖

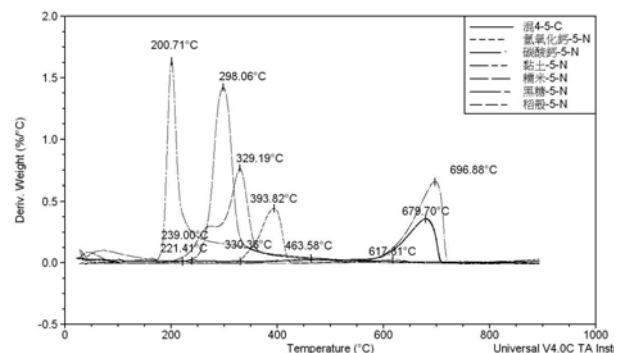


圖 17 混 4-5-C 與氫氧化鈣-5-N、碳酸鈣-5-N、黏土-5-N、糯米-5-N、黑糖-5-N 與稻殼-5-N 之熱裂解圖

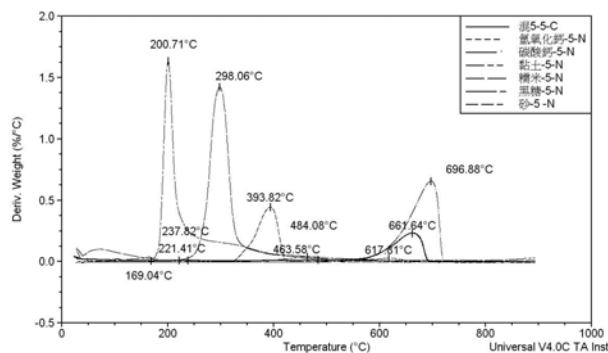


圖 18 混 5-5-C 與氫氧化鈣-5-N、碳酸鈣-5-N、黏土-5-N、糯米-5-N、黑糖-5-N 與砂-5-N 之熱裂解圖

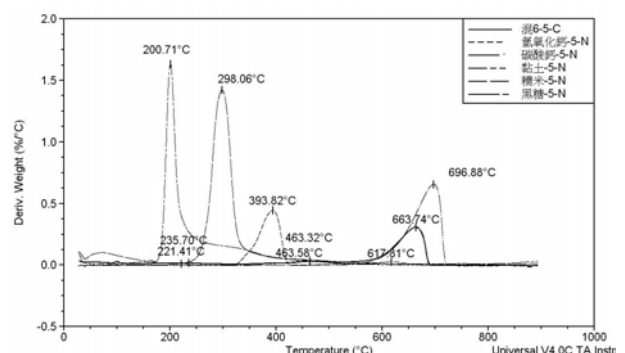


圖 19 混 6-5-C 與氫氧化鈣-5-N、碳酸鈣-5-N、黏土-5-N、糯米-5-N 與黑糖-5-N 之熱裂解圖



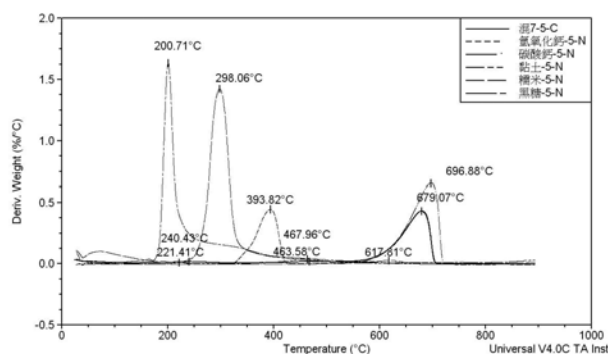


圖 20 混 7-5-C 與氫氧化鈣-5-N、碳酸鈣-5-N、黏土-5-N、糯米-5-N、黑糖-5-N 之熱裂解圖

表 7 灰作混合材料試體試驗結果

試體編號	材料成分與比例 (重量比)	裂解溫度(°C)/裂解點(°C)/反應式			
		第一裂解點	第二裂解點	第三裂解點	第四裂解點
混 1-5-C	白灰(360), 黏土(150), 糯米(9.5), 黑糖(27)	219~254/241.4 /G	254~282/263.1 /I	374~453/477.52 /B	527~700/671.62 /A
混 1-10-C		218~300/247.7 /G	374~453/477.52 /I	592~735/701.14 /A	
混 1-20-C		223~311/252.9 /G	384~478/472.77 /I	637~770/734.06 /A	
混 2-5-C	白灰(360), 黏土(150), 糯米(9.5), 黑糖(27), 麻絨(18)	218~258/233.29 /G	300~351/322.83 /K	557~706/673.89 /A	
混 2-10-C		231~267/245.75 /G	308~360/330.37 /K	572~742/702.7 /A	
混 2-20-C		226~276/245.44 /G	304~378/339.23 /K	569~758/726.23 /A	
混 3-5-C	白灰(360), 黏土(150), 糯米(9.5), 黑糖(27), 稻梗(18)	205~267/237.99 /G	299~346/323.82 /L	422~507/463.04 /B	548~716/681.32 /A
混 3-10-C		200~277/236.81 /G	312~357/329.28 /L	381~498/453.78 /B	549~740/700.31 /A
混 3-20-C		192~292/239.84 /G	324~365/333.77 /L	422~514/471.51 /B	568~774/740.72 /A
混 4-5-C	白灰(360), 黏土(150), 糯米(9.5), 黑糖(27), 稻殼(18)	190~290/239.0 /G	302~354/330.36 /M	534~713/679.7 /A	
混 4-10-C		181~290/231.68 /G	300~350/339.82 /M	524~731/697.76 /A	
混 4-20-C		198~289/235.03 /G	314~373/346.17 /M	396~534/473.35 /B	540~770/733.63 /A
混 5-5-C	白灰(360), 砂(150), 黏土(150), 糯米(9.5), 黑糖(27)	232~246/237.82 /I	438~498/484.08 /B	514~708/689.59 /A	
混 5-10-C		232~244/237.88 /I	442~502/473.11 /B	541~731/689.59 /A	
混 5-20-C		213~245/231.08 /I	550~758/717.6 /A		
混 6-5-C	白灰(360), 黏土(300), 糯米(9.5), 黑糖(27)	218~257/235.7 /G	412~502/463.32 /B	530~700/633.74 /A	
混 6-10-C		218~245/228.83 /G	416~526/477.06 /B	550~723/689.25 /A	
混 6-20-C		195~261/230.41 /G	421~535/483.41 /B	550~751/710.57 /A	



混 7-5-C	蚵灰(360), 黏土(150), 糯米(9.5), 黑糖(27)	209~288 / 240.43 /G	422~507 / 467.96 /B	550~711 / 679.07 /A	
混 7-10-C		172~300 / 233.33 /G	441~524 / 489.24 /B	567~761 / 236.84 /A	
混 7-20-C		215~309 / 236.84 /G	423~538 / 484.61 /B	571~780 / 735.29 /A	
備註 1: A: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$, B: $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$, C: $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$, D: $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$, E: 結晶水散逸, F: 黏土吸附水脫水, G: 黏土層間水脫水, H: 黏土結晶水脫水, I: 糯米化學鍵斷裂, J: 黑糖化學鍵斷裂, K: 麻絨化學鍵斷裂, L: 稻梗化學鍵斷裂, M: 稻殼化學鍵斷裂。 備註 2: 表中各種材料之比例係採重量比, 麻絨、稻梗、稻殼添加量為白灰重的 1/20, 水灰比皆為 0.4。					

5-3 試驗結果討論

1. 加熱速率之影響

從實驗結果可以發現，升溫速率越快，試體裂解溫度(裂解點)越高，且裂解反應溫度區間(從反應開始到反應結束)越大、裂解曲線曲率越大。部分添加比例較少或辨識度較低的反應波峰會因受到升溫速率加快之影響，使得熱裂解曲線曲率趨緩而不明顯。

比較不同升溫速率之熱裂解曲線也可以發現，試體之裂解點與升溫速率關係皆呈現高度正相關關係(圖 21)，即升溫速率越快、裂解點溫度越高。這符合阿瑞尼士熱裂解反應式 $K = Ae^{E_a/RT}$ (K 為反應速率, Ae 為頻率因子, E_a 為活化能, R 為氣體常數, T 為絕對溫度)，當熱裂解升溫速率加快時，其碰撞機會會逐漸降低，導致裂解溫度(裂解點)升高，裂解反應溫度區間加大 (馬森義, 2005)。

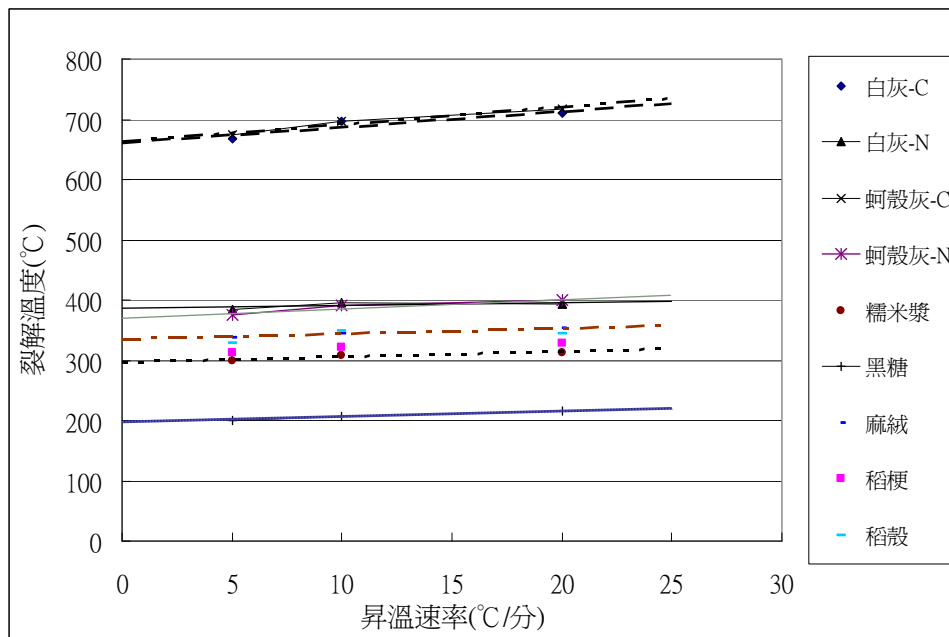


圖 21 灰作原料裂解點與升溫速率比較圖

2. 化合物及灰作材料熱反應性質

試驗結果顯示純化合物試體的裂解溫度由高到低分別為碳酸鈣 > 碳酸鎂 > 氫氧化鈣 > 氫氧化鎂。而灰作原料試體的裂解溫度部分，由高到低分別為：已碳化白灰(碳酸鈣) > 碳酸鎂 > 未碳化白灰(氫氧化鈣) > 氫氧化鎂 > (麻絨、稻梗、稻殼) > 糯米漿 > 黑糖，而糯米漿、黑糖、麻絨、稻梗、

稻殼等材料之裂解溫度十分相近，其原因與上述材質皆為碳、氫、氧所組成有關，所以透過熱分析法分析時，會出現裂解溫度波峰接近或重疊的可能。

3. 碳化程度之影響

比較已碳化試體與未完全碳化試體的裂解溫度可以發現，大多數的裂解溫度會隨著試體碳化程度的增加而微幅增高；而未完全碳化試體熱裂解圖中較小的波峰在試體完全碳化後，波峰高度會趨向平緩甚至消失不見。此外，碳化程度的高低也對於添加物的辨識產生影響，比較碳化前與碳化後的熱裂解分析圖可以發現，除碳酸鈣與氫氧化鈣等含量較高的成分辨識程度仍清楚之外，氫氧化鎂在碳化成碳酸鎂後，理當在圖上出現的對應峰值則受到佔多數的碳酸鈣波峰掩蓋(圖 10、圖 11)

4. 添加物數量對裂解溫度之影響

傳統灰作添加物對於白灰或蚵殼灰的裂解溫度影響不明顯，以升溫速率 20°C/分為例，白灰-20-N 的氫氧化鈣裂解溫度從 393.14°C 上升至混單 1-20-N 的 396.99°C；而白灰-20-C 的碳酸鈣裂解溫度從 710.15°C 下降至混單 1-20-N 的 696.81°C。此外，黏土於高溫時會有吸附水、層間水與晶格水脫水反應(孔繁盛, 2004)，灰作試體熱重量分析中也發現類似波峰，但因脫水之重量損失與有機物裂解波峰有部分重疊現象，以此方式來推估黏土含量或是有機物種類時需格外小心。

六、案例分析—台中刑務所演武場

透過上述研究可以發現，微分熱重量分析應用於相關化合物、灰作原料與混合材料之分析時，可以藉由其裂解溫度而推斷材料種類，因此本文嘗試以台中刑務所演武場之牆體灰作來驗證此方法實際應用時之可行性，試體分別取樣自 RC 柱、磚柱與神龕等處粉刷(共 6 個試體)。試體製作同上述試驗方法，而試驗升溫速率係採用日本コンクリート工學協會建議值，即每分鐘上昇 20°C。

試驗結果如表 8 所示，6 個試體中，編號 1、編號 3、編號 4、編號 6 皆僅有一處裂解點產生，此裂解點之裂解溫度與碳酸鈣裂解時之溫度相當接近，故推論試體材料中應含有碳酸鈣。而編號 2(圖 22)、編號 5 試體則有二處裂解點，第一裂解點之裂解溫度約 376°C，與麻絨裂解溫度相近，對照顯微鏡放大照片(圖 23)，亦可證實材料中含有麻絨；至於第二裂解點，其裂解溫度與碳酸鈣相近，故試體應該含有碳酸鈣。

表 8 台中刑務所演武場牆面灰作試體

編號	位置	裂解溫度(°C)/裂解點(°C)/反應式		備註
1	C6(RC 柱)		616~760/718.55/A	
2	C6(RC 柱)	358~391/376.59/K	615~728/701.17/A	麻絨、碳酸鈣裂解反應
3	C20(磚柱)		608~753/722.73/A	
4	神龕右柱		568~724/769.85/A	
5	神龕牆面	360~398/376.37/K	586~730/696.22/A	麻絨、碳酸鈣裂解反應
6	神龕牆面		576~739/705.25/A	

備註 1：A：CaCO₃→CaO+CO₂， K：麻絨化學鍵斷裂



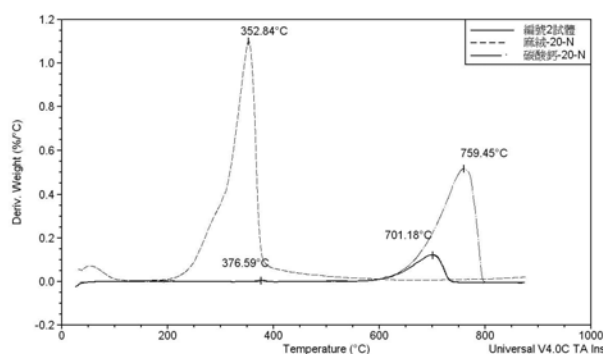


圖 22 編號 2 試體與麻絨、白灰熱裂解比較圖

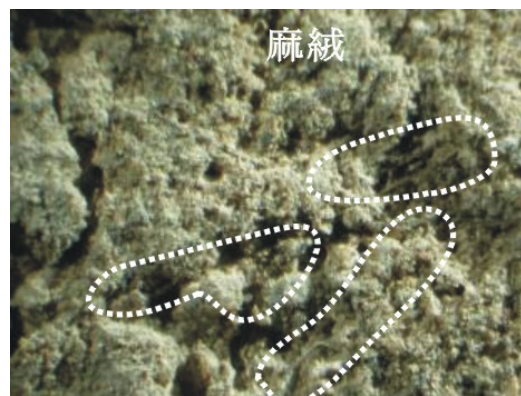


圖 23 編號 2 試體顯微鏡 10 倍放大照片

七、結論與建議

7-1 結論

本研究透過微分熱重量分析，以加速碳化與自然養護兩種方式、及三種不同升溫速率，來探討 4 種純化合物、4 種純化合物之混合物、11 種灰作材料、14 種灰作材料混合試體之熱反應，相關之結論說明如下：

1. 裂解溫度波峰數量及溫度可用以推斷灰作材料數量與種類

微分熱重量分析可以藉由裂解溫度波峰數量、裂解溫度高低分別推算材料數量及種類，且對於灰作材料的主要成分(白灰或蚵殼灰)，除可清楚辨識其存在與否以外，也可藉由微分熱重量分析來瞭解其碳化程度。

2. 升溫速率愈小、愈容易分析材料之種類

研究結果顯示，升溫速率越快試體裂解溫度越高，裂解反應溫度區間越大，且微分熱重量曲線波峰較小、曲率較小，故三種升溫速率中，以 5°C/分較能得到清楚的裂解曲線圖，而較易於辨識材料種類。

3. 碳化程度愈高會導致裂解溫度改變

由微分熱重量曲線圖可以發現，完全碳化試體與未完全碳化試體之裂解溫度並不同，表示試體受到碳酸鈣硬化等因素而造成裂解溫度改變；而碳化程度的高低也對於添加物的辨識產生影響，原本在熱裂解圖中尚可辨識之試體，在試體完全碳化後，裂解溫度之波峰變得更小，故辨識度也跟著降低。

4. 灰作原料的有效成分

本試驗使用之白灰及蚵殼灰為剛開封的材料，但仍然有碳酸鈣的裂解點出現，可見部分氫氧化鈣已經與空氣中的二氧化碳接觸而形成碳酸鈣，一旦碳酸鈣含量越高時，白灰會無法與粒料進行膠結作用，而形成所謂的「死灰」，而透過微分熱重量分析即可明顯判斷灰作原料之有效成分。

7-2 建議

1. 目前使用之熱分析儀器採微量分析設計，試驗結果很容易因為取樣點造成極大差異。如何透過儀器改良與取樣點的平均分配，以增加熱分析法辨識的信度與校度，需要進一步的後續研究。



2. 從上述研究成果可以發現，以微分熱重量分析進行灰作材料辨識時，升溫速率越低，其峰值越明顯，辨識程度相對提高；故在容許且合理範圍內降低升溫速率，將可以達到較佳的辨識效果。

參考文獻

- 孔繁盛(2004)《偏高嶺土混凝土力學與物理性質之研究》，國立臺灣海洋大學河海工程學系碩士學位論文。
- 王新衡(2003)《台灣傳統磚砌建築灰作材料特性之相關研究》，國立雲林科技大學文化資產維護所碩士論文。
- 李泓銘(2005)《傳統灰漿材料之特性與配比最佳化之探討》，國立成功大學土木工程研究所碩士論文。
- 周志明(2001)《臺灣傳統砌體建築「灰縫」之基礎研究》，國立雲林科技大學文化資產維護所碩士論文。
- 洪煌凱(2003)《古蹟灰漿之力學與微觀特性研究》，國立成功大學土木工程研究所碩士論文。
- 馬森義(2005)《積體電路板熱解特性分析與氣態污染物控制研究》，輔英科技大學環境工程與科學系碩士班碩士論文。
- 陳淮之(2004)《傳統磚砌建築灰作材料性質之研究》，國立雲林科技大學文化資產維護研究所碩士論文。
- 廉慧珍，童良，陳恩義(1996)《建築材料物相研究基礎》，清華大學出版社年，北京。
- 蔡正千(1993)《熱分析》，高等教育出版社，北京。
- Wendlandt, Wesley Wm. (2000)《熱分析》，陳道達譯，渤海堂文化公司。
- コンクリートの長期耐久性研究委員會(2000)《コンクリートの試験，分析マニュアル》，社團法人日本コンクリート工學協會。

