

材料之熱分析技術之探討

執行單位：港工材料組

計畫主持人：林維明 研究員

摘 要

本研究計畫是利用熱分析儀器解析水泥質樹脂類及橡膠材料之熱行為。熱分析是量測物質在加熱及加載過程中，其物性和化性隨溫度而變化特性之技術。分析該物質發生相變化或化學反應發生時之溫度、熱焓、活性能、熱失重、熔點、玻璃轉換點、化學組成及熱穩定度等熱力學性質。本研究測試結果發現水泥及水泥單礦物及橡膠或樹脂類受熱後產生相變化其熱含量、熱失重及體積變形之溫差變化範圍相當一致。水泥單礦物之放熱峰面積大小依次為鋁酸三鈣、鋁鐵酸四鈣、矽酸三鈣及矽酸二鈣。此現象與材料本身內含具有的熱特性有關。而水泥單礦物研磨細度大者，其放熱量較大。高鋁水泥之熱含量及水化反應速率與其中所含具有活性之 Al_2O_3 量有關。細度大者，熱失重較少，摻加海砂之水泥漿，其水化程度較高，而其熱失重較少。比較標準砂和摻有氯化物者的熱失重特性發現摻入氯化鈉量多者，則其熱失重增加。海砂則介於摻入氯化鈉0.5至2%之間，在水泥水化期間若有摻入 NaCl ，則其熱失重較純水泥者為高。而且與水灰比成正比。 C_2S 水化速率慢。高爐石水泥之熱失重與其水灰比成正比，水化程度則反之。水泥中若摻有飛灰、矽灰或強塑劑等摻料，則其熱失重和水化程度均隨其摻加量而遞增。

本文並以DSC方法量測水泥料之比熱及模擬DSC原理測試蒸氣催化乾水泥料之水化熱並測試一般濕拌水泥料之水化熱發現試料之比熱隨溫度變化而異，而在蒸氣催化下之水泥所產生之水化熱比溫拌高出很多，其快速水化及高強度之優越特性對於預構混凝土業將增加一個創新的施工方法。

由本研所得到的一些測試結果顯示熱分析技術不僅可應用於偵測材料土在施工中是否摻有有害物，且可檢查使用期間是否有些腐蝕因子侵入，因而可及早防範和提出防制對策。

由於材料之耐久性與其微結構之關係甚大，而因為各種材料各有其獨特的晶相及內能特性，因此當腐蝕因子侵入後，其受熱或加載會產生內部的能量移轉及晶相轉變所導致之熱焓、質量、溫度及應變等之變化很顯然地與原材料之熱行為不同。因此由熱分析所提供有關材料的熱行為是一種實用及簡

便的評估方法。熱分析所使用之材料量少，操作方便、省時及可靠，是非常實用之定性參考資料。若能配合應用掃描式電子顯微鏡、X光繞射分析儀及能散分析儀等微觀儀器偵測微結構之定性及定量特性，相信更能發揮其功效。熱分析現已成為實驗室中一有力的分析材料工具之一，因此建議今後應該深入研究應用，以利提高材料之使用功能。

材料之熱分析技術之探討

目 錄

	頁數
摘要.....	I
目 錄.....	III
表 目 錄.....	V
圖 目 錄.....	VI
壹、前 言.....	1
貳、熱分析技術之基本理論與文獻回顧.....	2
一、文獻回顧.....	2
二、熱分析技術之測試原理.....	10
三、熱分析技術之理論基礎.....	18
四、熱分析技術之影響因素.....	29
五、水泥材料水化熱之量測.....	33
參、實驗部份.....	36
一、實驗材料.....	36
二、試體準備.....	38
三、試驗方法.....	38
肆、試驗結果與分析.....	52
一、熱量變化.....	52
二、熱量動力特性.....	55
三、高分子材料之DSC測試.....	58
四、比熱測試.....	67
五、水泥質之水化熱測定.....	69
六、差示熱分析.....	78
七、熱失重及水化程度分析.....	82
八、熱重量反應動力分析.....	93
九、熱應力應變分析.....	93

伍、結論與建議.....	95
陸、參考文獻.....	96

表目錄

	頁數
表一 物質受熱後所產生之各種類型變化·····	2
表二 熱分析應用領域與應用項目·····	6
表三 DTA及DSC的一些工業應用·····	7
表四 DSC溫度或熱焓校正常用之標準物質·····	33
表五 普通水泥與高鋁水泥之主要礦物組成·····	36
表六 各種材料X光繞射分析相對強度前十高資料·····	37
表七 水泥漿體DSC放熱峰頂溫度比較·····	53
表八 已水化C ₃ A之DSC反應動力分析·····	56
表九 已水化C ₃ A之DSC反應動力特性分析·····	58
表十 水泥單礦物漿體之反應活性能·····	58
表十一 水泥單礦物在180°C溫度下之比熱值·····	68
表十二 水泥與水泥單礦物之比熱值係數·····	70
表十三 水泥水化熱與其成分及細度等參數之關係·····	71
表十四 蒸氣催化過之試體含水量及各測點與參考物溫差測定值·····	73
表十五 水泥及其單礦物在180°C下之尖峰溫差及水化熱·····	73
表十六 C ₃ A水化物之化學成分·····	76
表十七 C ₃ A之X光繞射分析資料·····	76
表十八 DTA測試放熱峰頂溫度結果·····	78
表十九 已水化C ₃ A和C ₄ AF之TGA測試結果·····	86
表二十 濕拌水泥料之熱失重及水化程度·····	86
表二一 海砂之熱失重情形·····	89
表二二 水泥之熱重反應活性能·····	94
表二三 水泥體之壓縮量及彈性模數·····	94

圖 目 錄

	頁數
圖一 熱分析發展趨勢·····	3
圖二 島津熱分析儀器·····	4
圖三 島津熱分析TA-50網狀系統·····	5
圖四 熱分析應用範圍·····	9
圖五 DTA-50概觀·····	11
圖六 高分子材料之DTA與DSC分析曲線圖·····	12
圖七 DSC-50概觀·····	14
圖八 功率補償型和熱流式DSC儀·····	14
圖九 TGA-50概觀·····	16
圖十 TMA-50概觀·····	18
圖十一 熱分析池示意圖·····	19
圖十二 從DTA曲線測定 RdH/dt ·····	20
圖十三 DTA吸熱曲線·····	20
圖十四 DTA曲線反應終點C之示意圖·····	20
圖十五 轉化反應之DSC曲線·····	20
圖十六 C_3A 水化生成物之X光繞射分析範例·····	37
圖十七 利1用DSC分析聚合物熱行為之曲線圖·····	40
圖十八 玻璃轉換點時DSC之曲線·····	40
圖十九 DSC測定熔點(T_m)之方法·····	40
圖二十 蓄熱法測定水泥水化熱裝置示意圖·····	43
圖二一 溶解熱測定水泥水化熱儀器·····	44
圖二二 混凝土絕對熱溫升測試水泥水化熱法設備·····	44
圖二三 蒸氣催化乾水泥料之水化熱量測系統·····	46
圖二四 蒸氣催化乾水泥料之水化熱試驗程序·····	49
圖二五 代表性水泥單礦物之DSC曲線·····	54
圖二六 代表性已水化 C_3A 之DSC曲線·····	54
圖二七 C_2S 之轉化率與水化速率之關係·····	59
圖二八 C_3S 之轉化率與水化速率之關係·····	60
圖二九 C_3A 之轉化率與水化速率之關係·····	61

圖三十	C ₄ AF之轉化率與水化速率之關係	62
圖三一	普通水泥之轉化率與水化速率之關係	63
圖三二	環氧樹脂之DSC曲線	64
圖三三	聚丙烯之DSC曲線	64
圖三四	聚碳酸酯塑膠之DSC曲線	65
圖三五	ABS樹脂之DSC曲線	65
圖三六	天然橡膠之DSC曲線	66
圖三七	合成橡膠之DSC曲線	66
圖三八	空樣品盒之熱焓值測試結果	67
圖三九	α Al ₂ O ₃ 之熱焓值測試結果	68
圖四十	Alite之熱焓值和比熱值測定結果	68
圖四一	乾拌水泥及水泥單礦物暴露在180°C水蒸氣之水化熱發展	74
圖四二	濕拌水泥單礦物之微差水化熱發展情形	76
圖四三	C ₃ A的SEM微觀照片(放大倍率7仟倍)	77
圖四四	C ₃ A與C ₄ AF漿體之DTA測試數據(細度3500cm ² /g)	79
圖四五	C ₃ A與C ₄ AF漿體之DTA測試數據(細度6000cm ² /g)	80
圖四六	普通水泥之DTA測試數據	81
圖四七	C ₂ S乾料之熱重曲線	83
圖四八	C ₃ S乾料之熱重曲線	84
圖四九	濕拌C ₃ S之熱重曲線	85
圖五十	矽灰水泥之熱失重測試結果範例	88
圖五一	海砂等材料熱失重測試結果範例	88
圖五二	環氧樹脂之TGA曲線	90
圖五三	聚丙烯之TGA曲線	90
圖五四	聚碳酸酯塑膠之TGA曲線	91
圖五五	ABS樹脂之TGA曲線	91
圖五六	天然橡膠之TGA曲線	92
圖五七	合成橡膠之TGA曲線	92
圖五八	C ₃ S漿體在熱應力作用下之彈性模數與加熱溫度之關係	94

壹、前言

一、研究動機

港灣構造物因處於海洋環境下，可能受到惡劣的腐蝕因子侵襲而加速港工材料之破壞，再加上台灣地處亞熱帶、相對濕度及溫度皆高、陽光強，因此常發現材料有劣化現象。

熱分析技術為量測並計算物質因溫度變化（受熱之故）所產生之物理，或化學變化的一種技術。所量測的項目包括在相變化或化學反應發生時的溫度，和所產生或吸收的熱焓；以及在溫度變化過程中所產生之各種物理及化學特性隨溫度變化之特性，例如質量、應力應變、結晶度、玻璃轉換、比熱、熱穩定性、水化程度、材料使用壽命、活性能及相轉化率等。

熱分析技術應用相當廣泛，然而在水泥質材料方面曾發表過之文獻不多，因此激起本研究計畫。

二、研究目的

本研究主要目的為引進熱分析技術應用於港工材料。探討其熱行為及檢討腐蝕因子侵入後可能導致的熱行為變化。以利及早防範及提出對策。

三、實施方法

- 1.探討熱分析技術應用（包括差示熱分析儀（DTA），差示掃描熱量計（DSC），熱重量分析儀（TGA）及熱力學分析儀（TMA）等四部熱分析儀器）
- 2.進行港工材料的熱分析實驗。

四、預期成果

- 1.証實本技術可快速及可靠的偵測在材料在施工過程中或使用期間有害物侵入後的微量熱行為變化。
- 2.可應用此技術於診斷港工材料是否含有腐蝕因子之侵入。

貳、熱分析技術之基本理論與文獻回顧

一、文獻回顧

(一)熱分析技術之發展

在自然界中，熱（Heat）與人類生活息息相關。由於其作用，將引起物質產生能量之轉移。熱可藉傳導對流與輻射等方式而達到熱傳遞之效果。

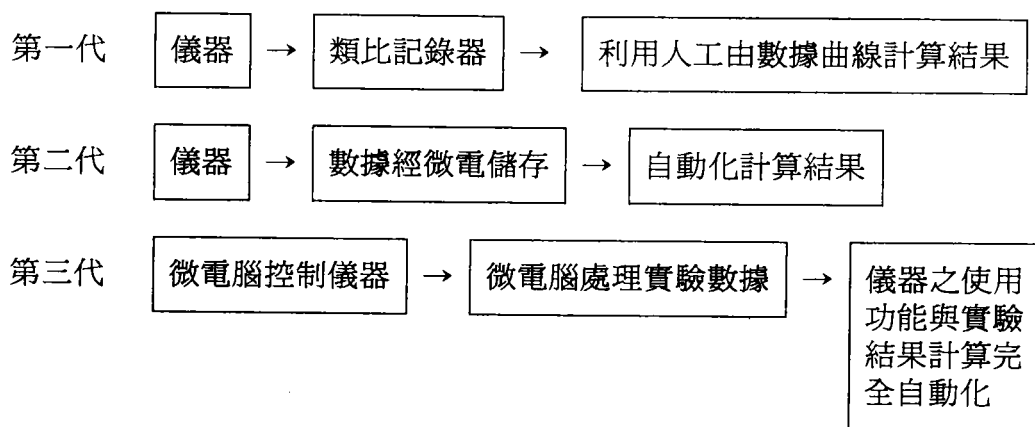
對任何一種固態材料而言，大都至少有一個結晶相(Crystalline Phase)會較其非晶質相穩定。站在熱力學觀點，形成晶體較為穩定，因為晶體的自由能較低，而非晶質為處於介穩狀態（Metastable State），其原子要重新排列至晶格點必須先破壞其周圍的化學鍵結關係後，然後再以其他結構形成。然而即使晶體具有較低之自由能，而此種化學鍵被破壞及重新排列必需要有相當多的能量才能觸發。利用熱分析設備可直接偵測溫度對於物質的結晶相變化的溫度範圍。表一為物質受熱後所產生的各種變化。

表一 物質受熱後所產生之各類型變化

反應物	生成物	變化型態
固體A(1)	固體A(2) 液體A 氣體A 氣體+固體B	相變化 融化 昇華 熱裂解
固體A+氣體B 固體A+氣體B 固體+氣體A(1) 固體A+固體B 固體AB+固體CD 粘彈體A+固液體B	固體C 氣體C 固體+氣體A(2) 固體AB 固體AD+固體CB 固體C	氣化 燃燒 異相催化 合成反應 雙裂解反應 高分子硬化反應

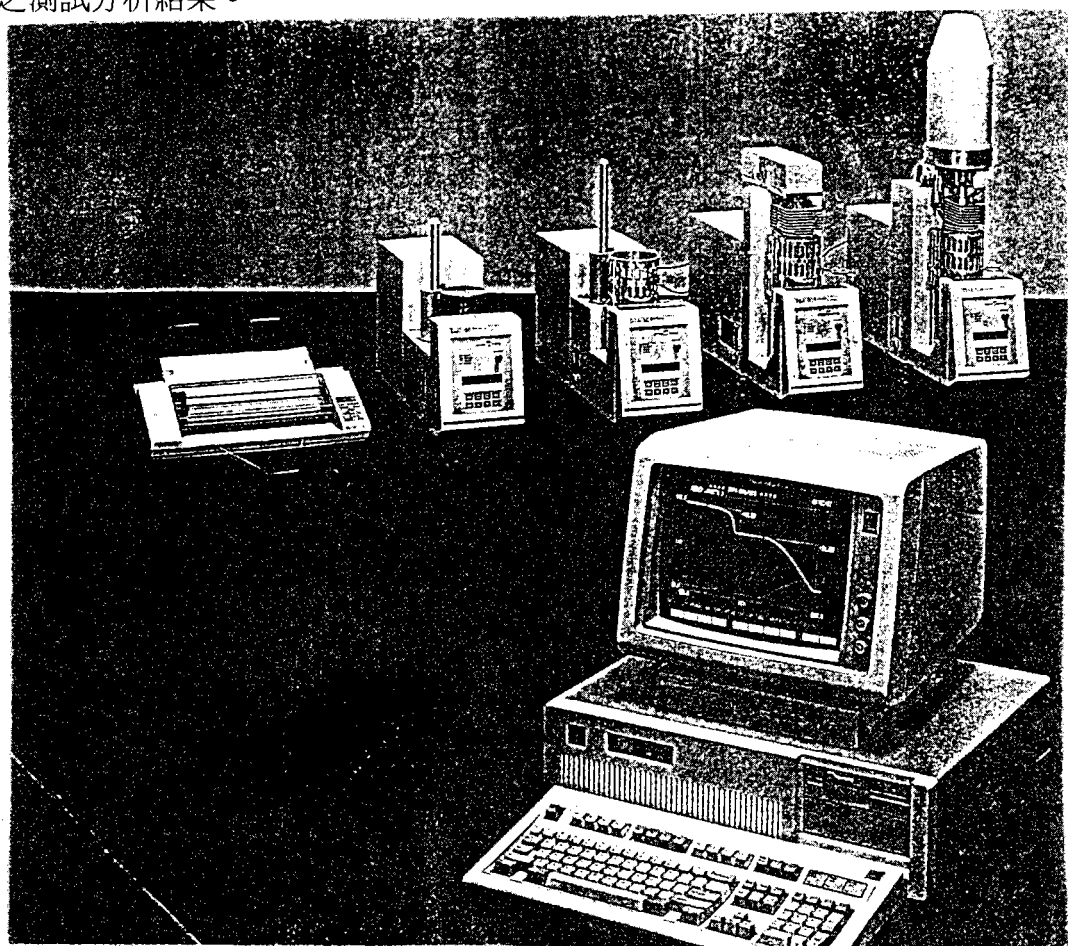
溫度之量測為熱能變化指標，熱分析技術之發展，首推法國Henry Louis Le Chatelier教授利用溫度隨時間變化記錄加熱曲線⁽¹⁾，直到1950年代，熱分析之技術鮮有改進。為學術交流與研究發展，在1956年時蘇格蘭的R.C. Mackinzie教授和英格蘭的J.P.Redfern博士在蘇格蘭組織召開第一屆國際熱分析大會。會中成立國際熱分析協會，規定每三年召開一次國際性學術會議。在此次分析大會中亦決定設立標準化委員會，命名委員會和出版委員會。此後許多國家和地區也相繼地各自成立熱分析學會或協會⁽²⁾。此後，由於電子與材料科技之研發突飛猛進，以及電腦與資訊工業之日新月異，熱分析儀器的性能及品質更加精密，且多功能電腦控制自動化應用於溫度程序控制與實驗數據之處理，因此使熱分析技術成為科技界日常不可或缺的材料分析工作。

圖一為近二十年來熱分析之發展趨勢，其成長可分為三個獨立時期在商業化儀器的早期發展中（第一代）主要重點在設計與研發靈敏度高，準確與耐用之儀器與探測器，採用標準之類比實驗室之記錄器記錄熱掃描之結果，因此使用者需有極度之耐心與相當的耗時及藉經驗盡全力由實驗數據曲線計算出結果。為增進實驗數據之品質及增加試驗的工作效率，因此由第一代的分析儀器研發為第二代以微電腦配合分析儀器及長期儲存數據和實驗結果自動化計算。然後發展至今日的精密實驗室儀器（第三代）。儀器完全由微電腦控制。以自動化途徑進行儀器校正，最適化之實驗安排和數據之儲存等。過去需耗時調整按鈕，而如今儀器設備之操作條件，升溫速率、升溫範圍及氣體環境上可使用電腦作更佳及更精確的控制，在數據處理上亦更為方便與省時。



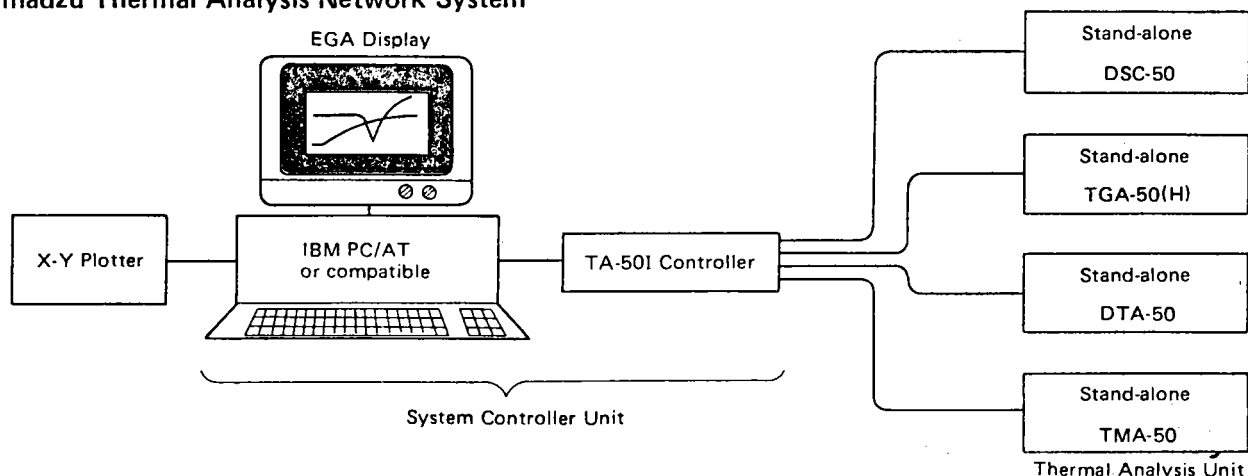
圖一 熱分析發展趨勢⁽³⁾

圖二及圖三示島津熱分析TA-50系列⁽⁴⁾。主要分本體（包括DSC-50，DTA-50，TMA-50及TGA-50），電腦，TA-50I（暫存器，Buffer）及X-Y繪圖機等部份，其中本體部份執行樣品之測試工作，電腦執行測試結果的資料處理，含貯存與分析工作，TA-50I暫存器則為電腦與本體間資料傳送暫存處。故在測試時應先開後關，電腦可以同時控制四台不同熱分析本體。換言之，即在分析一種儀器所得數據之同時亦可獨立地進行其他不同儀器之操作與數據分析工作。本分析儀器另一優點是操作中有些按鍵功能是共用的，只有部份功能依本體不同而異，可在資料分析之軟體中選擇所需要分析的方法。並備有特殊功能軟體可供應用，僅需參照使用手冊即可簡易地操作，而獲得所需要之測試分析結果。



圖二 島津熱分析儀器⁽⁴⁾

Shimadzu Thermal Analysis Network System



圖三 島津熱分析TA-50網狀系統⁽⁴⁾

(二)熱分析儀之種類及應用性

若固體物質在加熱、冷卻、或恆溫時，會顯現失重、吸熱、或放熱的特性，理論上皆可利用熱分析儀進行定性與定量分析。在試驗時將失重、吸熱或放熱隨溫度或時間變化之特性記錄下來，依此結果可供判斷固體物質的化學組成，熱焓、溶解熱、融點等熱力學性質。

由於電子材料的研發與進步，使熱分析儀的操作溫度範圍可含蓋自低於室溫及高至2000°C，而且近年來電腦軟、硬體的進步，使得儀器設備在操作條件、升溫速率、升溫範圍和氣體環境上，能有更為良好且更為精準的自動控制，且在數據之處理下，更加方便與省時，因此使得熱分析儀在工業界及科學界上應用廣泛，由高分子、陶瓷、玻璃、電子、食品、製藥、水泥及生化等各方面之化技術研究發展和實務應用上都可應用熱分析儀器進行分析工作，其應用領域與應用項目如表二表三^(5,6,7)及圖四⁽⁸⁾所示。

表二 熱分析應用領域與應用項目

應用領域	應 用 項 目
煤	燃燒熱值、熱解轉換研究、液化殘渣分析、爐效率
汽車	輪胎橡膠硫交叉結合、防蝕塗裝
水泥	水泥組成、品質控制、水泥水化之定量、測定膨脹率及品質檢驗
陶瓷	原料分析、組成研究
電子	黏著劑、焊接劑、絕緣體壽命
電纜	電纜、電線絕緣體的氧化穩定性、馬達線圈絕緣測試
金屬	退火研究、應力消除、相圖、玻璃轉換點
包裝	玻璃轉換點、PET、PP、PE的加工性及機械性
石油	穩定度、添加劑對流動點之效應
能源	冷卻劑的比熱、能源儲存介質
紡織	易燃性研究、染料保持力、防靜電添加劑
食品	動物脂肪及氫化植物油熔解特質、冷凍乾燥
航空	碳纖薄片的加工、黏著物的硬化
生物學	薄膜在脂質的相轉變、蛋白質變質
磁性物質	居里點、氧化塗裝、玻璃轉換點、結晶度
紙漿／紙	自由與鍵結水分析、比熱、接著劑、構成物質、引火點
墨水／塗料	硬化性質、黏度研究、熱分解溫度
黏土／礦物	電的絕緣物、成分鑑定、精製及加工方法之研究
潤滑油／蠟	添加劑研究、退化
無機化學物	相圖、多形現象、熱穩定性
建材	耐熱性、耐火性、引火性、改良木材、吸濕性

依熱分析技術在記錄固體物質在高溫爐中，所引起之物理或化學變化的項目和性質不同，可將熱分析儀分為下列數種：

- (1) 測量質量變化之熱重分析儀 (TGA) ,
- (2) 測量溫差變化之差示熱分析儀 (DTA) ,
- (3) 測量熱焓 (熱含量) 變化之差示掃描量熱儀 (DSC) ,
- (4) 測量應力應變之熱力學分析儀 (TMA) ,
- (5) 測量電容與電導變化的介電分析儀 (DEA) ⁽⁹⁾ ,
- (6) 同時測量質量及溫度或熱焓變化之熱重分析—差示熱或掃描量熱儀 (TGA—DSC, 或DTG)
- (7) 檢測與分析自物質放出揮發物之逸氣檢測分析儀 (EGD/EGA) ⁽⁷⁾

表三 DTA及DSC的一些工業應用⁽⁷⁾

測定或評估	陶 瓷	陶 金 體	化學 藥品	彈 性 體	炸 藥	法醫 化學	燃 料	玻 璃	墨 水	金 屬	礦 物	油 漆	葯 物	磷	塑 膠	推 進 劑	肥 皂	土 壤	纖 物
鑑定	✓		✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
組成 (定量)	✓	✓	✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
相圖	✓	✓	✓					✓		✓	✓			✓	✓	✓	✓		
溶劑保留			✓	✓	✓	✓			✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓
水化—脫水	✓		✓			✓					✓		✓	✓				✓	✓
熱穩定性			✓	✓	✓		✓		✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓
氧化穩定性			✓	✓	✓		✓		✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓
聚合				✓			✓		✓			✓			✓				
熟化				✓	✓	✓						✓			✓	✓			
純度			✓			✓							✓				✓		
反應性		✓	✓					✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
催化活性	✓	✓	✓				✓	✓		✓	✓								
玻璃轉變				✓	✓										✓	✓			✓
輻射影響	✓	✓				✓	✓	✓		✓	✓			✓	✓	✓			✓
熱化學常數	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

熱分析技術可在研發單位進行新產品開發工作，例如材料選擇、產品比較、功能評估、新材料開發、配方最適化、以及熱動態與動力理論方面之研究。其可提供新產品之檢驗與獲得最具能效的設計及發展之技術。而在生產單位可進行品質管制和保證工作，諸如物品比對，物料鑑定、品質改進、進

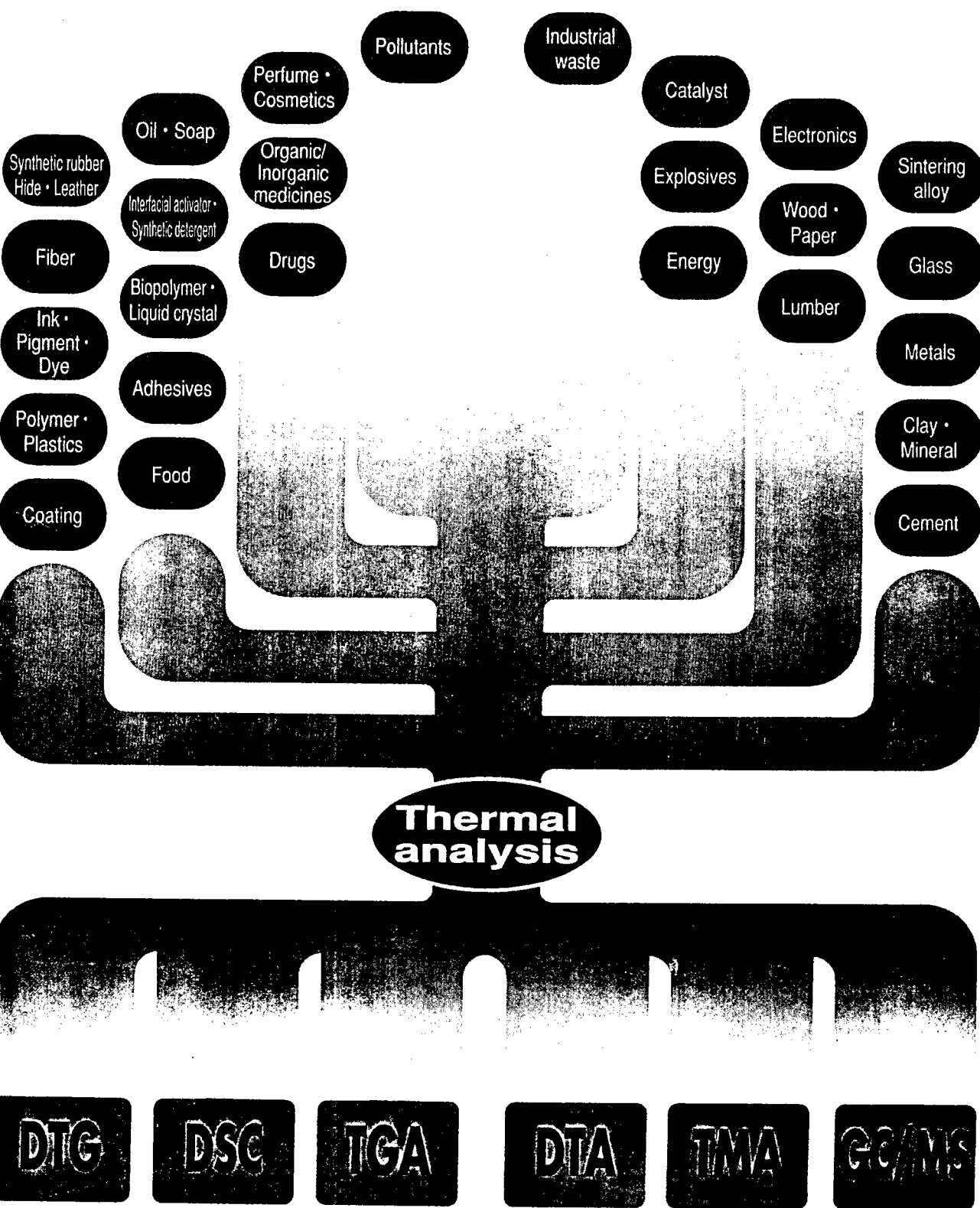
料與出貨一貫性及產品問題之探討與解決。此趨勢將因消費者要求以最廉價可取得高品質之需求，以及可在國際上具有競爭性而更顯得其應用更具有價值性。

熱分析實驗依所需量測之物理性質及使用技術而異，然而基本上含動態與靜態兩種分析，前者為研究試料之物理性質隨溫度之變化特性，而後者為探討試料在定溫下、其材料性質與時間之關係。

(三)熱分析在水泥研究上之應用

近二十年來，DTA在水泥工業上已發現有多種應用，可診斷微小的化學變化且配合X光繞射分析及掃描式電子顯微鏡之應用，可以提供卜特蘭水泥及其水化產物有關的分析資料，使其成為一項主要之分析方法，此技術簡便，快速及精準。且可提供使用其他技術並無法迅速取得之附加資料。除外，它可特別應用於偵測水泥水化行為及在水泥單礦物如矽酸三鈣、矽酸二鈣、鋁酸三鈣、鋁鐵酸四鈣等摻加或未摻加無機物如飛灰、矽灰高爐石粉或有機物如加速劑、緩凝劑及強塑劑等後在凝結期間水化生成物之形成特性，DTA亦曾在其他水硬性水泥如石膏、高鋁水泥及波索蘭材料上應用。

其他常用於水泥分析方面之熱分析技術如熱重分析儀(TGA)，導數熱重分析(DTG)、導數差示熱分析(DDTA)、差示掃描量熱儀(DSC)和絕熱熱卡計(Isothermal Calorimetry)等。過去曾有一些學者評述熱分析技術在水泥科學上之應用技術與詮釋⁽¹⁰⁻¹³⁾。



圖四 熱分析應用範圍⁽⁸⁾

二、熱分析技術測試原理

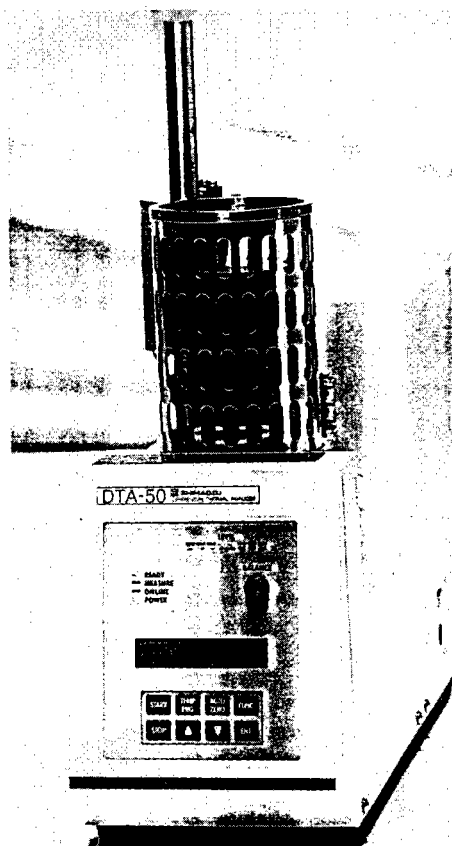
(一)差示熱分析儀(Differential Thermal Analyzer,DTA)

本儀器（圖五）⁽¹⁴⁾為應用最早之熱分析儀器，在功能上僅適用於定性分析，但可使用於1200°C之高溫是測定在控制之溫度程序下，試料與參考物間之溫度差與溫度（或時間）之關係，可以數學式表示為

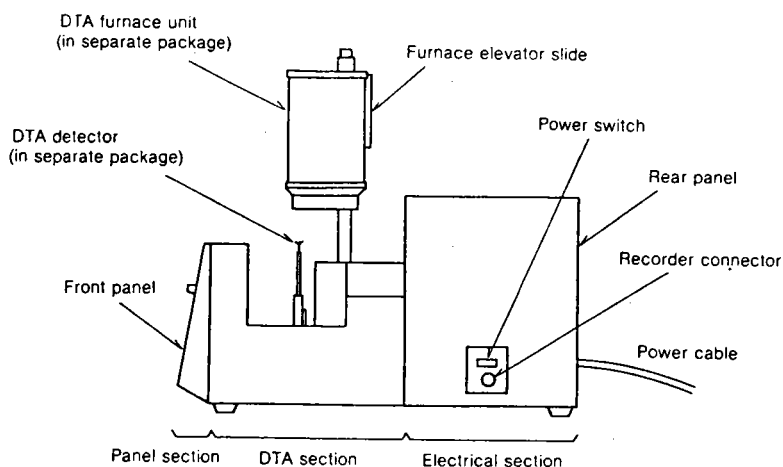
$$\Delta T = T_s - T_R = f(T, \text{或} t) \quad (1)$$

式中 T_s ：試料溫度

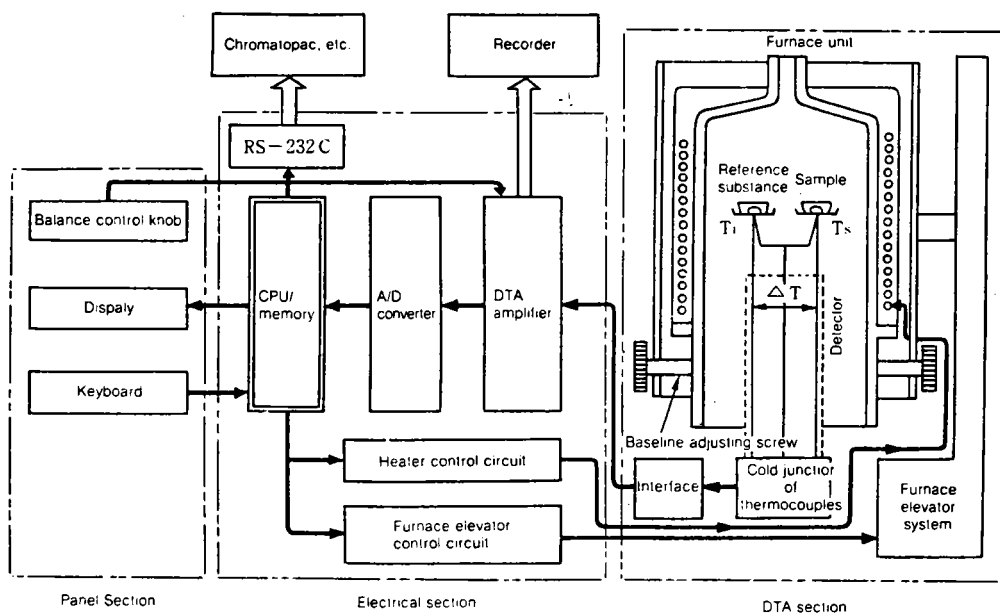
T_R ：參考物溫度



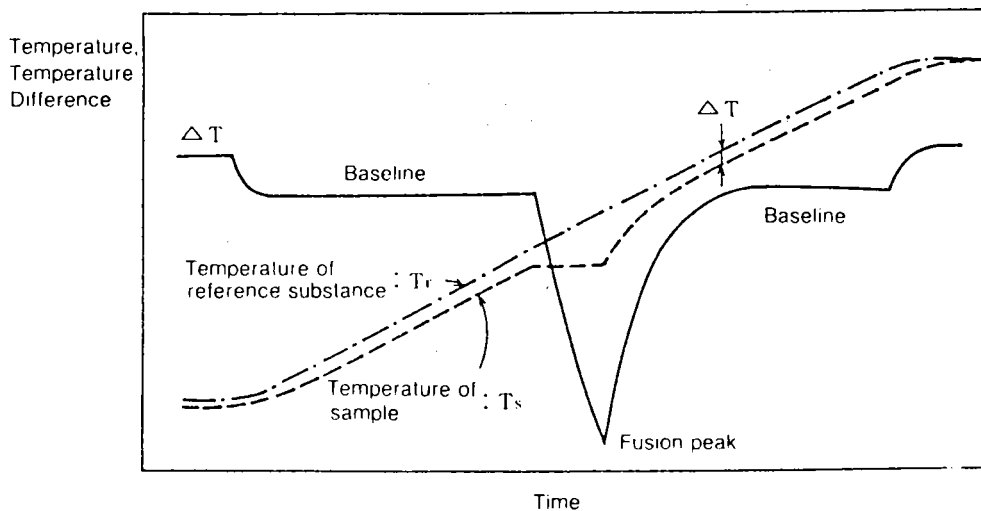
(5a) DTA形貌



(5b) DTA-50剖面

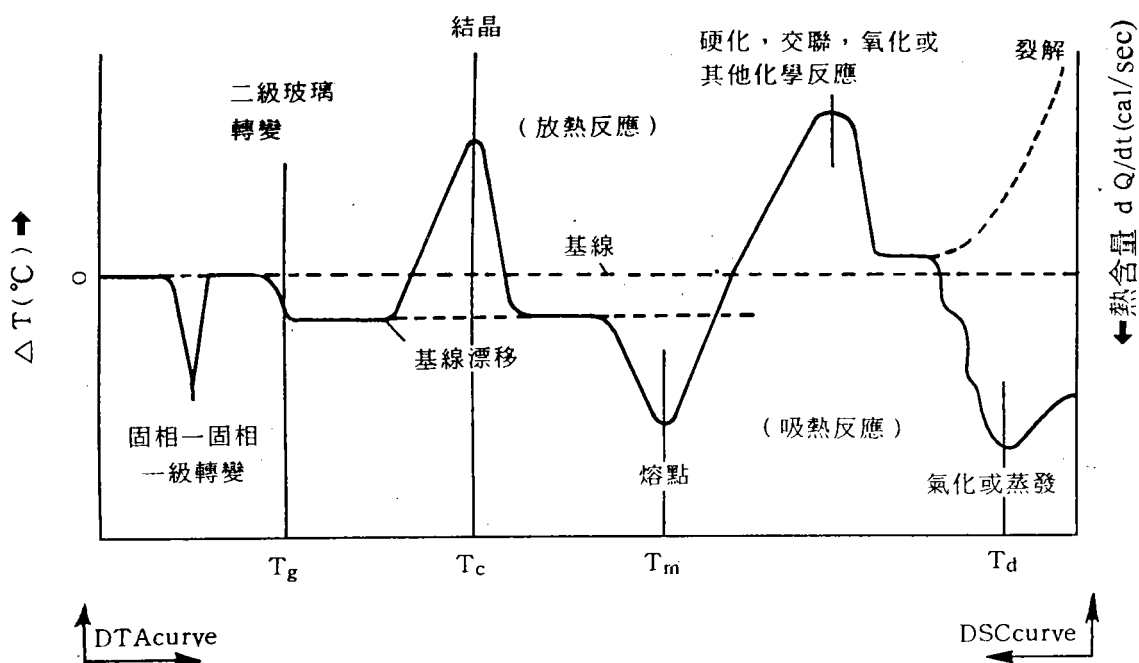


(5c)DTA - 50原理與結構



(5d)DTA曲線範例
圖五DTA - 50概觀⁽¹⁴⁾

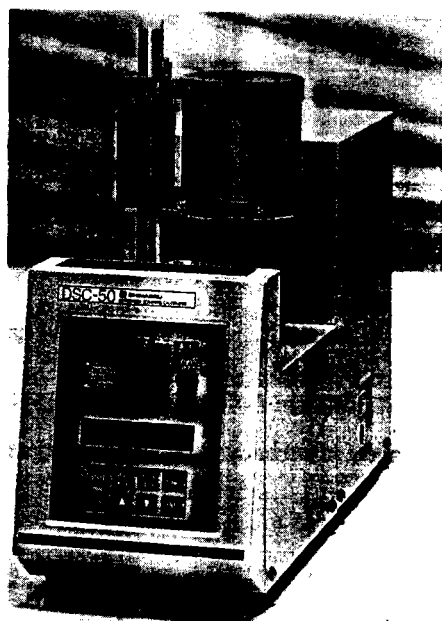
實驗設計係將試料與參考物分別置於兩個坩鍋中，再置於加熱爐中之支持器中，兩者同時在熱傳導速率及熱容量相同之環境條件下等速升溫。當試料升溫至轉移點如晶相轉變，熔點及沸點等情況下，則加熱器所供應之能量為試料所吸收（吸熱）或試料釋出能量（放熱）等將使試料之溫度發生異常之變化。而熱惰性之參考物則未產生任何變化。因而可記錄其溫度差隨時間（或溫度）變化之DTA曲線，由於試料晶體之相變化將產生向上之放熱峰，而因熔解或分解反應，則會形成向下方之吸熱峰（圖六）⁽⁷⁾，由峰之位置可確定發生熱效應時之溫度，並可由峰之面積了解反應過程中之動力學特性。



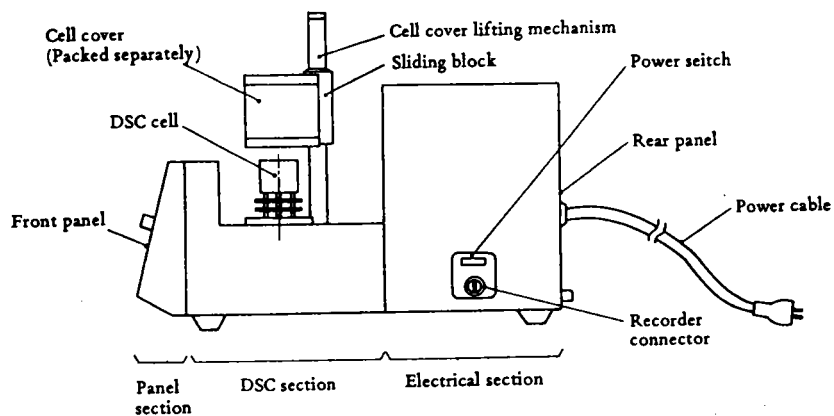
圖六 高分子材料之DTA及DSC分析曲線圖。⁽⁷⁾

(二)差示掃描量熱儀(Differential Scanning Calorimeter,DSC)

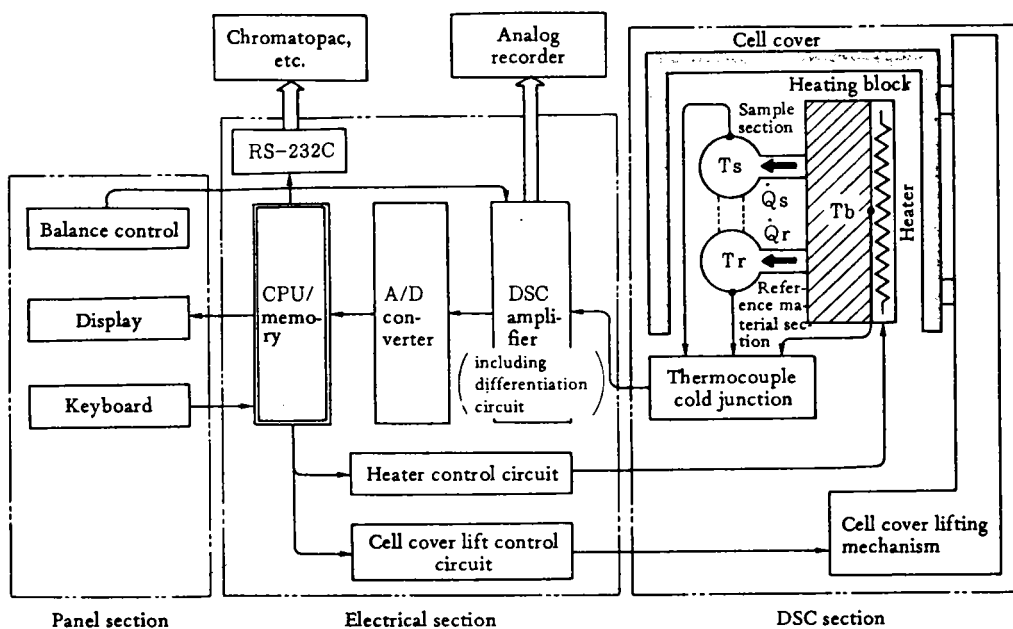
本儀器（圖七）⁽¹⁵⁾是在上述差示熱分析儀技術之基礎上發展出來的，有兩種類型之儀器（圖八）⁽²⁾，一者為熱流型差示掃描量熱儀與上述差示熱分析儀在儀器結構組成上非常相似。而另一為功率補償型之差示掃描量熱儀，與前者之差異性是在試料側與參考物側下方各自有一個加熱器，同時還增加一個功率補償放大器。



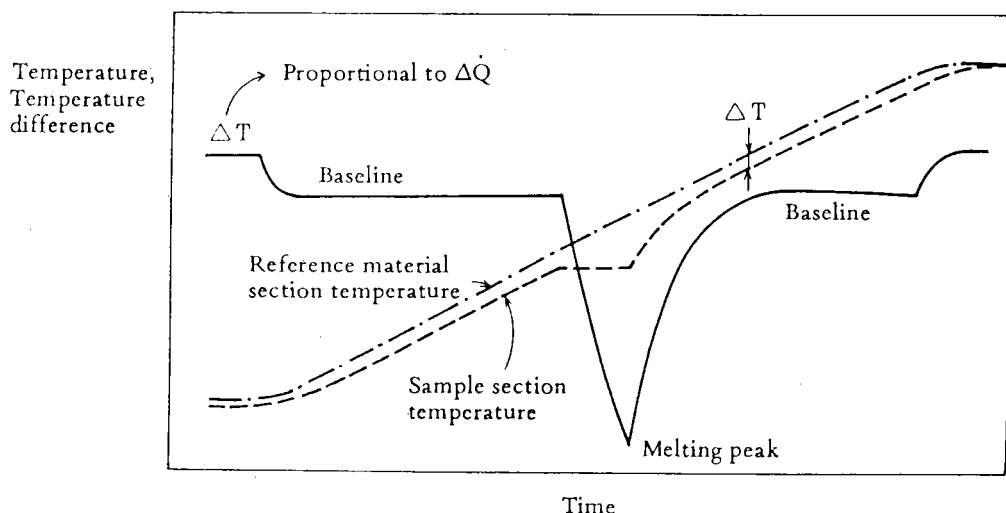
(7a) DSC-50 形貌



(7b) DSC-50 剖面



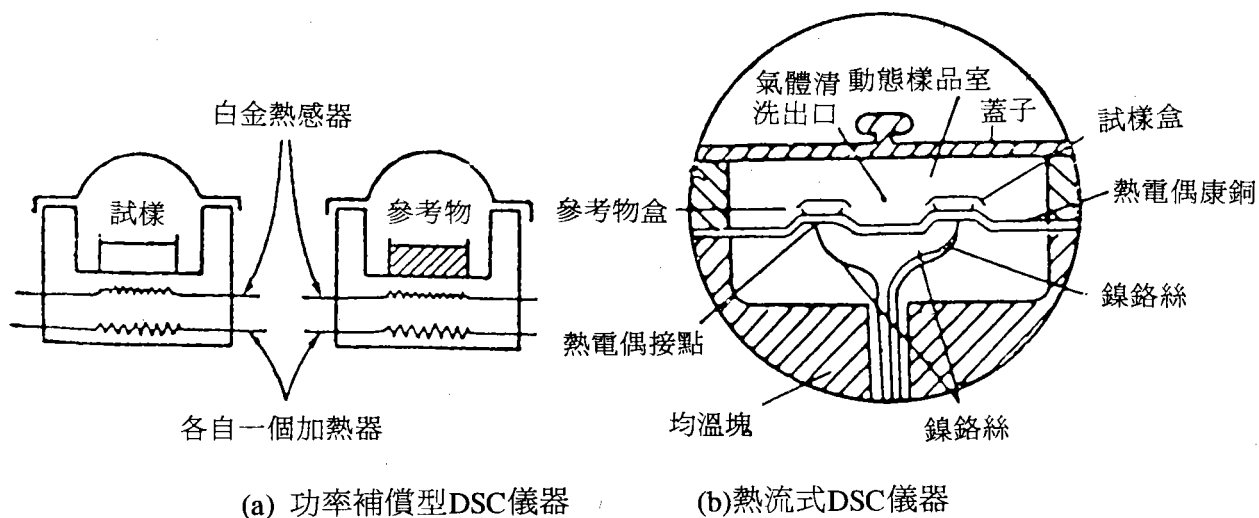
(7c) DSC-50 原理與結構



(7d)DSC曲線範例

圖七 DSC-50概觀⁽¹⁵⁾

基本原理是將待測試料與參考物放進樣品槽中，再置於加熱感測系統中藉不同（或單一）之加熱器，將熱量同時供應至試料與參考物上，使兩者之溫度保持相同，可精密測定兩者之能量差，同時可取得定性與定量之分析數據，而其缺點是僅能加熱至725°C。



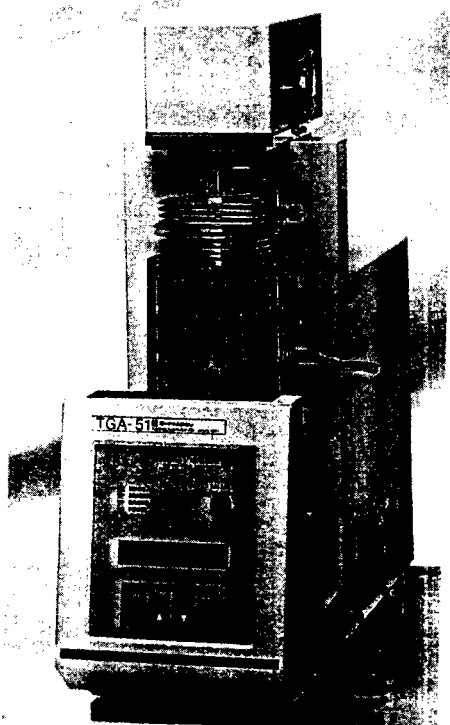
(a) 功率補償型DSC儀器

(b) 熱流式DSC儀器

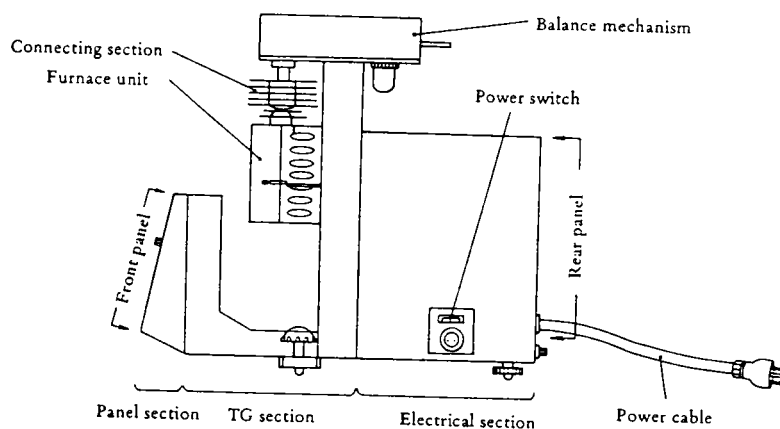
圖八 功率補償型和熱流式DSC儀⁽²⁾

(三)熱重分析儀(Thermogravimetric Analyzer,TGA)

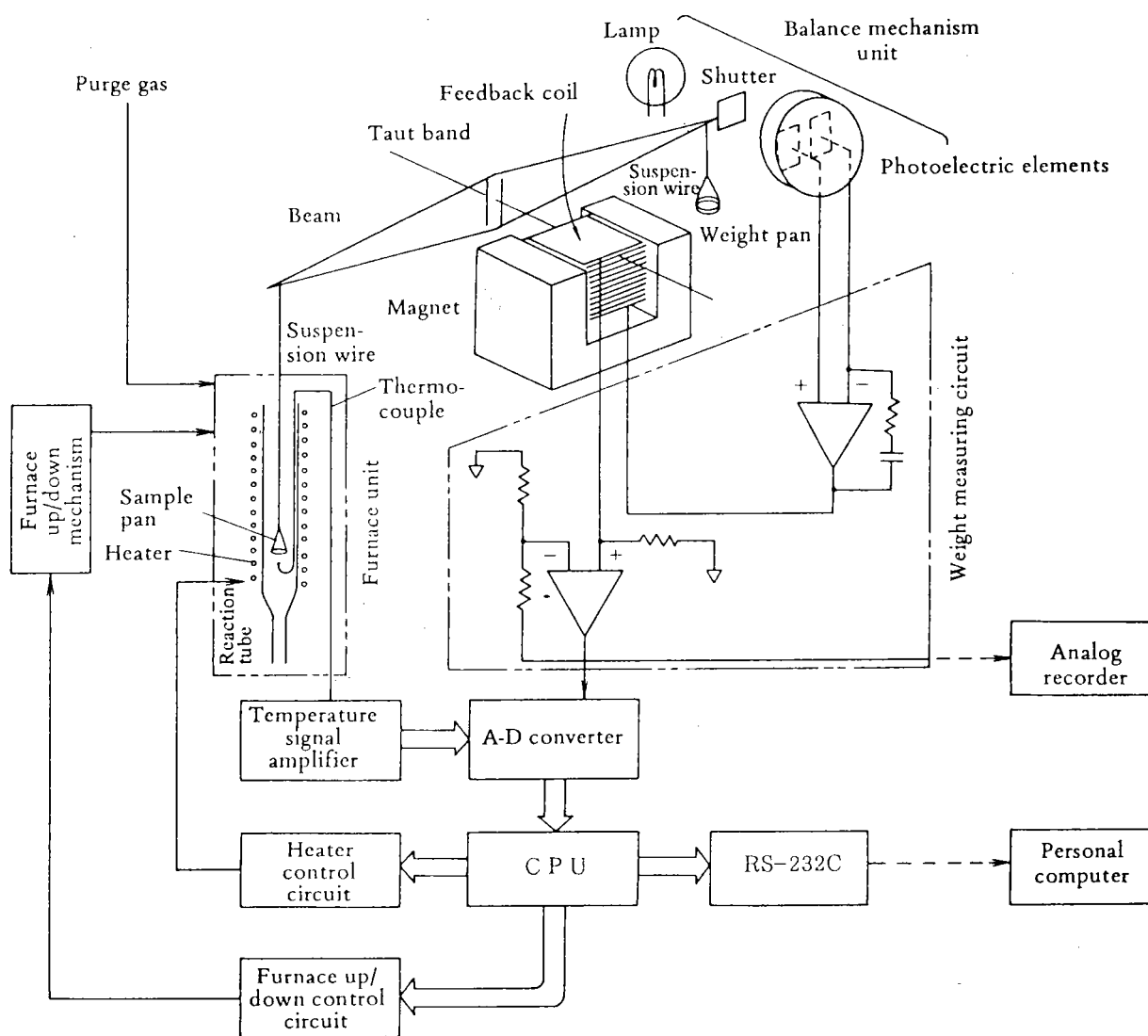
本儀器（圖九）⁽¹⁶⁾是利用上述之加溫系統並與電動微量天平結合，在溫度動態變化下，記錄試料之重量變化，一般化合物在升溫時，呈現重量減少現象，此係因被吸附之小分子或試料本身分解所致。為促使分解反應完全，需通入惰性氣體（例如高純度氮氣），其流速以不影響微量天平之平衡為原則。該微量天平之平衡桿中央附有電磁鐵，天平因為加入試料而失去平衡時，桿端光電池受光放電，電流通過電磁鐵，產生扭力使其平衡恢復，記錄流過電磁鐵之電流量即與試料之重量成正比。天平和試料等均置於密閉系統中，不受外界氣流之影響，偵測重量可至 $0.1\mu\text{g}$ 。所測試之試料量宜愈少量愈好。所得數據除可供分析熱安定性外，並可知物質之熱裂解溫度，可供定性定量分析，對水泥水化之含水量，TGA可偵測其微量變化，靈敏度約為 $0.1\mu\text{g}$ 。



(9a)TGA形貌



(9b)TGA - 50剖面



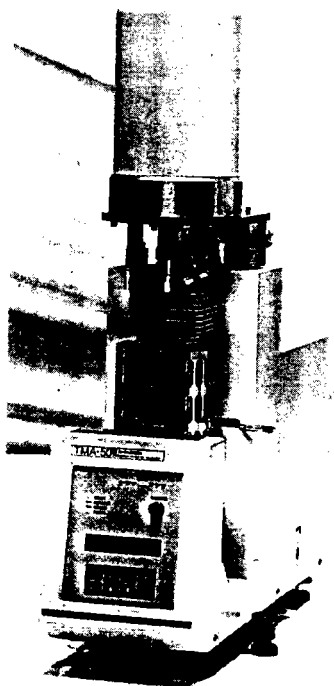
(9c)TGA - 50原理與結構

圖九 TGA - 50概觀⁽¹⁶⁾

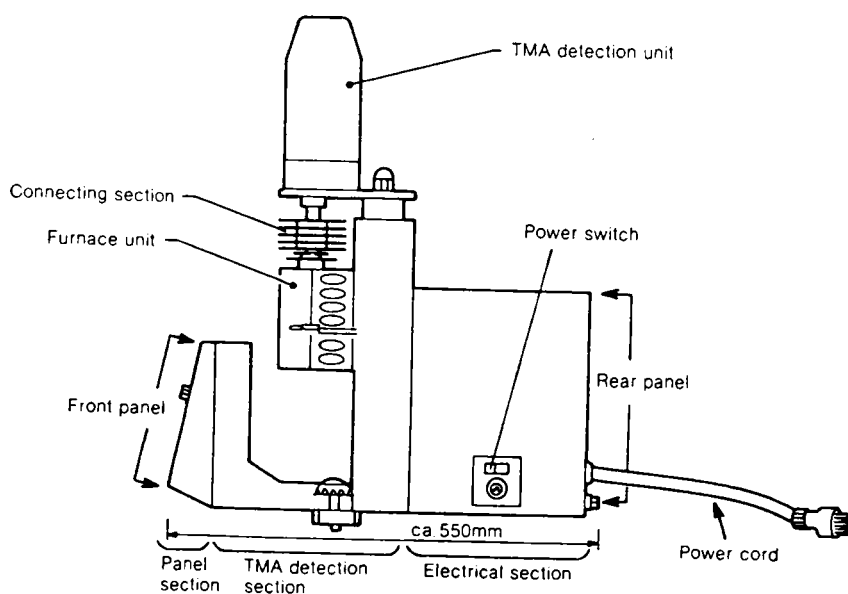
(四)熱力學分析儀(Thermal Mechanical Analyzer,TMA)

本儀器（圖十）⁽¹⁷⁾為量測材料在溫控系統中，因受熱變化所產生之物理或力學性質特性如膨脹係數、彈性模數、應力應變等。除可明瞭各種材料本身之耐熱性及使用之溫度極限外，若經適當之實驗設計尚可用以評估不同材料間之相容性。實驗時將一探棒加壓於試料上，藉線性可變式差示轉換器LVDT (Linear Variable Differential Transformer)記錄試料的體積受熱及受壓

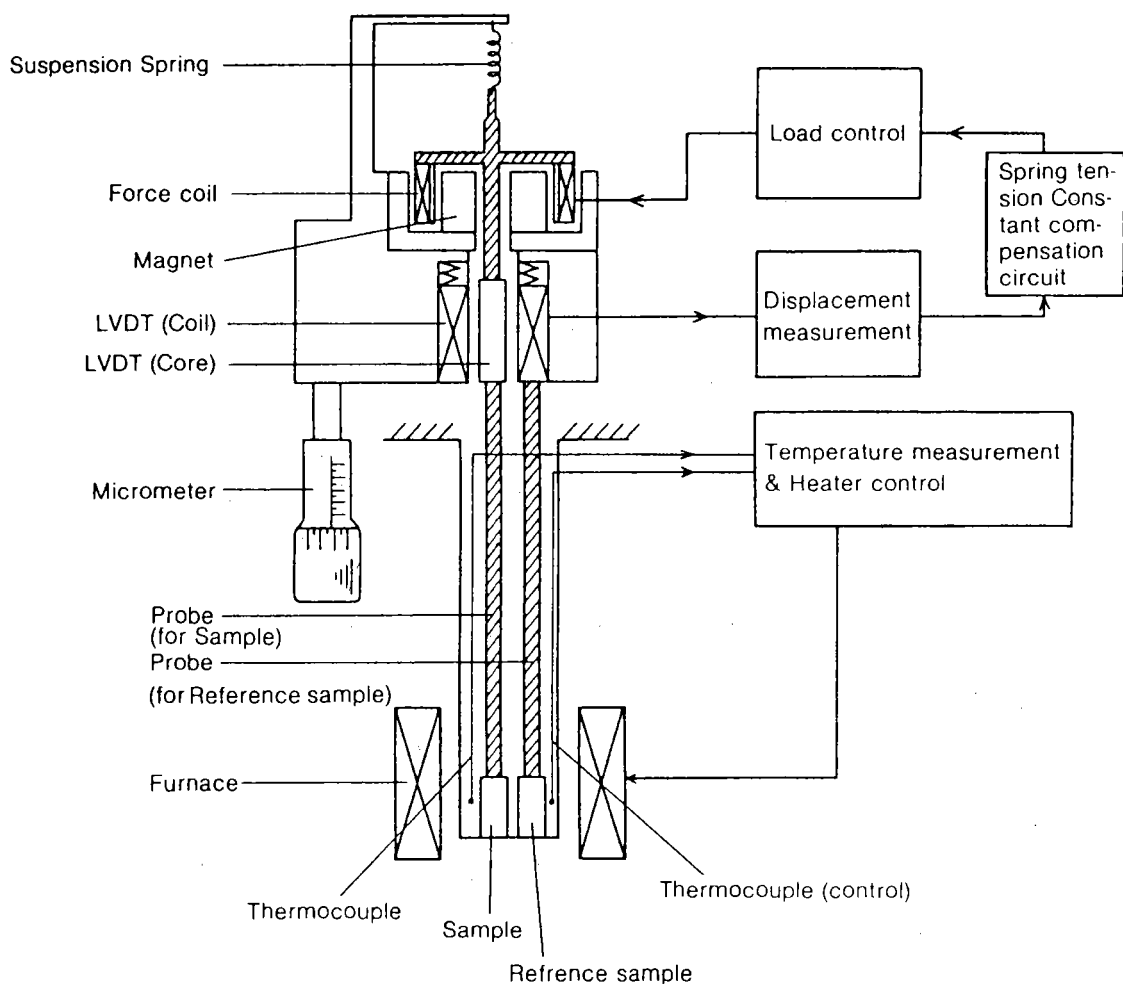
後隨著溫度及時間變化之穩定性。除外，本儀器亦可供估算硬化程度、動態及拉伸等各方面之測試。



(10a)TMA形貌



(10b)TMA - 50剖面



(10c)TMA - 50原理

圖十 TMA - 50概觀⁽¹⁷⁾

三、熱分析技術之理論基礎

(一)DTA及熱流型DSC

Gray⁽¹⁸⁾曾發展描述DTA和DSC曲線之一般理論，熱分析池主要組成示意如圖11所示，其基本假設如下：

- (1) 試料溫度 T_s 與參考物溫度 T_R 是均勻的，而且與容器之溫度相等，因此熱電偶量測溫度點在試料中之任何位置，與接觸容器外側之測量效果一樣。

(2) 在所研究之溫度範圍內，試料和參考物之熱容量及控制熱量流動之熱阻為一定值。

(3) 加熱源（爐子）向兩個容器傳導之熱量與溫度差成正比，比例係數不隨溫度而變，在單位時間試料放熱量 dH_s/dt 為正值，而吸熱時為負值。

對質量為 m 之試料，其比熱為 C_s ，欲使其升溫 ΔT_s 未發生反應時，所需熱量為

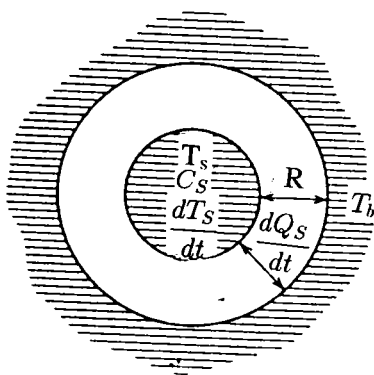
$$\Delta Q_s = m \cdot C_s \cdot \Delta T \quad (2)$$

單位時間傳給單位質量之試料之能量為

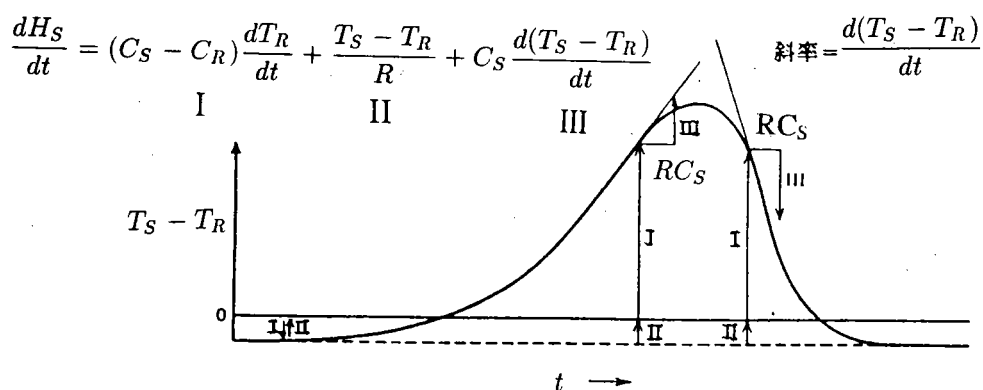
$$\frac{dQ_s}{dt} = C_s \frac{dT_s}{dt} \quad (3)$$

當試料發生熱效應（如放熱反應）時，試料所放出之熱量除增加試料溫度外，另一部份消失於周圍之環境中，因熱能不滅，故可得試料(S)側在升溫度速率 (dT_s/dt) 下，所需之熱量為：

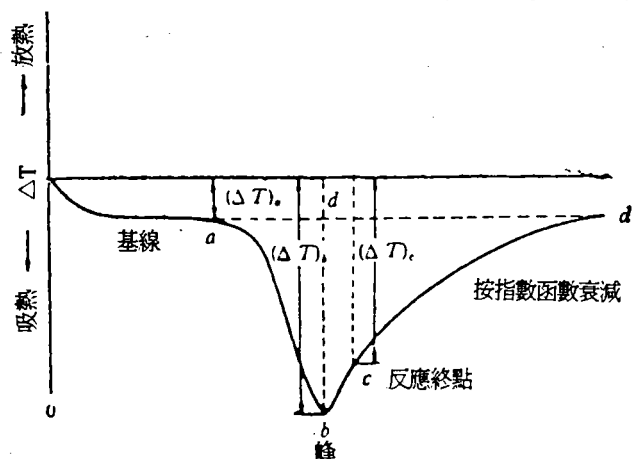
$$C_s \frac{dT_s}{dt} = \frac{dQ_s}{dt} + \frac{dH_s}{dt}$$



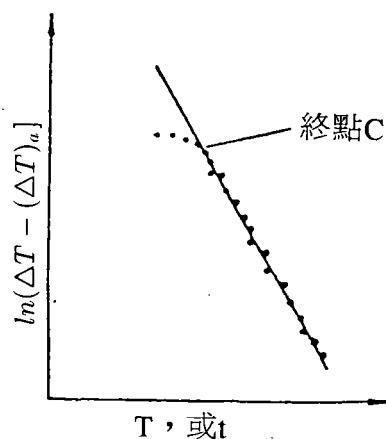
圖十一 熱分析池示意圖^(2,7,18)



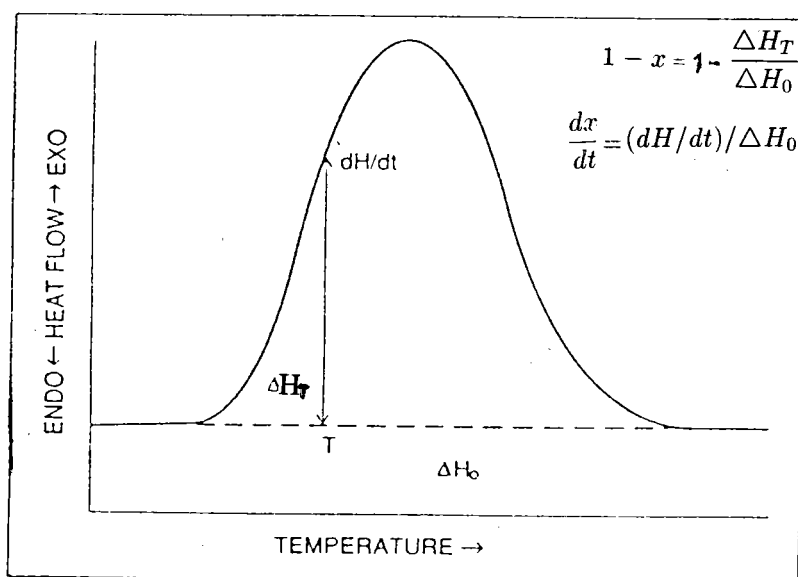
圖十二 從DTA曲線測定 RdH/dt ^(2,7,17)



圖十三 DTA吸熱轉變曲線



圖十四 DTA曲線反應終點C之示意圖



圖十五 轉化反應之DSC曲線⁽²⁰⁾

式(4)右端第一項為熱源在單位時間傳給試料之能量，而第2項為試料之熱效應。

熱量消耗於周圍環境之速率，將受熱阻和試料與環境之溫差所控制。依牛頓定律

$$dQ_S/dt = (T_b - T_s)/R \quad (5)$$

式中 T_b ：環境（熱源）之溫度

T_s ：試料和裝試料的容器之溫度

R ：試料容器與環境間之熱阻

式(5)代入式(4)，經整理得：

$$\frac{dH_S}{dt} = C_S \left(\frac{dT_s}{dt} \right) - \frac{dQ_S}{dt} = C_S \left(\frac{dT_s}{dt} \right) - \frac{T_b - T_s}{R} \quad (6)$$

同理參考物(R)側，升高溫度 T_R 所需之熱量為：

$$C_R \left(\frac{dT_R}{dt} \right) = \frac{dQ_R}{dt} + \frac{dH_R}{dt} \quad (7)$$

$$\text{因 } dQ_R/dt = (T_b - T_R)/R \quad (8)$$

$$\text{故 } \frac{dH_R}{dt} = C_R \left(\frac{dT_R}{dt} \right) - \frac{T_b - T_R}{R} \quad (9)$$

將式(6)與式(9)相減可得

$$\frac{dH_S}{dt} - \frac{dH_R}{dt} = C_S \left(\frac{dT_s}{dt} \right) - C_R \left(\frac{dT_s}{dt} \right) + \frac{T_s - T_R}{R} \quad (10)$$

因參考物無熱效應，所以 $dH_R/dt=0$ ，故可得

$$\frac{dH_S}{dt} = C_S \left(\frac{dT_s}{dt} \right) - C_R \left(\frac{dT_R}{dt} \right) + \frac{T_s - T_R}{R} \quad (11)$$

$$\text{因 } \frac{dT_s}{dt} = \frac{dT_R}{dt} + \frac{d(T_s - T_R)}{dt} \quad (12)$$

故將式(12)代入式(11)可得

$$\frac{dH_S}{dt} = C_S \left[\frac{dT_R}{dt} + \frac{d(T_s - T_R)}{dt} \right] - C_R \left(\frac{dT_R}{dt} \right) + \frac{T_s - T_R}{R} \quad (13)$$

整理後，可得

$$\frac{dH_S}{dt} = (C_S - C_R) \frac{dT_R}{dt} + \frac{T_S - T_R}{R} + C_S \frac{d(T_S - T_R)}{dt} \quad (14)$$

兩端各乘以R，可得試料放熱之瞬間連率為：

$$R \left(\frac{dH_S}{dt} \right) = T_S - T_R + R(C_S - C_R) \frac{dT_R}{dt} + RC_S \frac{d(T_S - T_R)}{dt} \quad (15)$$

由式(15)，可將在任一時間下之 $R \left(\frac{dH_S}{dt} \right)$ 視為下列三項之和之和（圖12）⁽¹⁷⁾。

第一項： $T_S - T_R$ 為所記錄DTA曲線之溫差 ΔT 。

第二項： $R(C_S - C_R) \frac{dT_R}{dt}$ ，是基線至零線之位移量

$$\text{因 } C_S - C_R = \Delta C_P \cdot R = \frac{1}{K}, \quad \frac{dT_R}{dt} = \beta$$

第二項可寫為 $\frac{\Delta C_P}{K} \cdot \beta$ ，相當於 $(\Delta T)_a = \frac{\Delta C_P}{K} \cdot \beta$ 。而K為熱傳導率

第三項： $RC_S \frac{d(T_S - T_R)}{dt}$ 它是曲線上任意點之斜率乘上常數RCs，此RCs為系統之時間常數，其單位為時間。

曲線上任意意點都適用 $R(dH_S/dt) = I + II + III$ ，故已知RCs則可繪出一條DSC曲線，就可直接反映試料之瞬間熱行為，圖十三為典型之DTA曲線吸熱峰。另將式(14)改寫為下式

$$C_S \left[\frac{d(\Delta T)}{dt} \right] = \frac{dH}{dt} - (C_S - C_R) \frac{dT_R}{dt} - \frac{T_S - T_R}{R} \quad (16)$$

整理得

$$C_S \left[\frac{d(\Delta T)}{dt} \right] = \frac{dH}{dt} - K[\Delta T - (\Delta T)_a] \quad (17)$$

將式(17)自反應起始點a至反應終點c對時間之積分可得

$$\int_a^c C_S \left[\frac{d(\Delta T)}{dt} \right] dt = \int_a^c \frac{dH}{dt} dt - \int_a^c K[\Delta T - (\Delta T)_a] dt \quad (18)$$

$$\text{即 } C_S[(\Delta T)_c - (\Delta T)_a] = \Delta H - \int_a^c K[\Delta T - (\Delta T)_a] dt \quad (19)$$

$$\text{因 } C_S[(\Delta T)_c - (\Delta T)_a] = K \int_c^\infty [\Delta T - (\Delta T)_a] dt \quad (20)$$

將式(20)代入式(19)可得：

$$K \int_C^\infty [\Delta T - (\Delta T)_a] dt + K \int_a^C [\Delta T - (\Delta T)_a] dt = \Delta H \quad (21)$$

經合併整理後可得

$$K \int_a^\infty [\Delta T - (\Delta T)_a] dt = KA = \Delta H \quad (22)$$

此為著名之speil公式^(2,7,18)，由此式可發現：

- (1) DTA曲線之吸（放）熱峰面積A與反應熱 ΔH 成正比，其比值為熱傳係數K。當儀器條件確定。K值為常數。實際上，K值隨溫度而變，在較窄之溫度範圍下，可視為常數。
- (2) 對同一反應熱 ΔH 而言，熱傳係數愈大則峰面積愈小。即靈敏度愈低，因此在選用坩鍋及爐內氣氛時應考慮此因素。
- (3) 升溫速率 β 未在speil公式中出現。加熱速率對峰面積之影響性，有些學者有不同之看法。該選用多大之升溫速率將依試料性質與測試要求條件而定。反應終點如圖13中之C點，此時由於熱效應結束，故 $dH/dt=0$ ，故式(17)可簡化為

$$C_s \left[\frac{d(\Delta T)}{dt} \right] = -K[\Delta T - (\Delta T)_a] \quad (23)$$

將式(23)移項，積分可得

$$\int \frac{d(\Delta T)}{\Delta T - (\Delta T)_a} = - \int \frac{K dt}{C_s} \quad (24)$$

$$\text{即 } \ln(\Delta T - (\Delta T)_a) = -\frac{K}{C_s} t \quad (25)$$

$$\text{或 } (\Delta T)_C - (\Delta T)_a = \exp \left(-\frac{K}{C_s} t \right) \quad (26)$$

反應終點以後 ΔT 以指數函數衰減回至基線，其確定方法自DTA曲線尾端向峰頂逆向取點作 $\ln [(\Delta T) - (\Delta T)_a]$ 與T(或t)之圖如圖14所示，開始偏離直線之點為終點C，由橫座標可求得對應之溫度或時間。

(二)比熱測定

DSC量測試料之吸熱或放熱速率，縱座標為 dH/dt 。在比熱測定時，可直接測定縱座標之位移，因熱容 $C_p = dH/dT$ ，故與 dH/dt 之關係如下式

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dH}{dT} \frac{dT}{dt} = C_P \frac{dT}{dt} = mc \frac{dT}{dt}$$

式中 $dT/dt = \beta$ 為升溫速率。 c ， m 分別為試料之比熱與質量。

利用DSC測定比熱有直接法和間接法兩種，前者因測定溫度範圍內並不是絕對線性，儀器校正常數不是恆定值及基線不可能完全平直，因此為減少誤差一般都採用間接法。使用DSC儀器，先將兩個空樣品皿以定升溫速率作一條基線，再放入標準物樣品在同樣條件下作一條DSC曲線，然後再用同樣之條件作一條試料之DSC曲線因此可得下列公式

$$C_S - C_r = K S_1 \quad (27)$$

$$(C_S + m_0 C_0) - C_r = K S_2 \quad (28)$$

$$(C_S + mc) - C_r = K S_3 \quad (29)$$

式中 C_s ， C_r 分別為試料側及參考物側之熱容(Heat Capacities)， S_1 ， S_2 ， S_3 為空樣品， $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 及試料下之DSC之縱座標值。而 m_0 ， C_0 之分別為 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 質量與比熱，而 m ， c 為試料之質量與比熱， K 為比例常數因此可得試料之比熱值如下式

$$C = \frac{m_0 c_0}{m} \cdot \frac{S_3 - S_1}{S_2 - S_1} \quad (30)$$

(三) 熔點測定

溶點為材料自固態變為液態相時的溫度，為DTA(DSC)最常測定之物性參數之一。其測定之精確度與熱力學平衡溫度誤差可達 $\pm 1^\circ\text{C}$ ，目前常用國際熱分析協會(ICTA)建議之方法，取尖峰前緣最大斜率處之切線與前基線之延長線之交點之溫度代表熔點，而通常以使用峰頂之溫度較為簡便。

(四) 純度測定

利用DSC測定化合物之純度，主要是根據Van't Haff公式⁽²²⁾，如下式：

$$T = T_0 - \left[\frac{RT_0^2 x}{\Delta H_0} \right] \frac{1}{F} \quad (31)$$

式中 T_0 ：純材料之熔點($^\circ\text{K}$)

ΔH_0 ：純材料之融解熱(J/mole)，不隨溫度而變。

x ：試料中所含雜質之莫耳數。

R ：氣體常數(0.8305 cal/mole · ° K)

F ：試料已熔解部份的莫耳數，即熔解率

T ：相對應於 F 下之溫度(° K)

以 T 對 $1/F$ 製圖應為一直線，由其斜率可得雜質含量為

由於 ΔH_o 之單位為J/mole，不易DSC由曲線中決定（DSC僅提供J/g），因此若已知分子量，則乘上熔點下之熱量，可得 ΔH_o 數值，或由適當之參考文獻中取得 ΔH_o 之數據。而熔點(T_o)可DSC由曲線中獲取。

(五)DSC反應動力學模式

動力模式(Kinetic Model)為描述材料受熱反應之速率，與反應溫度的變化。對材料之化學反應研究相當有用。其結果可供科技人員在研究領域，程序控制和品管等方面提供很有價值之數據。在DSC熱分析方面如預測最佳硬化時間，使用壽命及結晶度等。有關反應速率之動力學理論很多，本研究僅應用常用兩種方法：

1.Borchardt & Daniels法^(7,20)

本方法有兩個基本假設條件

(1)反應遵循 n 階動力進行

(2)反應速率常數依Arrhenius公式

依第一個假設條件，因此反應動力方式列如下式

$$\frac{dx}{dt} = K(T)(1-x)^n \quad (33)$$

其中 dx/dt =反應速率(1/sec)

x ：轉化率（無單位）

$K(T)$ ：在溫度 T 時之反應速率常數(1/sec)

n ：反應級數

由第二個假設條件，可列下式：

$$K(T) = Ae^{-E/RT} \quad (34)$$

式中： A ：頻率因子(1/sec)

E：活性能(J/mole)

R：氣體常數(8.314 J/mole.° K)

T：溫度(° K)

對式(34)取對數，可得

$$\ln K(T) = \ln A - E/RT \quad (35)$$

由 $\ln K(T)$ 與 $1/T$ 相對之圖形中之斜率及截距，可求得活性能E及Arrhenius常數A。將式(34)代入式(33)可得：

$$\frac{dx}{dt} = Ae^{-E/RT}(1-x)^n \quad (36)$$

式(36)取對數，可得

$$\ln \left(\frac{dx}{dt} \right) = \ln A - \frac{E}{RT} + n \cdot \ln(1-x) \quad (37)$$

利用轉化反應之DSC曲線如圖15⁽²⁰⁾所示，可求出轉化率(x)為

$$x = \frac{\Delta H_T}{\Delta H_0} \times 100\% \quad (38)$$

式中 ΔH_0 ：吸（放）熱峰之總面積

ΔH_T ：在溫度T情況下之部份面積

$$\frac{dx}{dt} = (dH/dt)/\Delta H_0 \quad (39)$$

式中 dH/dt 為在溫度T時之吸（放）熱量

由DSC曲線求出 dx/dt 與 x 後，進行線性回歸求解式(37)，則可得一些動力參數的關係圖

2.小澤法(Ozawa Method)^(20,23)

此為近似積分法，應用相當廣泛，其動力方程式為

$$\frac{dx}{dt} = A \exp(-E/RT)g(x) \quad (40)$$

將上式重組並積分可得

$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{g(x)} = A \int_{t_0}^t \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) dt \quad (41)$$

式中 x_0 為 $t=t_0$ 時之 x 值，若試料之溫度以一定之速率A，則 x 之變化為

$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{g(x)} = \frac{A}{a} \int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dT \quad (42)$$

式中 T_0 為 $t=t_0$ 時之 T 值。通常在低溫時，速率極低。故

$$\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (43)$$

Doyle⁽²⁴⁾曾將上式右端以函數 P 表示，並列出數據

$$p(y) = \exp(-y)/y^2 \quad (44)$$

當 $60 > y > 20$ 時， $P(y)$ 之近似值為

$$\log p(y) = -2.315 - 0.4567 y \quad (45)$$

$$\text{因此 } \frac{E}{R} p\left(\frac{E}{RT}\right) = \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt \quad (46)$$

$$\log p\left(\frac{E}{RT}\right) = -2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (47)$$

組合式(42)、(43)及(46)可得

$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{g(x)} = \frac{AE}{aR} p\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (48)$$

在加熱速率 a_1 下實驗中之溫度為 T_1 ， a_2 之溫度 T_2 等兩種情況下的DSC峰頂顯現相同之反應速率下，則式(48)左端相等，故可得

$$\frac{AE}{a_1 R} p\left(\frac{E}{RT_1}\right) = \frac{AE}{a_2 R} p\left(\frac{E}{RT_2}\right)$$

對上式取對數，並將式(47)代入，可得下列直線方程式

$$-\log a_1 - 0.4567 \frac{E}{RT_1} = -\log a_2 - 0.4567 \frac{E}{RT_2} \quad (49)$$

式中 a_n ：加熱速率($n=1, 2, \dots$)

T_n ：尖峰溫度($n=1, 2, \dots$)

式(49)以 $\log A$ 對 $1/T$ 製圖為一直線，其斜率為 $0.4567E/R$ ，則可求得活性能 E 之數據

在等溫下結晶總速率變化的動力學關係是用Avrami-Erofeev公式即 $1-x = \exp(-Zt^n)$ 。而在DSC曲線中，在其吸（放）熱峰頂之反應速率 $1-x_m$ ，可由式⁽³⁸⁾所定義之轉化率(x)求得在峰頂情況下之 $1-x_m$ 值，如下式：

$$1 - x_m = \begin{cases} \frac{1}{e} (n = 1) \\ \frac{1}{n+1-n} (n \neq 1) \end{cases} \quad (50)$$

除外可根據計算所得活性能數據E代入下列方程式求解頻率因子(A)：

$$\frac{aE}{RT_m^2} - A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT_m}\right) = 0 \quad (51)$$

因此由式(49)(50)及(51)可求得E，n，及A值代入式(34)之反應速率常數方程式中，可求得在一定溫度下K之值，另外K值亦可用以計算一定溫度下之反應速率。

$$\frac{dx}{dt} = K(1-x)^n \quad (52)$$

上式對t積分

$$\int_0^t \frac{dx}{(1-x)^n} = \int_0^t K dt \quad (53)$$

可得下列數據

$$t = \begin{cases} \frac{1}{K(n-1)}((1-x)^{1-n} - 1) (n \neq 1) \\ -\frac{1}{K} \ln(1-x) (n = 1) \end{cases} \quad (54)$$

因此可計算在各種轉化率x下之時間(t)，可供作老化及使用壽命之評估

(六)用熱重法研究材料之化學反應動力學

隨著材料之發展，需要快速評估材料之熱穩定性和使用壽命，而促進熱重法反應動力學之發展，其特點如下：

- (1)快速、方便、所需試料少，不必進行反應物和生成物之分析
- (2)熱重法可了解整個升溫過程反應之全貌
- (3)只要反應有質量變化，原則上都可應用熱重法研究反應動力學如裂解反應
- (4)一般儘量選用少量試料及較低的升溫速率及多次重覆實驗，以減少誤差量
- (5)可用電腦處理數據

化學動力學是研究化學反應速率和其影響條件。其溫度控制有等溫（靜態）和非等溫法（動態）兩種。而數據處理有積分法、微分法和近似法等，所應用之程式與上述DSC反應動力學方法一致⁽²⁵⁾。

(七)熱應力應變分析

應力定義為單位斷面積下之負荷量。而應變則為在一定負荷及溫度下，試料之長度與其起始時之長度變化量和原來起始時長度的比值。而負荷之種類包括壓力、拉伸和週期性負荷（正弦波負荷）持續進行或以一定速率加載方式。量測所得之試料體積長度之膨脹係數及應力應變關係及彈性模數值（應力／應變）。

試料體積長度變化常以機械光學或電學之轉換器檢測，通常使用線性可變差示變壓器(Linear Variable Differential Transformer, LVDT)。

當試料受熱及負荷作用下將會產生應力應變，而利用LVDT之探棒(probe)可偵測其變化量，探棒之種類將依實驗之材料不同而異⁽²⁶⁾。

四、熱分析技術之影響因素

由於熱分析所使用之試樣相當微量，因此如同任何其他分析器有許多因素會影響實驗結果的性質，精密度和準確度。本研究概述一些重要的參數如下^(27,28)：

(一)影響熱重分析儀(TGA)的因素

1.儀器設備的影響因素

(1) 浮力效應

由於當溫度升高時，氣體體積膨脹會使氣體的浮力降低，促進高溫爐內氣體的對流量增加，樣品支承系統之熱效應，和導入氣體性質的影響，可能會使TGA曲線隨著溫度升高而有上揚的現象發生，而會影響試驗的精度。為了消除浮力效應的影響，可用反應過之樣品，在相同之操作條件下（如加熱速率、參考物、質量、坩堝材質）導入氣體，再次進行相同的試驗，其結果作為浮力校正曲線。在分析時，將試驗曲線的數值與校正曲線的數值相減，即可消除浮力效應的影響。

(2) 高溫爐的升溫速率

當高溫爐的溫度升高時，理論上，樣品的溫度亦應同步變化，但是由於

樣品熱傳導特性的影響，樣品的升溫速率會有少許的延遲，若高溫爐的升溫速率愈快，會使樣品重量變化的溫度範圍愈往後移，可能使反應中間產物的變化不易察覺，遇到此種情形可減緩升溫速率，以利提高分析的準確性。

(3) 高溫爐內的氣體環境

在試驗時，若高溫爐內不導入氣體，使爐內形成靜態環境，當樣品受到熱分解時，其周圍的氣體濃度會持續變化，使反應速率減緩，導致分析的再現性較差。為改善分析結果的再現性，可在試驗時導入定流速的氣體，使爐內形成動態環境，促進樣品周圍分解氣體的擴散，避免樣品周圍氣體濃度之改變而影響其反應速率。

(4) 高溫爐內氣體的種類

在試驗時若導入不與樣品反應之鈍態氣體，如氮氣、氬氣等，可帶走由樣品周圍因熱釋出的氣體，可避免另一反應或逆反應發生，並可防止氣體在低溫組件上冷卻下來，若反應產生腐蝕性的產物亦可隨流動的氣體而有不同的變化。若導入氣體的熱傳導度高，則可能加快樣品之熱解反應速率。

(5) 高溫爐內的氣體壓力

若爐內的氣體壓力高，會使反應的啓始溫度往後移，增強浮力效應的影響。在分析時，可以試驗所得之TGA曲線減去浮力校正TGA曲線，消除此效應。若在真空環境下進行試驗，會明顯增加樣品熱解反應的初期質量，可減緩加熱速率，而消除此效應。

(6) 樣品容器的形狀及材質

盛裝樣品之容器，其形狀有平板、盤狀、坩堝等形式，對TGA曲線的影響與反應種類有關。容器的材質有玻璃、三氧化二鋁及各種不同的合金，試驗時宜選擇不會與樣品、參考物、爐內氣體反應之材質。

2. 樣品性質的影響因素

(1) 樣品質量

試驗時樣品的質量愈大，樣品內的溫度變化愈易脫離線性的溫度分佈型態，能量梯度的變化愈大，使反應中間物的變化愈不明顯，增加完全分解的反應時間。

(2) 粒徑

樣品的粒徑愈小，受熱時愈易分解，使熱分解的溫度愈低，且縮小質量

變化的溫度範圍，一般粒徑以通過200號篩網為佳。

(3) 樣品之緊密度與厚度

若樣品以較鬆散的方式堆積，則粒子間的空隙，會降低樣品的熱傳導性質，反之若粒子堆積緊密，則有利熱傳導。樣品堆積的厚度宜薄，以不超過1mm為佳，且樣品形狀應盡量對稱。

(4) 反應熱

樣品的反應熱會造成樣本溫度與爐溫有所差距，差距大小與升溫速率和樣品之熱導性有關。

二、影響差示掃描量熱儀(DSC)及差示熱分析儀(DTA)的因素

1.儀器設備的影響因素

(1) 高溫爐的升溫速率

增加高溫爐的升溫速率，會使放熱或吸熱峰出現的溫度增加，且會使熱峰面積增加，而降低二個相鄰峰的解析度。

(2) 高溫爐內的氣體環境

在試驗時若導入的氣體不會與樣品反應，且與樣品分解的氣體不同時，若增加導入氣體的流量，可降低釋出氣體的分壓，使分解後的氣體較易釋出，導致吸熱或放熱峰出現的溫度會往較低的溫度偏移。而若導入氣體與樣品分解之氣體相同，由於會增加樣品附近相同氣體的分壓，使分解後的氣體較不易釋出，導致吸熱或放熱峰出現的溫度向較高的溫度偏移。若熱傳導度較高的導入氣體，可加快樣品之熱解反應速率，改變吸熱或放熱峰出現的溫度，使靈敏度增加。常用氣體熱傳導度之順序為 $\text{He} > \text{O}_2 > \text{空氣} > \text{N}_2 > \text{Ar} > \text{CO}_2$ 。

(3) 高溫爐內的氣體壓力

當高溫爐內的氣體壓力較高時，會使分解後的氣體較不易釋出，而使樣品分解反應啓始溫度升高。若在真空環境下進行試驗，樣品釋出之氣體會很快的被抽走，因此使樣品反應的啓始溫度降低，同時亦可能降低吸或放熱峰的解析度。

(4) 樣品容器

樣品容器的熱傳導度，會影響DSC吸熱或放熱峰之面積，在吸熱反應中，若降低樣品容器的熱傳導度，可增加吸熱峰的解析度。

(5) 熱電偶之位置和樣品架之幾何形狀因儀器而異，無法改變，只能適當地選擇樣品容器的材質，因DSC／DTA基線之校正相當重要。

2. 樣品性質的影響因素

(1) 樣品質量

樣品質量愈多，會使分解溫度愈高，峰面積愈大。

(2) 樣品之粒徑及堆積方式

樣品的粒徑愈大，吸熱或放熱峰的範圍愈寬，解析度亦較低，在此種情形下試驗時的升溫速率宜慢。粒徑小的樣品，其吸熱或放熱峰較尖，升溫速率可適度加快。樣品的堆積方式和其緊密度由於不易控制，再現性差，試驗時宜盡量與參考物的堆積情形相似。

3. 樣品的熱傳導度

樣品的熱傳導度會影響吸熱或放熱峰的位置，而峰面積會與熱傳導度成反比，對熱傳導度低的樣品，宜降低加熱速率。

至於參考物的粒徑、堆積方式、質量、熱傳導度，應盡量與樣品相似，且不會與坩堝起反應。一般無機物的參考物較常用的是三氧化二鋁，使用前以1200℃高溫處理，除去表面吸附之水份，而有機物的參考物較常使用的是矽油。

DTA／DSC的溫度及熱焓變化量測是定性及定量分析之依據，由於設備量測紀錄之溫度會受儀器的熱效應、操作條件、和電熱偶位置等因素的影響，因此在試驗時需要做溫度校正，其方法是選擇四至五種不同已知熱性質的標準物質，如表四所示，在擬進行試驗的溫度範圍內，依試驗相同的操作條件，記錄標準物質產生熱量變化的起始溫度，由於前述因素的影響，儀器記錄到的溫度，與標準物質已知熱量變化的溫度比較，可能會有差異，因此將儀器記錄到的溫度與標準物質已知熱變化的溫度作圖，得到溫度校正曲線。

DSC由試驗曲線上吸熱或放熱峰的面積，可計算樣品單位質量的反應熱，其計算式如下：

$$\Delta H = K \times A / m \quad (55)$$

其中 ΔH ：樣品單位質量之反應熱或轉化熱

K：能量校正係數

A：DSC曲線上吸熱或放熱峰的面積

m：樣品之質量

能量校正係數與盛裝樣品容器之幾何形狀、熱傳導度有關，一般是以已知反應熱或轉化熱的標準物質，如表四所示，在與擬進行試驗相同的操作條件下，記錄DSC曲線之峰面積，經由式(55)算出此試驗之能量校正係數。理想的標準物質，必須具有化學穩定性高，蒸氣壓低，蒸發熱不影響熱效應等特性。

表四 DSC溫度或熱焓校正常用之標準物質⁽²⁸⁾

物質名稱	溫度(°C)	ΔH (J/g)	溫度(T)或焓(H)校正
銦(In)	156.6	融解， 28.5	T，H
鋅(Zn)	419.6	融解， 112.0	T，H
鋁(Al)	660.4	融解， 399.4	T，H
碳酸銦(SrCO_3)	924.0	分解， 123.0	T
金(Au)	1064.4	融解， 64.0	T，H

五、水泥材料水化熱之量測

水泥或其單礦物與水發生反應的過程中會放出大量的熱量。若將水泥與水拌合後放在真空瓶或絕熱的容器中，並在一定時間內記錄此水泥漿體的溫度變化，則將可發現到這種放熱現象。混凝土在冬季施工情況下，水泥的水化熱有助于混凝土的保溫，以抵抗外界寒冷天候可能引起的結冰或延緩水泥之凝結硬化的進行。然而在巨積混凝土構件中，其絕對的放熱數量均較大或是放熱速度都較快速，對工程本身都會有很大影響。由於混凝土的導熱能力很低，由水泥所散發出來的熱量都聚集在混凝土的內部。長時間不易發散出來，而使得混凝土的溫度升高，有時可高達 50°C 。根據熱傳導定律，物體熱量的散失與其傳熱距離的平方成反比，例如：15公分的混凝土牆，在其內的

熱量散失至兩側的冷空氣中，若散失其中之95%熱量，則約需1.5小時。而1.5公尺厚的混凝土牆（相當於沉箱），散失一同樣的熱量約需1個星期。如果厚度達到15公尺（相當於拱壩的厚度），則約需2年。而對於厚度達150公尺的重力壩，則需200年⁽²⁵⁾。由於水化熱量大，會引起溫度上升，而造成水泥硬化時發生體積膨脹，等冷卻到其周圍的氣溫時，又會發生收縮。因此在巨積混凝土，由於其斷面積大，混凝土內部水化熱分佈不平均而造成相當大的溫差和溫度應力。致使混凝土內部發生龜裂，而帶給工程上不同程度的危險性。此種現象在自動化澆灌巨積混凝土施工常會發生。因此如何降低混凝土內部的發熱量為保證巨積混凝土不發生龜裂的重要因素。是故除要求施工單位採取降熱的措施（例如降低施工所使用材料的溫度，例如減少水泥用量或使用低熱水泥以及在澆灌混凝土時預埋冷卻水管可供噴水用等）以外，還必須對所使用水泥的水化熱控制在一定的範圍之內。因此水泥水化熱的測試是相當的重要。

經過澆置後之混凝土必需養治，才可獲得優良品質。混凝土之品質與其中水泥的水化作用程度有密切的關係。水化作用越充分，則其品質越佳。養治之作用為供應及保持混凝土中之水分並維持在適當之溫度，以利水化作用之進行，養治方法可分濕治、防水物養治、護膜養治、及蒸汽養治等。而其中高壓蒸汽養治1天，即可達到其他養治法28天之抗壓強度。此工法可減少水泥用量，且可使用健性較差之材料且混凝土不易發生剝落現象，亦可減少白華現象。且其乾縮量僅濕治法之一半。並可增加抗硫酸鹽侵蝕作用之功能等多項優點。然而其缺點為其與鋼筋間之粘結作用會降低。並且在養治前，新拌混凝土至少必須澆置後置於大氣中養治4~5小時後方可置於高壓蒸汽中養治。且其蒸汽溫度雖自65°C升高至79°C，但混凝土強度並無顯著地增加。而且蒸汽之最高溫度不得超過82°C，否則不但不經濟，而且對極限強度會有不良的影響。故蒸汽養治工法仍有其缺失之處。

林銅柱教授曾在行政院國科會經費補助下發展「乾拌蒸汽混凝土」新工法。其施工方式是先將水泥與骨材乾拌後，置於特製的高溫高壓定型鍋中。然後開啓蒸汽製造機加熱至一定的溫度(180°C)及壓力(10kgf/cm²)下。由水蒸汽催化水泥粉末進行水化作用而獲取硬固之混凝土。實驗結果顯示在一天內混凝土可完全凝固，並產生10,000psi之強度。而在電子顯微鏡觀察下，乾拌

蒸氣水化生成物以矽酸鈣膠體為主。氫氧化鈣晶體之生成量比濕拌者少。使用這種工法具有可節省水泥用量、簡化製程、縮短凝結硬化時間及提高混凝土的強度等多方面優點是一個值得研發推廣應用之施工方式⁽²⁹⁾。

水泥水化時會發生溫度變化的主要原因是其中所含幾種單礦物產生的溶解熱，和其水化物在溶液中的沉澱熱所致。這些熱量值的代數和，就是水泥在任何齡期下的水化熱。通常所使用之水泥料在混凝土施工時，其水化及硬化過程中，既使到齡期6個月後，還會繼續放熱。然而大部分熱量在齡期3天內就放出。熱量放出的速率主要決定於水泥的化學成分及水泥單礦物之正確特性等因素。

很明顯地，以蒸氣催行乾水泥料之水化模式與濕拌情況所得結果可能不同。探討水泥在高溫蒸氣與壓力作用下之水化反應是一項具有突破性的基礎研究。研究的目的是在引證蒸氣水化理論，並以實驗佐證。主要實驗工作包括水化熱量測、水化產物的定性及定量分析。對蒸氣催化水泥單礦物粉末的水化機理作深入研究，不但有助於乾拌蒸氣混凝土新工法之市場開發。而且對於預搗混凝土生產界可能增加一種創新的工法。

參、實驗部份

一、試驗材料

本研究使用台泥公司出產的普通水泥及法國製的高鋁水泥，普通水泥與各型之高鋁水泥之氧化物含量經使用X光螢光分析結果如表五所示。

水泥單礦物包括矽酸三鈣(C_3S)，矽酸二鈣(C_2S)，鋁酸三鈣(C_3A)及鋁鐵四鈣(C_4AF)等均購自美國施工技術實驗室(CTL)。有 $3500\text{cm}^2/\text{g}$ 及 $6000\text{cm}^2/\text{g}$ 兩種細度。另有美製矽灰，德製 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、石膏、氯化鈉及台電公司的飛灰和中聯公司的高爐石水泥等材料。經X光繞射分析鑑定與國際性粉末繞射標準聯合和員會(Joint Committee on Diffraction Standard, JCPDS)繞射資料庫比對繞射峰位置及繞射峰強度比均相符，高鋁水泥中所含 Al_2O_3 量愈高者，其繞射峰強度比就愈大如表六所示。圖16為XRD測試 C_3A 水化物結果範例。橡膠是使用順益橡膠廠所提供之天然橡膠及人工合成橡膠，而樹脂是使用慶泰樹脂公司所提供之環氧樹脂、聚丙烯、聚碳酸酯塑膠及ABS樹脂等數種高分子材料。

表五 普通水泥與高鋁水泥之主要礦物組成

單 位%											
類別	顏 色	產 品	A	C	S	F	T	M	N	K	來 源
1	灰至黑	Foudu 水泥	39.0	35.5	4.5	16.5	2.5	0.6	0.1	0.15	紅鈦土
2	淡 灰	Secar 52	50.4	36.6	6.7	3.2	2.1	0.1	0.1	0.03	紅鈦土
3	灰白或淡灰	Secar 71	70.1	27.0	0.35	0.25	0.05	0.2	0.35	0.05	白鈦土
4	白 色	Secar 80	80.5	18.0	0.2	0.15	0.03	0.1	0.25	0.03	氧化鋁
5	灰 色	卜特蘭 I 型	5.5	64.0	21.0	2.7	0.0	1.23	0.0	0.0	石灰岩，粘土/頁岩

說明：水泥化學縮寫符號如下：

A: Al_2O_3 , S: SiO_2 , T: TiO_2 , N: Na_2O , C: CaO , F: Fe_2O_3 , M: MgO , K: K_2O

表六 各種材料X光繞射分析相對強度前十高資料

強度 順序	相對強度(%) (2θ (度))													
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CH	CSH ₂	高鋁水泥(Al ₂ O ₃ 含量)				砂灰	飛灰	高爐石 水泥	普通 水泥
							40%	50%	70%	80%				
1	100 (32.12)	100 (32.21)	100 (33.27)	100 (33.94)	100 (34.19)	100 (11.73)	100 (30.14)	100 (30.14)	100 (30.26)	100 (30.13)	100 (21.50)	100 (26.64)	100 (32.24)	100 (32.28)
2	97.2 (32.36)	74.0 (32.64)	33.9 (59.35)	39.4 (33.54)	63.6 (33.54)	40.9 (29.19)	35.9 (35.75)	41.1 (35.71)	83.8 (18.44)	81.8 (43.42)	28.3 (57.45)	37.8 (26.00)	74.6 (34.50)	95.1 (29.50)
3	67.1 (32.45)	48.1 (41.25)	30.1 (47.71)	31.9 (32.20)	32.1 (47.19)	39.1 (20.82)	33.3 (31.38)	40.1 (33.83)	33.5 (39.43)	77.3 (35.21)	5.8 (28.59)	37.1 (40.89)	65.1 (32.73)	78.0 (34.47)
4	63.2 (41.20)	39.2 (59.52)	17.0 (47.18)	29.9 (50.81)	19.8 (37.47)	27.5 (33.38)	27.5 (33.38)	33.8 (17.41)	31.0 (57.52)	58.8 (35.48)	2.7 (16.48)	31.2 (29.56)	53.7 (32.74)	67.7 (32.74)
5	45.1 (29.29)	28.7 (33.00)	16.6 (58.09)	23.1 (12.20)	23.6 (28.73)	4.9 (50.39)	27.3 (35.44)	33.0 (33.29)	27.1 (44.53)	51.4 (25.64)	2.7 (60.01)	28.2 (33.25)	40.2 (30.22)	44.0 (44.68)
6	41.9 (29.60)	19.1 (45.82)	16.3 (15.58)	20.0 (44.19)	15.2 (54.47)	2.8 (47.90)	23.1 (19.04)	30.5 (47.19)	25.4 (25.61)	33.5 (68.22)		28.2 (35.28)	29.8 (30.22)	37.2 (41.41)
7	31.0 (51.71)	18.7 (39.51)	15.4 (47.85)	19.8 (50.27)	3.6 (9.77)	2.7 (40.71)	18.8 (33.33)	20.8 (37.36)	24.6 (14.59)	32.6 (37.84)		21.5 (20.85)	25.6 (51.91)	31.0 (51.92)
8	24.1 (51.44)	16.8 (44.82)	13.3 (21.88)	15.7 (21.88)	15.7 (24.39)	2.3 (50.54)	18.3 (24.01)	20.4 (32.28)	24.6 (19.11)	28.4 (35.75)		18.5 (60.61)	21.1 (62.70)	19.0 (62.51)
9	24.1 (51.96)	16.4 (44.65)	10.5 (41.03)	13.2 (60.16)	2.5 (7.51)	1.8 (25.50)	16.0 (47.20)	19.4 (19.04)	23.9 (32.02)	27.6 (19.04)		13.2 (50.10)	14.9 (38.90)	18.7 (56.73)
10	24.1 (56.31)	14.7 (37.41)	9.1 (38.50)	12.6 (34.86)	1.7 (59.35)	1.6 (36.67)	12.9 (44.65)	16.6 (24.01)	23.7 (35.78)	25.0 (66.55)		10.9 (42.59)	14.9 (62.36)	16.1 (47.15)

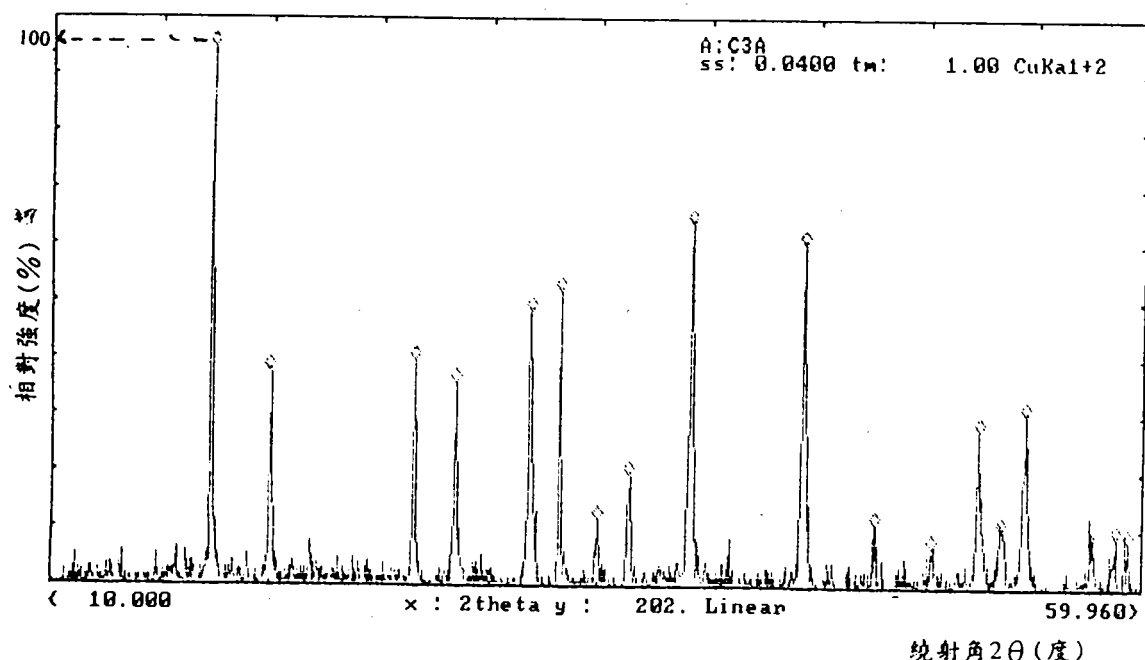


圖16 C₃A水化生成物的X光繞射分析範例

二、試體準備

本研究使用日製Shimadzu熱分析儀包括DTA，DSC，TGA及TMA。可量測試體在設定的溫度及負荷控制下，材料因為水化產生結晶相轉化，使其熱量、溫度、重量、應力應變、彈性模數、熱膨脹係數及硬化動力等隨溫度或時間變化之特性。參考物使用三氧化二鋁($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$)，試體採用上述材料，用水灰比0.6在各特定的養護時間下，水化試料磨成粉末後取10毫克在升溫速率 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ ，由DSC測試至 600°C ，而其他儀器則測至 1000°C 。 500°C 以下使用鋁質樣品盒，而超過 500°C 則用白金盒，使用 N_2 惰性氣體在 $50\text{cc}/\text{min}$ 流動率下進行試驗，並裝有 $300\text{ml}/\text{min}$ 之冷卻循環水，在試驗時導入惰性氣體及循環水，使其具有動態氣氛，易維持及具重現性。

三、試驗方法

(一)DSC與DTA測試

DSC／DTA之原理是利用試料在升溫或降溫過程中，發生物理，或化學變化所吸收或放出之能量而造成試料溫度或熱含量的異常變化，此種能量之差異與溫度之關係圖可供試料之定性分析，DSC與DTA之測試原理相似，均為偵測試料與參考物在相同之升溫條件下，所產生之熱量（或溫度）差值，以瞭解其熱轉移之現象。

(二)熱量動態測試

常用之水泥硬化及反應動力學模式為：

$$dx/dt = K(1 - x)^n \quad (56)$$

$$K = A_{exp} \frac{\Delta E}{RT}; \ln K = \left(\frac{-\Delta E}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A \quad (57)$$

式中 dx/dt ：硬化速率；

K：速率常數

A：反應頻率因子；

ΔE ：反應活性能

x：反應轉化率；

R：理想氣體常數

T：絕對溫度(° k)；

n：反應級數

取三個不同溫度製作 $\ln K$ 對 $1/T$ 之圖形，可得一直線其截距為 $\ln A$ 而其斜率 $= -\Delta E/R$ ，因 R 為理想氣體常數，故可求得 ΔE 和 A 值。在恆溫(T)下， K 值為一常數，根據 $\ln(dX/dt)=n \cdot \ln(1-X)+\ln K$ 因此在對數座標，可由其直線之斜率求得 n 值

根據恆溫DSC理論，反應熱與反應轉化率有下列關係

$$X = H / H_T \quad (58)$$

式中 $H_T = H + H_r$ = 恆溫總反應熱(Total heat of isothermal reaction)

H ：恆溫反應熱(Isothermal heat of reaction)

H_r ：恆溫轉化後，殘留之反應(Residual heat)

熱量動態測試方法是先將10mg之試料放入DSC用之鋁質樣品盒中，以25°C/min加熱速率，自30°C升至500°C可求得放熱反應之尖峰溫度。再由DSC曲線中，找到自硬化起始點之溫度值至硬化放熱峰頂溫度間選三個以上之溫度，各相差10°C以供等溫DSC測試之溫度。再量測所選定之溫度下，以時間為函數之定溫下恆溫反應熱(H)，然後將此試料冷卻，以25°C/min之加熱速率進行DSC之變溫測試，求得恆溫硬化後之殘餘反應熱(H_r)，故某定溫下之總反應熱為 H 與 H_r 之總和，即為 $H_T = H + H_r$ = 恆溫總反應熱。

(三) DSC在高分子材料上之應用

利用DSC可以測得聚合物的各種熱性質與熱行為（如圖17）⁽³⁴⁾。隨低溫至高溫，一般會有以下幾個熱行為表現：

- (1) 在低溫時，可得不同結晶態轉變時，所造成一級轉變(first-order transition)之尖峰訊號。
- (2) 在玻璃轉換點， T_g （亦稱二級相轉變），會有基線位移而發生轉折之現象
- (3) 在玻璃轉換點以後，會出現一個由於物質結晶而產生的放峰，其尖峰溫度即為結晶溫度 T_c 。
- (4) 隨溫度的提高，物質之結晶熔解時會出現一吸熱峰，尖度峰溫度則為物質之熔點 T 。

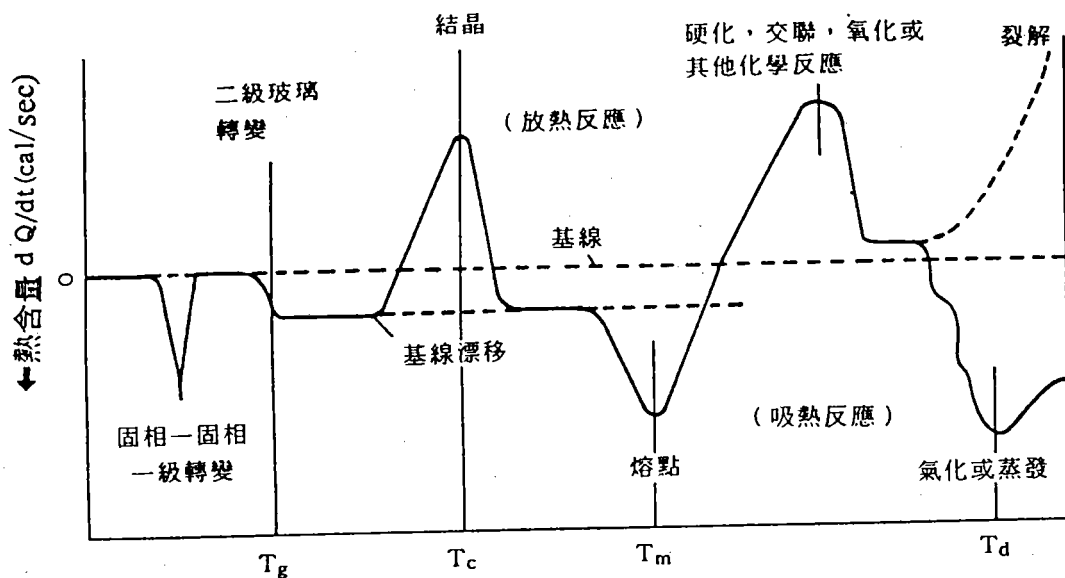


圖17 利用DSC分析聚合物熱行為之曲線圖⁽³⁴⁾

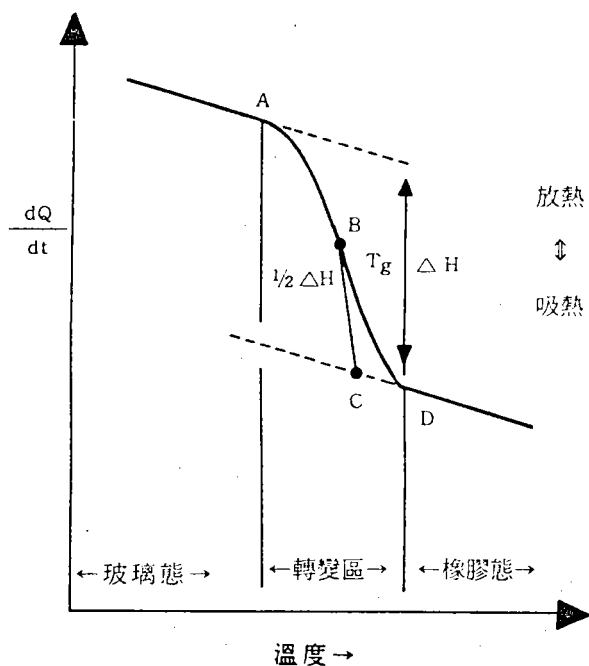


圖18 玻璃轉換點之DSC曲線⁽³⁴⁾

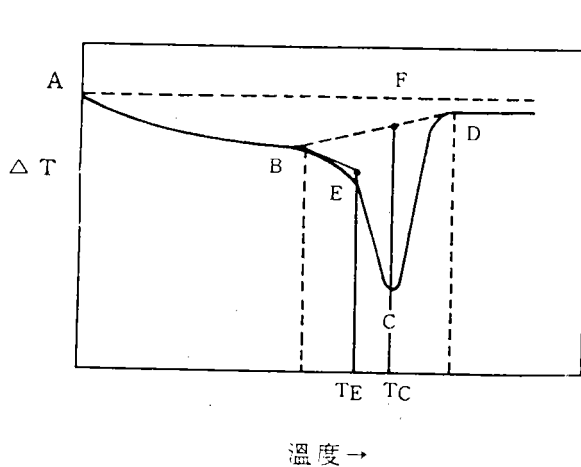


圖19 DSC測定熔點(T_m)之方法⁽³⁴⁾

(5) 當溫度繼續升至足以發生化學反應，如交聯、硬化、氧化等反應時，便會出現一放熱峰。

(6) 若溫度再升高時，物質可能會發生分解或氣化之現象，此時DSC曲線中可能又再出現一吸熱峰，但也可能出現基線持續位移之情況。

在加熱過程中發生基線位移現象代表此物質系統內結構的物質次序或規律性發生變化，此溫度稱為玻璃轉換點。而通常吸熱峰表示物質發生物理性變化，如果其峰為窄小表示高純度材料之晶體重新排列，融合成固態轉化。然而若為寬大則示其熱容量之緩慢變化例如脫水，聚合物熔融或因溫度而產生相變。而通常放熱峰表示物質發生非分解性的化學反應或熱焓減少之相變，窄小者為介隱系統之晶化，可能是過冷液體有機物、無機物或不定形聚合物所造成的，亦有可能由機械應力中所放出之能量，軔化(Annealing)所造成的。

寬大的放熱峰代表聚合反應或熱固性樹脂硬化等非分解性化學反應。而分解性之化學反應所造成的放熱峰，其寬窄則視反應速率之快慢而定，例如炸藥和推進劑之化學反應迅速，故其放熱峰相當窄狹，但氧化性燃燒或分解反應之峰則通常都相當寬大。以下概述玻璃轉換及熔點與結晶度之測定。

1.玻璃轉換點之測定

玻璃轉換點(T_g)是聚合物特性的一個重要參數，除與物質之化學本質有關外，亦與其巨觀結構，交聯程度及稀釋劑濃度有關。它是聚合物由玻璃態轉變為橡膠態的溫度。一般而言，它是塑膠的使用溫度上限，而是橡膠使用溫度的下限。由分子結構來看，在 T_g 以下時，聚合物的運動僅限於各個構成分子的原子在平衡位置所進行之振動，彎曲，或伸張等運動。在玻璃化溫度下，分子鏈雖然不能移動，但鏈段開始運動並出現橡膠態性質。此時，聚合物之比熱，自由體積，折射率，熱膨脹係數以及黏度均發生一明顯的改變。DSC便是利用在 T_g 點時，聚合物之熱容增加之性質作測定，在DSC曲線中，通過 T_g 點後，基線會向吸熱方向位移（如圖18）⁽³⁴⁾。一般定 T_g 點的方法有兩種：第一種為取基線與轉折線之外插交點之溫度（C點），第二種則為取轉移前後基線改變垂直距離之一半（中點）（B點）。

玻璃轉換點是聚合物之無定形(Amorphous)部分從凍結狀態到解凍狀態的一種鬆弛現象。它不像相轉變一般有轉移熱發生，因此其為一種二級相轉變。玻璃轉換點溫度，除取決於聚合物之分子結構外，尚與其分子量，塑化劑用

量，共聚物或其混合物組成比，交聯程度，及聚合物中鄰近分子間的作用等因素有關。就塗料方面而言，樹脂之溶液及成膜性質均取決於T_g。因此塗膜性質，如撓曲性、黏度、硬度、附著性、耐衝擊性、耐磨性、濕氣透膜性，以及電氣性質等，皆與T_g有關，因此在塗料之應用上，DSC是一種十分重要的技術。

(2) 熔點及結晶度之測定

熔點是材料由固態到液態進行相轉變時的溫度，也是DSC最常測定的一項物性參數。一般而言，聚合物的熔點(T_m)可DSC曲線之尖峰點直接讀出，如圖19中C點。然而曲線之尖峰溫度會受升溫速率的影響而改變，因此，國際熱分析協會(ICTA)建議應取尖峰前緣最大斜率處之切線與基線延長線之交點，即以E點之溫度代表熔點。不過就一般使用，習慣上是選擇尖峰溫度定為其熔點。

另外，聚合物的結晶度亦可由DSC測定其結晶熔化時所產生的熔融熱△H_s（即DSC曲線尖峰之面積），然後與已知百分之百完全結晶聚合物之熔融熱△H_r相比而求得。聚合物之熔融熱會與其結晶度成正比，結晶度愈高，則其熔融熱愈大。因此某部份結晶物質之結晶度便可由下式計算出來：

$$\text{結晶度} = \frac{\Delta H_s}{\Delta H_r} \times 100\%$$

(四)水泥水化熱之測定

1.常溫下水泥水化熱之測定原理

測試水化熱的方法很多，就其測試齡期之長短、傳熱方式、儀器結構等可分為下列三大類：

(1) 直接測定一定齡期下水泥的水化熱

直接測定法又稱為蓄熱法。測定原理是在熱量計周圍溫度不變的條件下，直接測定熱量計內水泥膠砂的溫度變化，計算熱量計內積蓄和散失熱量的總和，而求出水泥水化七天內的水化熱（單位是卡／克）。測定儀器如圖20所示⁽³⁵⁾。應用本方法之國家有蘇聯、羅馬尼亞及中國大陸等。

(2)適用於較長齡期連續測熱的方法

這種方法為“間接法”（又稱為溶解熱法）。本方法基本上是測量原水泥和硬化水泥的溶解熱，應用Hess的總熱量不變定律，由新鮮水泥與硬化水泥的溶解熱之差值可求得水泥之水化熱。應用該方法的國家很多，如美國、英國、日本、法國、德國及中華民國等。測定儀器如圖21所示^(36,37)。

(3) 混凝土絕熱溫升法

測定儀器如圖22所示⁽³⁸⁾，此方法是採用一種與周圍環境不出現熱交換，即絕熱狀態下的裝置，測定水泥混凝土凝結硬化時，溫度上升期間內溫度與時間之關係，而換算為水化熱。所測定之結果相當接近於巨積混凝土的實際情況。可提供巨積混凝土溫控設計之參考數據。

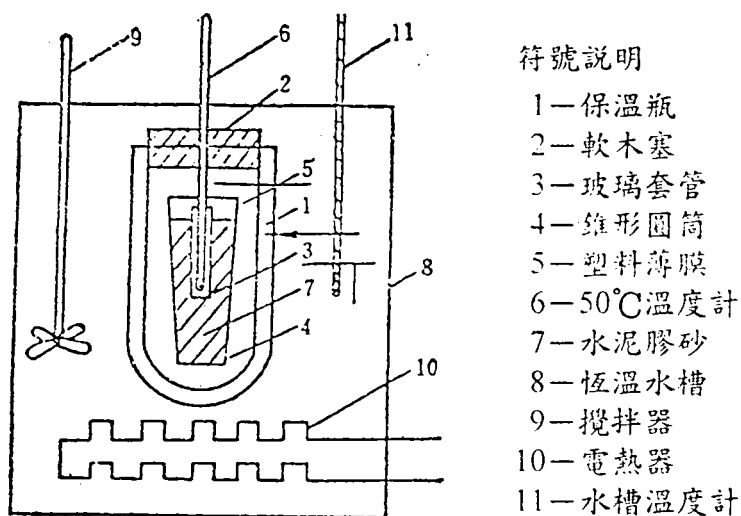


圖20 蓄熱法測定水泥水化熱裝置示意圖⁽³⁵⁾

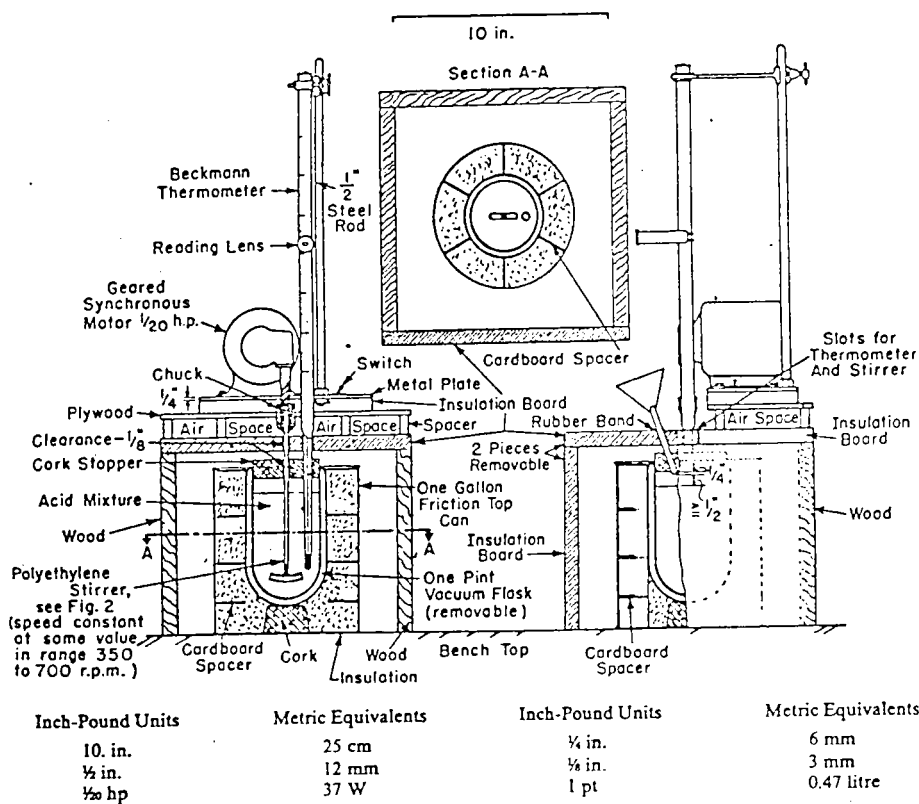


圖21 溶解熱測定水泥水化熱儀器^(36,37)

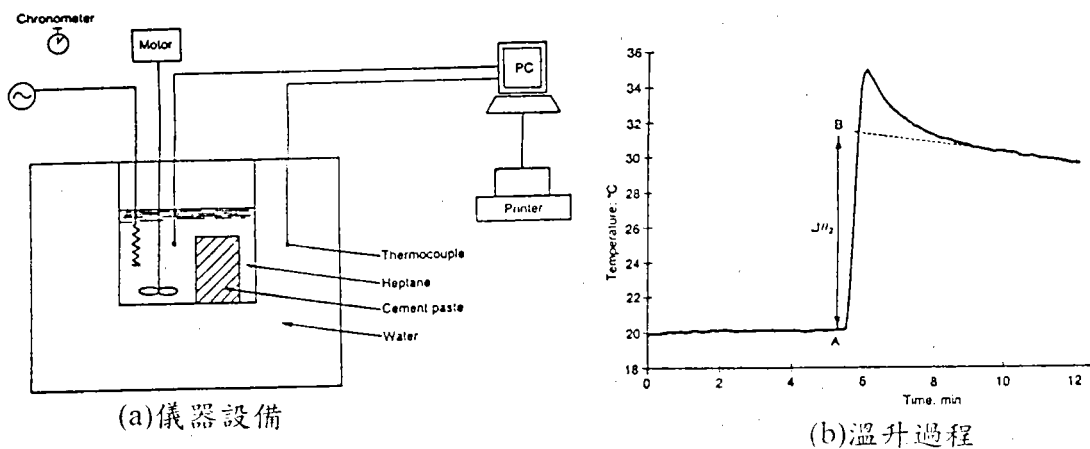


圖22 混凝土絕對熱溫升測試水泥水化熱法設備⁽³⁸⁾

2.測定方法評估

- (1)直接法：所採用的儀器設備較為簡單，試驗操作亦較方便，易於掌握和推廣使用。多年應用證明直接法所測得的水泥水化熱結果復現性較佳，用此法可測定七天以內任何時間的水化熱及水化速率，可用於研究水化反應。該法最大缺點是測試時間較長，而且不能測定較七天齡期更長的水化熱⁽³⁵⁾。
- (2)間接法所測得的水化熱包括水泥和水混合時間的瞬間放熱量，其結果較直接法更為準確。該法可以測定較長齡期的水化熱，例如28天、3個月、6個月，每次試驗的時間較短。但該法試驗設備較昂貴，測試方法繁雜，不易掌握，推廣使用較困難。如對摻混合材水泥的溶解熱測定時，因為混合材的溶解期長，試驗要求延長溶解時間，但仍會由於部分混合材不能很快地完全溶解，而影響試驗結果的準確性。
- (3)混凝土絕對熱溫升的試驗之優點是可模擬巨積混凝土直接測定溫升之過程，符合實際施工的情況。試驗結果表明各種不同水泥品種、骨料、水泥用量、水灰比及混凝土拌合物的溫度等對混凝土絕熱溫升過程變化有不同程度之影響。它較之間接法或直接法，只能代表在某一定條件下的水化熱更有實際意義，較可反映巨積混凝土內部溫升的情況，可為巨積混凝土溫度計算提供較為可靠的資料。此法之儀器結構較簡單，可測試28天齡期以內的溫升，測更長期的溫升則不適宜。

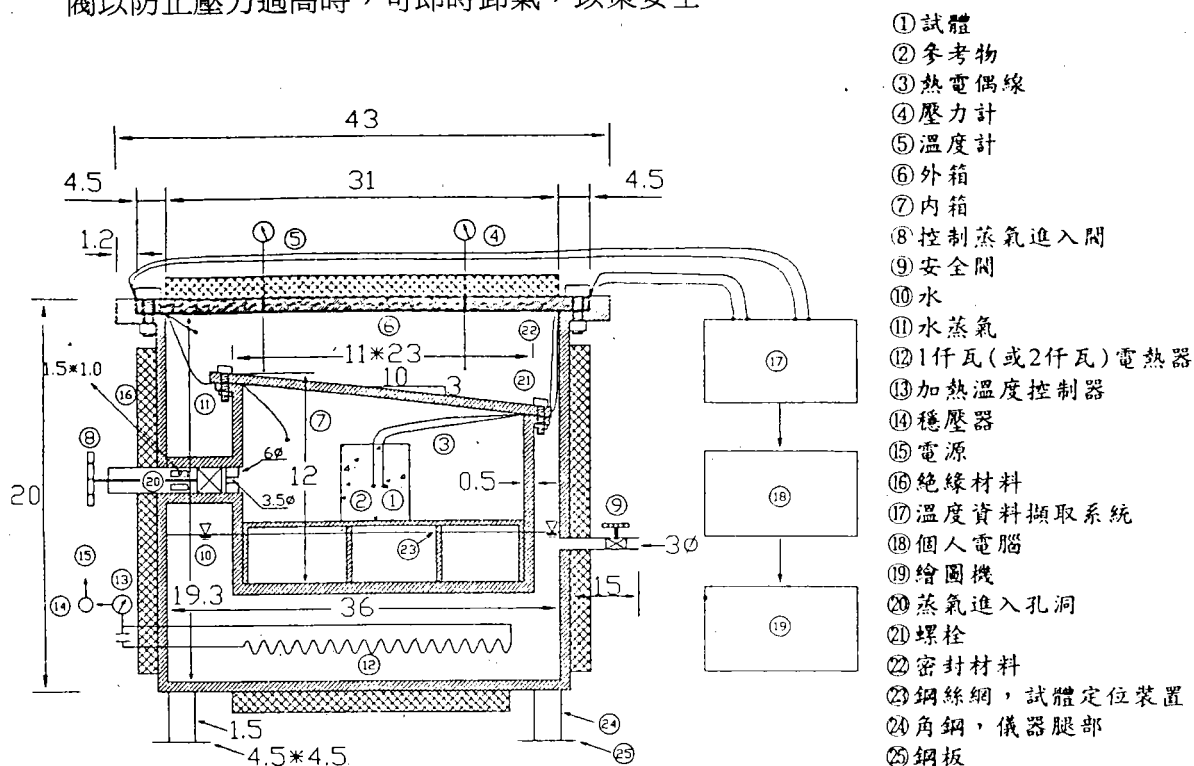
3.蒸氣催化水泥料之水化熱測試

利用DSC原理自行設計並安裝兩套水化熱量測機台，如圖23所示，說明如下：

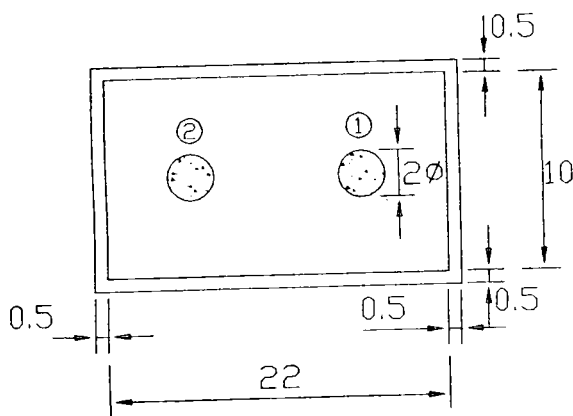
①水化熱量測機台

本儀器為30公分立方體包括密封內外箱，能耐250°C的高溫，及40kgf/cm²的壓力。試驗時將試體及參考物置於內箱中，同時加水於外箱中，開啓電源，利用1000瓦特（或2000瓦特）加熱器控制，其加熱速率為1°C/min或2°C/min。使水轉相為水蒸氣。再開啓控制閥讓水蒸氣進入內箱中，經水蒸氣之質量輸送而擴散至水泥或水泥單礦物粉末中，促使水泥料發生水化反應。內外箱材質使用 304型不銹鋼。外箱與大氣接觸面之處並

加裝保溫棉之隔熱材料以控制機台中之內外箱之溫度保持絕熱狀態。內箱長22公分、寬10公分、而高度設定自12公分降至9公分，使其頂面有一斜度為 0.3，可避免水蒸氣凝結之水可能會滴落到試料上。另設有安全閥以防止壓力過高時，可即時卸氣，以策安全。



蒸氣產生器及內外箱



內箱立面圖

單位：公分

圖23 蒸氣催化乾水泥料之水化熱量測系統

②溫度數據擷取系統

本系統共有16組之熱電偶接點，可擴充至32組，藉感溫元件之電阻及放大器與溫度之關係可讀取16組熱電偶接點的溫度數據；讀取速率為每秒 2~10次，可記錄及輸出溫度數據，並繪出溫度曲線，每次可顯示二條溫度曲線及其差值。溫度及時間之座標軸均可加以放大及縮小調整以利觀測。在螢幕上所顯示的曲線圖亦可由列印機印出。溫度與時間關係之完整數據亦可輸出列印以供比較。

③熱電偶(Thermocouple)

熱電偶的工作原理是使用兩種不同性質之金屬連接在一起而形成閉合之迴路。若其中有一接點之溫度較另一接點者為高時，則在迴路中就有電流之流通，這種利用熱能產生電流之現象稱為熱電效應，利用此原理的溫度感測器稱為熱電偶。

測試時將熱電偶線中之兩根金屬線銲接在一起稱為熱接點(Hot Junction)或測溫接點(Measuring Junction)，將其置於被測量溫度區域。而將另一端兩根不連接在一起之金屬線端點個別地接至溫度數據擷取系統之儀器上，此接點稱為冷接點(Cold Junction)或參考接點(Reference Junction)。因而就可形成閉路電路⁽²⁹⁾。

本測試使用的熱電偶線為美國ANSI(American National Standard Institute)系統中之T型，其正極及負極材料分別為銅及康銅(Constantan)（含銅55%，鎳45%）。這種材料適用於-310°C至750°C溫度之量測。其電壓與溫度成線性關係良好，可使用於氧化及還原環境，常用的量測溫度約在200至300°C之間。其熱起動電力安定、精度高、使用簡便，一般實驗室最常使用。

④電腦與印表機系統

測量的溫度數據儲存在個人電腦中，並利用印表機畫出溫度與時間之關係曲線。本設備使用Microsoft MS-DOS 系統。其主機為80486SX、主記憶體有640K，延伸記憶體為2MB RAM、印表機為EPSON LQ-150型，可列印4種點陣彩色之圖型以利判讀。

蒸氣催化乾水泥單礦物粉末之水化熱試驗程序如圖24之流程圖概述

如下：

- ①將水泥單礦物和與水不起反應且具有熱惰性的參考物即研磨之渥太華標準砂Ottawa Sand (SiO_2)，使用電子天平稱同一重量後置於試料盒中，然後放置於密閉之內箱中，兩者間距約10公分。
- ②檢查熱電偶線之測量接點是否焊接完整，然後將之分別置於試料、參考物、內箱及外箱等各處的適當位置上。再將熱電偶線的另一端點接到溫度數據擷取系統之基準接點上。
- ③在水化熱量測機器中加入適當水量（約5公升），然後鎖住內外箱上所有螺絲，以防蒸氣外洩，接著打開電源開始加熱，並打開電腦讀取溫度數據。
- ④電源開啓後約3小時，當水蒸氣加熱至預定之溫度時（例如 180°C ），打開控制閥導引水蒸氣進入內箱中，並由電腦繼續讀取及儲存量測之溫度數據。在測試期間外箱水蒸氣之溫度一值保持在 180°C 。
- ⑤當量測至適當時間後，關掉水化熱量測機器之電源，讓水蒸氣持續降溫至常溫，同時操作電腦選擇兩個不同之測點，可由印表機畫出此兩點測點之溫度與加熱之延時的關係曲線及其溫度差值與時間之關係曲線。
- ⑥利用電腦繪圖畫製水泥與標準砂，或內、外箱，水蒸氣環境等各處測點的溫度和溫度差與加熱延時之關係曲線。

水泥料之水化熱量數據，可利用下列公式計算：

$$H = C_s m \Delta T \quad (59)$$

式中 C_s = 試體之比熱

m = 試體之質量

ΔT = 試體與熱惰性參考物之溫度差

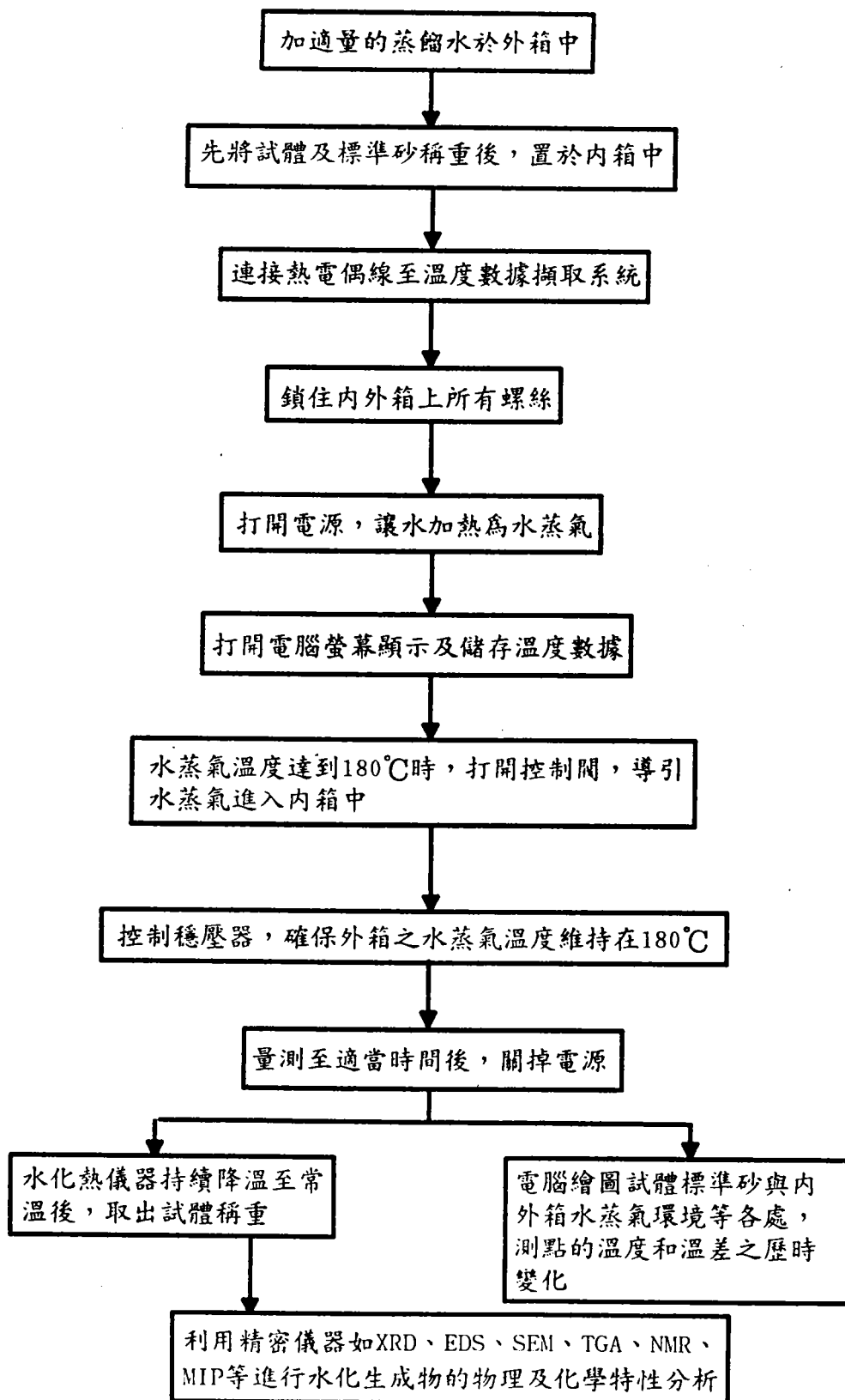


圖24 蒸氣催化乾水泥料之水化熱試驗程序

在本研究之水化熱量測系統中，在蒸氣作用下之水化熱計算可修正如下式：

$$H = C_{SP} M_{SP} \Delta T_{SP} - M_w H_l + C_{st} M_{sti} \Delta T_{sti} + C_{wm} M_{wm} \Delta T_{wm} + C_{cw} M_{cw} \Delta T_{cw} \quad (60)$$

式中 $C_{sp}/\Delta T_{sp}$ ， $C_{st}/\Delta T_{sti}$ (i =測點之指標)， $C_{wm}/\Delta T_{wm}$ ，及 $C_{cw}/\Delta T_{cw}$ 分別為測試之試體，內箱中水蒸氣、鋼絲網平台及內箱壁等之比熱及參考物（矽砂）之溫度差。而 H_l ， M_{sp} ， M_w ， M_{sti} (i =測點)， M_{wm} ，及 M_{cw} 分別表示水蒸氣之潛在熱(Latent heat)及試體已水化之水量，蒸氣量，鋼絲網及內箱壁等之質量。

(三)熱失重測試

TGA是採用零點平衡原則，利用高靈敏度之感測器連接到一緊帶(Taut band)懸掛系統以偵測樣品受熱後之微量變化，藉光學啟動自動控制迴路調整電流流入感測器之大小，以維持天平臂在水平（零點）之位置，利用電腦記錄熱失重與加熱溫度之變化關係。

(四)動態熱重量分析

動態熱重量分析現已廣泛應用於研究熱分解反應動力學，由TGA曲線計算動力學之公式。

$$\frac{dx}{dt} = K x^n \quad (61)$$

式中， x 為在 t 時間進行反應之試樣量， n 為反應級數， k 為速率常數。此公式可用以描述固體之熱分解。速率常數 K 為受熱之溫度關係可使用阿瑞尼士(Arrhenius)公式表示如下：

$$K = A \exp(-\Delta E/RT) \quad (62)$$

式中， A 為Arrhenius常數， ΔE 為活性能， R 為理想氣體常數，可選三個不同之升溫速率製作 $\ln K$ 與 $1/T$ 相對應之圖形，由其截距與斜率可求得 A 與 ΔE 值。在恆溫下 K 為一常數，因此可在對數座標上求得 n 值，同時可畫製反應轉化率與反應頻率之關係曲線。

(五)熱應力應變分析

熱力分析是量測試體尺寸之線性變化，為溫度、時間和力量之函數。可用以分析材料之熱膨脹係數，彈性模數及應力應變之關係。測試樣品的大小限制最大僅為2.5mm。將之置於平台上。TMA主要部份是可動式核心線性變化示差感應器(Moveable core linear variable differential transformer,LVDT)。在量測試樣變形時，LVDT會輸出隨著溫度與負荷變化的變形量。

肆、試驗結果與分析

一、熱量變化

差示掃描量熱分析爲一種動態熱量量測方法，如上述有許多影響因素會對DSC曲線造成變化，一爲儀器因素，另一爲試料特性。前者如加熱速率，使用氮氣之動態氣體及溫度控制常數；所使用的試樣器之材質，熱電偶導線與接頭位置等。而後者如試料之質量，粒徑大小及裝填方式等對於曲線吸熱或放熱峰之形狀位置、數量都會有顯著之影響。在定量時須量測DSC曲線所包圍之面積及峰頂之溫度大小，這些因素在試驗時都經過檢測控制，而選用最適當條件進行DSC之測試。

(一)測試結果

本試驗使用細度爲 $3500\text{cm}^2/\text{g}$ ，質量 10mg 之水化過的水泥單礦物及普通水泥漿進行DSC測試，在升溫速率 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 之吸熱峰面積峰頂溫度及可能之反應生成物如表七所示。圖25爲其代表性之DSC曲線。已水化之各型高鋁水泥、普通水泥、矽灰、飛灰及高爐石等水泥漿體、氫氧化鈣和石膏等之DSC測試結果亦列如表七所示。

(二)分析檢討

將本研究所得之 DSC放熱峰頂之溫度與文獻資料比較如表七所示。由表中可發現本研究所得之數據與文獻資料大致上相當一致，惟有些差異性，原因可能是使用不同之水灰比，細度不同，使用儀器之加熱速率不一致，使用鋁質或白金樣品盒，使用氮氣的流動率大小不同，或加水後之漿體是否立即水化；儀器測試以及漿體是否以粉狀裝填於樣品盒；是否加蓋等許多因素都可能會影響放熱峰之形狀及位置，所測得之結果僅可供定性有利之參考。

表七 水泥漿體DSC放熱峰頂溫度比較

材 料	熱 量 (J/g)	可能水化反應 生成物 ⁽³⁰⁾	放熱峰頂溫度比較(°C)	
			文獻資料 ⁽³⁰⁾	本研究所得數據
C ₃ S	25, 54	C ₆ S ₂ H ₃	485 ⁽³¹⁾ , 464;480- 500 ⁽³³⁾	426
C ₂ S	16. 07	C ₂ SH _x	705	454
C ₃ A	243. 17	C ₂ AH ₈ ; C ₄ AH ₁₃ ; C ₃ AH ₆	170~245	99~155
			310~330	289~330
C ₄ AF	60. 78	C ₂ (A, F)H ₈ C ₄ (A, F)H ₁₃ C ₃ (A, F)H ₆	150	163
			250~360	320
CH	803. 5	C	440~580	464
CSH ₂	407. 2	C S	112~150	154
卜 特 蘭 I 型水泥	2. 43	CH, C-S-H	115~195; 485~550 ⁽³¹⁾ 105~440;440~580	431
C-S-H	-----	C-S	105~440	-----
高鋁水泥	13~27	CAH ₁₀ AH ₃ C ₃ AH ₆	110~120;96 ⁽³²⁾ 295~310;276 ⁽³²⁾ 320~350;328 ⁽³²⁾	246~286
矽灰	1. 47	SiO ₂	-----	160
飛灰	1. 88	CH	105	90
高爐石水泥	40. 2	ettringite	120~160	125

*放熱峰頂溫度所列文獻資料除註明外，均為參考文獻30中所有。

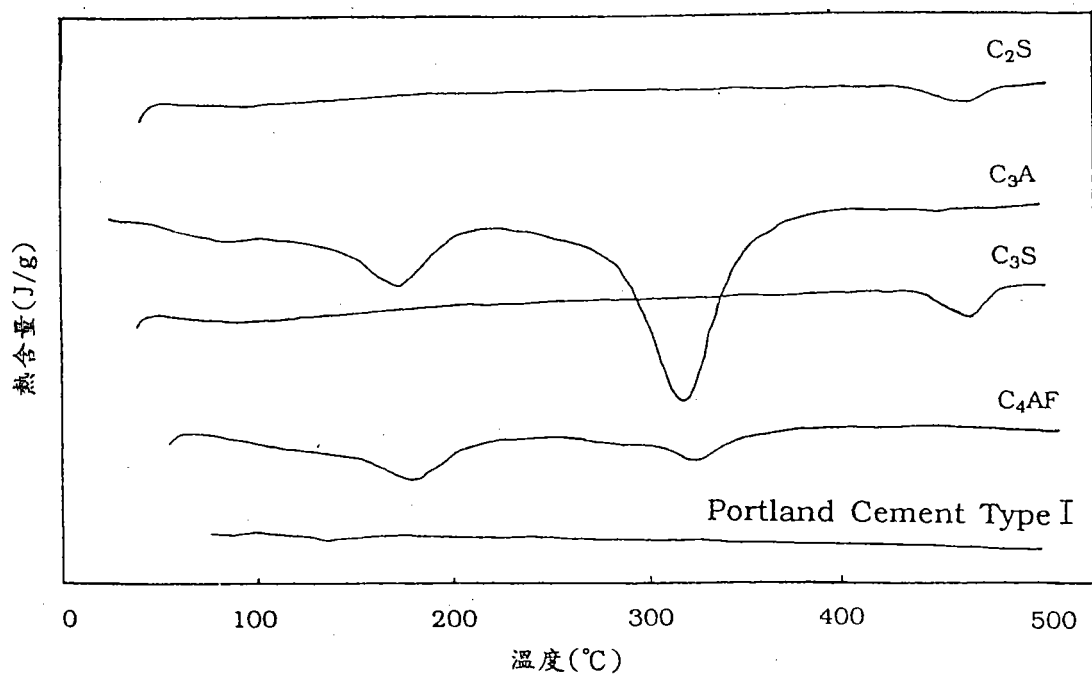


圖25 代表性水泥單礦物之DSC曲線

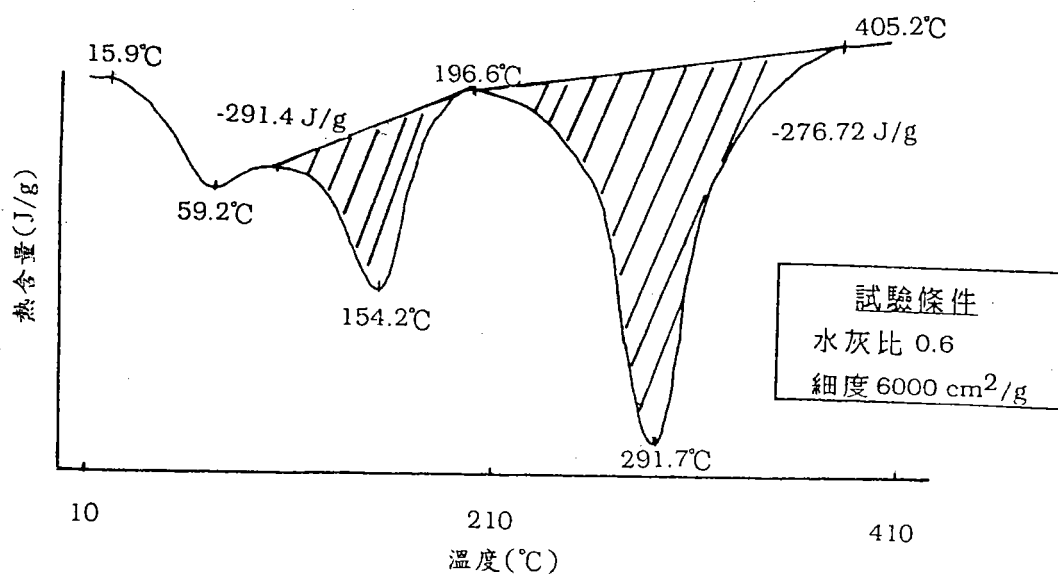


圖26 代表性 C_3A 之DSC曲線

二、熱量動力特性

由表七可發現 C_3A 之熱量值較之其他三種水泥單礦物之熱量值高出很多，因此本研究選用 C_3A 進行熱量動力特性分析。其代表性之DSC曲線如圖26所示。由圖中發現水化在 $154.2^{\circ}C$ 及 $291.7^{\circ}C$ 分別有兩個很明顯的放熱峰出現。其原因是由於水化生成六方板狀之 C_2AH_8 及 C_4AH_{13} 及六方體狀之 C_3AH_6 故。

因此本研究選用相同細度，不同水灰比及相同水灰比但不同細度進行測試，所得結果如表八所示。根據測試結果可發現下列現象：

(一)放熱峰頂溫度比較

試樣粒徑愈細，受熱時愈易分解，會縮小質量變化之溫度範圍，由於不同之表面積／質量比及放出之水擴散至顆粒之表面需要時間。以高溫下之放熱峰情況試樣愈細者，其熱分解溫度愈降低（例如自 $332.1^{\circ}C$ 降至 $291.7^{\circ}C$ ）。而水灰比大者，孔隙大亦使熱分解溫度降低（例如自 $332.1^{\circ}C$ 降至 $289^{\circ}C$ ）。

(二)熱量

試料愈細者，因受熱愈易分解，故其熱量增加(自 $217.12J/g$ 增至 $276.72J/g$)。而水灰比低者較密集因而受熱後，活性增強。故熱含量就愈大（自 $208.59J/g$ 增加至 $217.12J/g$ ）。

熱量動力特性試驗是由表八中之峰頂溫度選擇三個溫度，各相差 $10^{\circ}C$ ，各從室溫升至該設定之溫度然後定溫測30分鐘，得出定溫下之恆溫反應熱(H)，再將該試料冷卻至常溫，進行DSC變溫下，其殘留反應熱(Hr)較之恆溫反應熱(H)為高，其原因為在高溫時，尚有一個吸熱峰有待轉化之故。而定溫設在高溫情況下，因大致已完成轉化，故其H值較Hr值為高。

(三)反應活性能

將三個恆溫數據代入式(56)中可求得反應活性能(ΔE)，反應頻率因子(A)及反應級數(n)等之數據如表八所示。

表八C₃A之DSC反應動力分析

水灰比	0.6			1.0			0.6		
細度 (cm ² /g)	3500			3500			6000		
總熱量H _T (J/g)	256.16		217.12	157.4		208.59	291.4		276.72
峰頂溫度(°C)	199.1		332.1	154.9		289	154.2		291.7
在控制溫度下之熱量值 H _T (J/g)及 (轉化率)	190°C	134.38 /162.69 (0.45)	234.17 /27.10 (0.90)	145°C	40.93 /225.14 (0.15)	198.18 /69.62 (0.74)	129.83 /147.98 (0.47)	140°C	278.18 /24.27 (0.92)
	200°C	128.57 /171.97 (0.43)	272.08 /27.78 (0.91)	155°C	22.86 /245.81 (0.09)	184.08 /36.45 (0.83)	102.25 /125.64 (0.45)	150°C	313.87 /16.70 (0.95)
	210°C	107.98 /231.28 (0.32)	285.57 /18.26 (0.94)	165°C	80.96 /334.7 (0.19)	204.55 /51.34 (0.89)	138.88 /151.77 (0.48)	160°C	325.00 /10.27 (0.97)
ΔE(KJ/mole)	101.41		153.27	94.56		119.41	49.99		32.06
n	5.0		1.2	3.8		2.9	1.3		2.9
A (Kmin ⁻¹)	1.45 ⁷		4.38 ^{e-0.6}	9.37 ^{e10}		1.75 ^{e-12}	5.09 ⁵		8.69 ^{e1}
可能生成物	C ₄ AH ₁₃ C ₂ AH ₈		C ₃ AH ₆	C ₄ AH ₁₃ C ₂ AH ₈		C ₃ AH ₆	C ₄ AH ₁₃ C ₂ AH ₈		C ₃ AH ₆

註()：轉化率。

由式(56)可見反應速率(dx/dt)與反應活性能(ΔE)成反比，而與反應級數(n)及反應頻率因子(A)成正比。若以可能生成物為 C_3AH_6 ，在相同細度下，水灰比大者 ΔE 較低，即反應會較早發生，雖然其 A 值與 n 值均增加，但其增加之幅度不及 ΔE 值之減少量。所以如表八所示其DSC反應放熱峰溫度值(T_P)自 199.1°C 往前移至 159.2°C 及自 332.1°C 前移至 289°C 。而相同之水灰比，但細度大者亦有類似之現象發生，例如放熱峰溫度分別自 199.1°C 前移至 154.2°C 及自 332.1°C 移至 291.7°C 。

(四)轉化率

根據式(58)轉化率之定義，可求得 C_3A 轉化率如表八所示，由表中可見水灰比高者，其轉化率較低，係因尚未擴散進入顆粒中產生反應之故，尤其以六方板狀 C_2AH_8 或 C_4AH_{13} 更為明顯，而細度愈細者轉化率升高，係與其活性較低有關。如上述， ΔE 較低則反應速率較快，此現象與愈細之水泥單礦物均勻分散在漿體中，因此水化反應愈快且更為安全，此反應與擴散控制有關。在 C_3A 的DSC曲線(圖26)都會發現在 60°C 左右有一個小的放熱峰，經DSC動力反應分析(Kinetic Analysis)結果如表九所示。由表中可發現下列諸現象：

1. 愈細者及水灰比大者，分解溫度愈降低。
2. 愈細者及水灰比低者其熱量愈增加。
3. 反應活性能以水灰比大，細度大者為最高，與放熱峰頂溫度為低相當符合。
4. 轉化率與水灰比及細度之關係性不易找出。可能是在其高溫下還有吸熱峰待轉化之故。

本研究並就各種水泥熟料進行動力分析結果如表十所示。比較表七及表十可發現四種水泥熟料中，以 C_3A 之活性能為低，因為反應速率與反應活性能成反比，因 C_3A 之反應時間較早發生。而比較表七及表十知普通水泥之反應活性能較高鋁水泥為高，因此反應時間較慢，而高鋁水泥中以含氧化鋁之多寡，其反應活性能亦不同。因氧化鋁具有活性之故，含量愈高者，其反應時間較提早發生如表七所示。

圖27至圖31為利用DSC動力分析實測水泥及水泥單礦物之轉化率與水化速率關係之範例，可見溫度高會加速其轉化率。

表九 C₃A之動力特性分析

水灰比		1.0	1.46	1.46
細度 (cm ² /g)		6000	6000	3500
總熱量 (J/g)		392.56	107.50	53.33
峰頂溫度 (°C)		53.2	40.4	53.5
控制定溫 下之熱量 值(H)(J/g)	43°C	148.65(38%)	34.14(32%)	13.43(25%)
	53°C	194.37(50%)	47.88(45%)	20.04(38%)
	63°C	227.48(71%)	70.60(66%)	31.33(59%)
ΔE (KJ/mole)		15.37	80.88	50.46
n		2.1	3.3	5.0
$A(\text{min}^{-1})$		$8.53 \cdot 10^{-1}$	$7.23 \cdot 10^{-11}$	$6.07 \cdot 10^{-8}$

註()：轉化率。

表十 水泥單礦物漿體之反應活性能

單位:KJ/mole

材料	C ₃ A	C ₄ AF	C ₃ S	C ₂ S	普通水泥	高 鋁 水 泥			
						40%Al ₂ O ₃	50%Al ₂ O ₃	70%Al ₂ O ₃	80%Al ₂ O ₃
ΔE	1.47	41.74	146.75	156.94	112.14	109.73	99.98	97.71	86.54

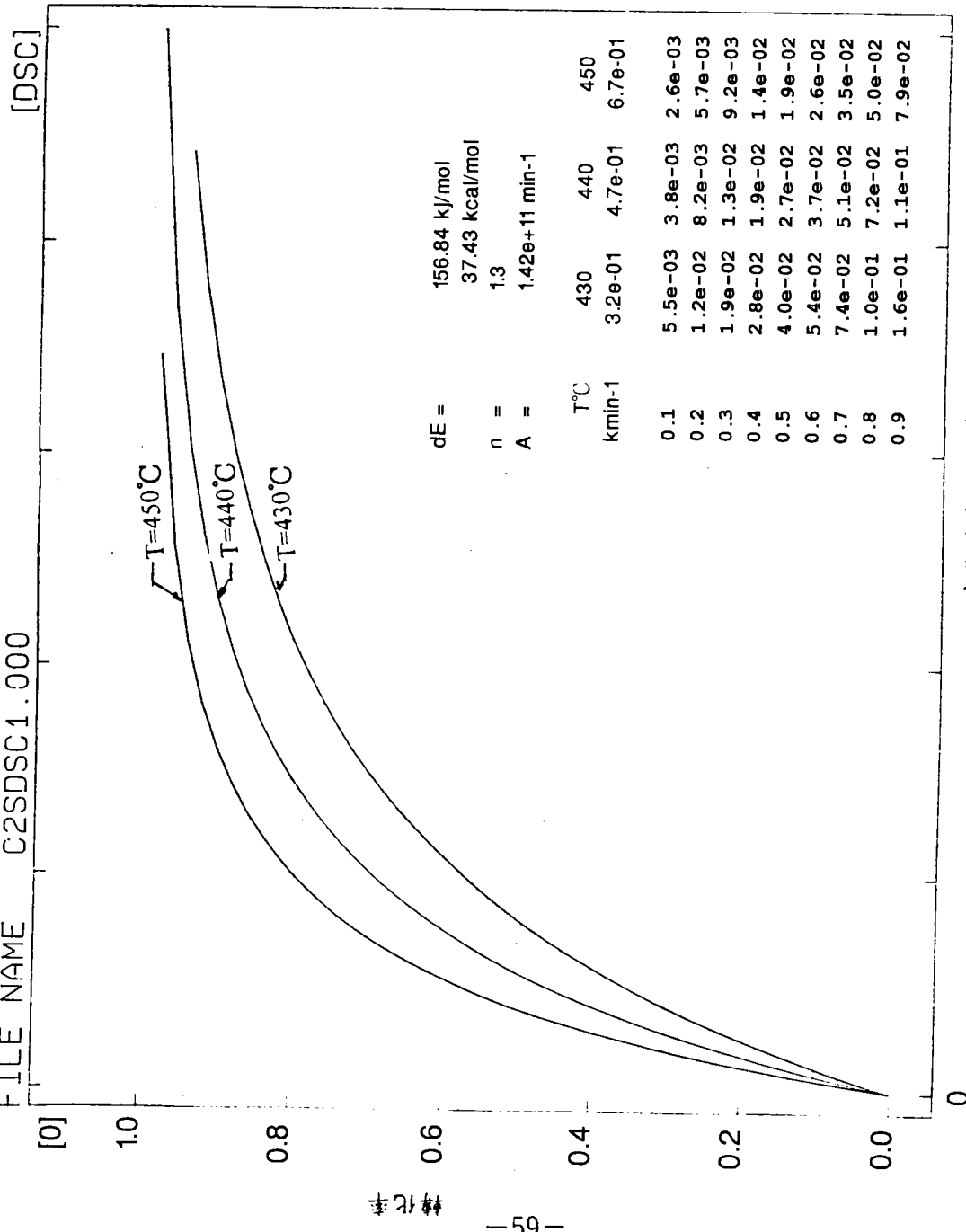
三、高分子材料之DSC測試

圖32至圖37示一些代表性之高分子材料之DSC測試結果，由圖中可發現環氧樹脂與聚丙烯分別具有放熱與吸熱之熱行為，而環氧樹脂之放熱峰寬廣，但聚丙烯之吸熱峰則狹窄，ABS樹脂之玻璃轉移點較聚碳酸酯塑膠為低，而天然橡膠與合成橡膠均為放熱行為，而合成橡膠之放熱峰面積與高度均較大，高分子種類很多，各有其熱行為之特性，只要用DSC檢測，即可發現其是否已經有其他因子滲透進入材料中。

THERMAL ANALYSIS DATA

DATE 94/12/14

FILE NAME C2SDSC1.000



MEASURING CONDITIONS
SAMPLE NAME
SAMPLE SIZE 10.000
SAMPLING INT 1.0
ACQ. DATE 94/12/14
COMMENT

HEATING PROGRAM
RATE TEMP TIME
1 25.0 500.0 0
1 20.0 500.0 0
1 15.0 500.0 0

MEMO

dE = 156.84 kJ/mol
37.43 kcal/mol
n = 1.3
A = 1.42e+11 min⁻¹

	430	440	450
T°C	430	440	450
kmin ⁻¹	3.2e-01	4.7e-01	6.7e-01
0.1	5.5e-03	3.8e-03	2.6e-03
0.2	1.2e-02	8.2e-03	5.7e-03
0.3	1.9e-02	1.3e-02	9.2e-03
0.4	2.8e-02	1.9e-02	1.4e-02
0.5	4.0e-02	2.7e-02	1.9e-02
0.6	5.4e-02	3.7e-02	2.6e-02
0.7	7.4e-02	5.1e-02	3.5e-02
0.8	1.0e-01	7.2e-02	5.0e-02
0.9	1.6e-01	1.1e-01	7.9e-02

水化速率(Kmin⁻¹)

2.46e-01 [H]

SHIMADZU

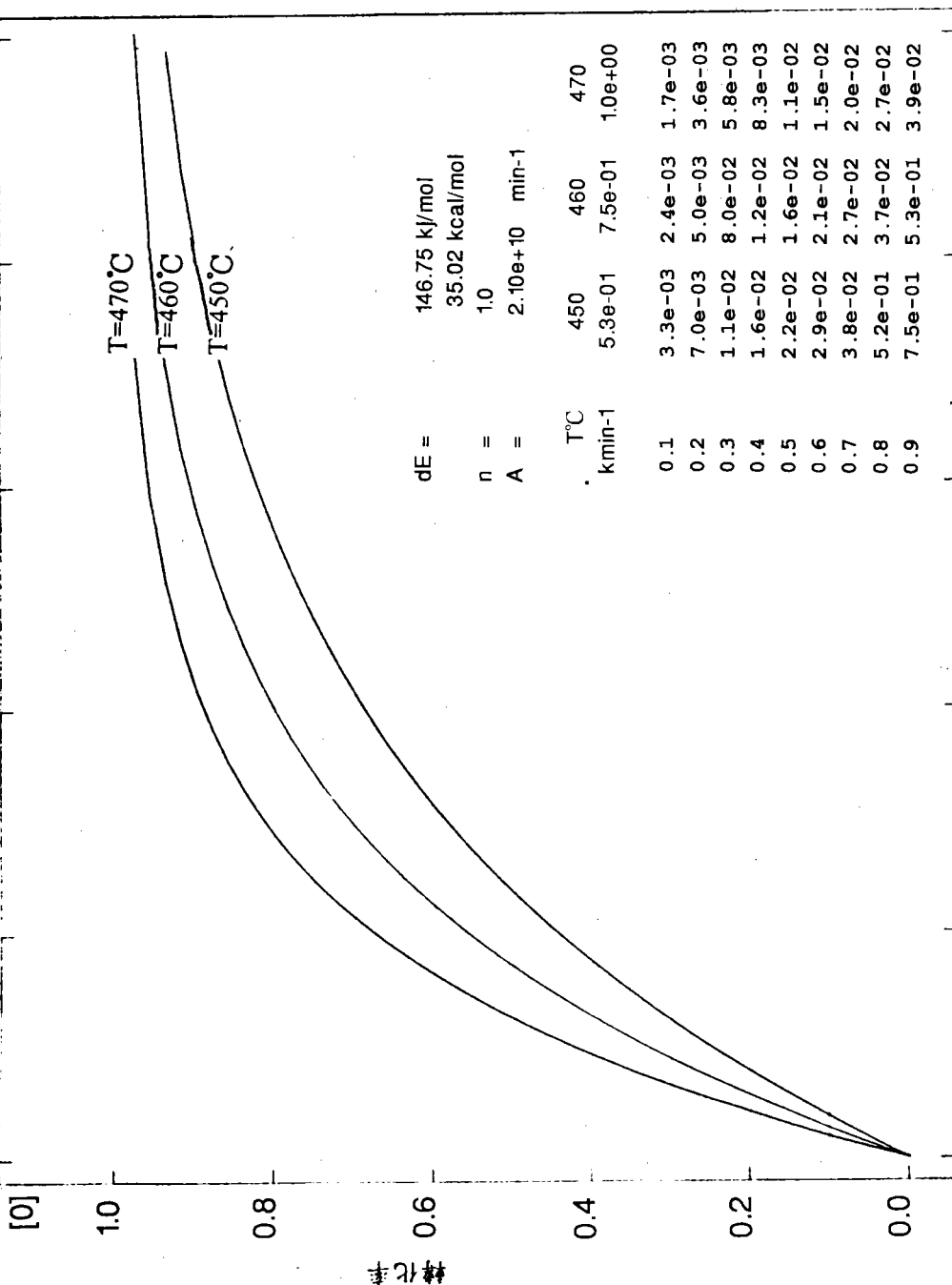
圖27 C₂S之轉化率與水化速率之關係

THERMAL ANALYSIS DATA

DATE 94/12/15

FILE NAME C3SDSC2.000

[DSC]



MEASURING CONDITIONS
SAMPLE NAME
SAMPLE SIZE 10.000
SAMPLING INT 1.0
ACQ. DATE 94/12/14
COMMENT

HEATING PROGRAM
RATE TEMP TIME
1 15.0 500.0 0
1 20.0 500.0 0
1 25.0 500.0 0

MEMO

水化速率(Kmin⁻¹)

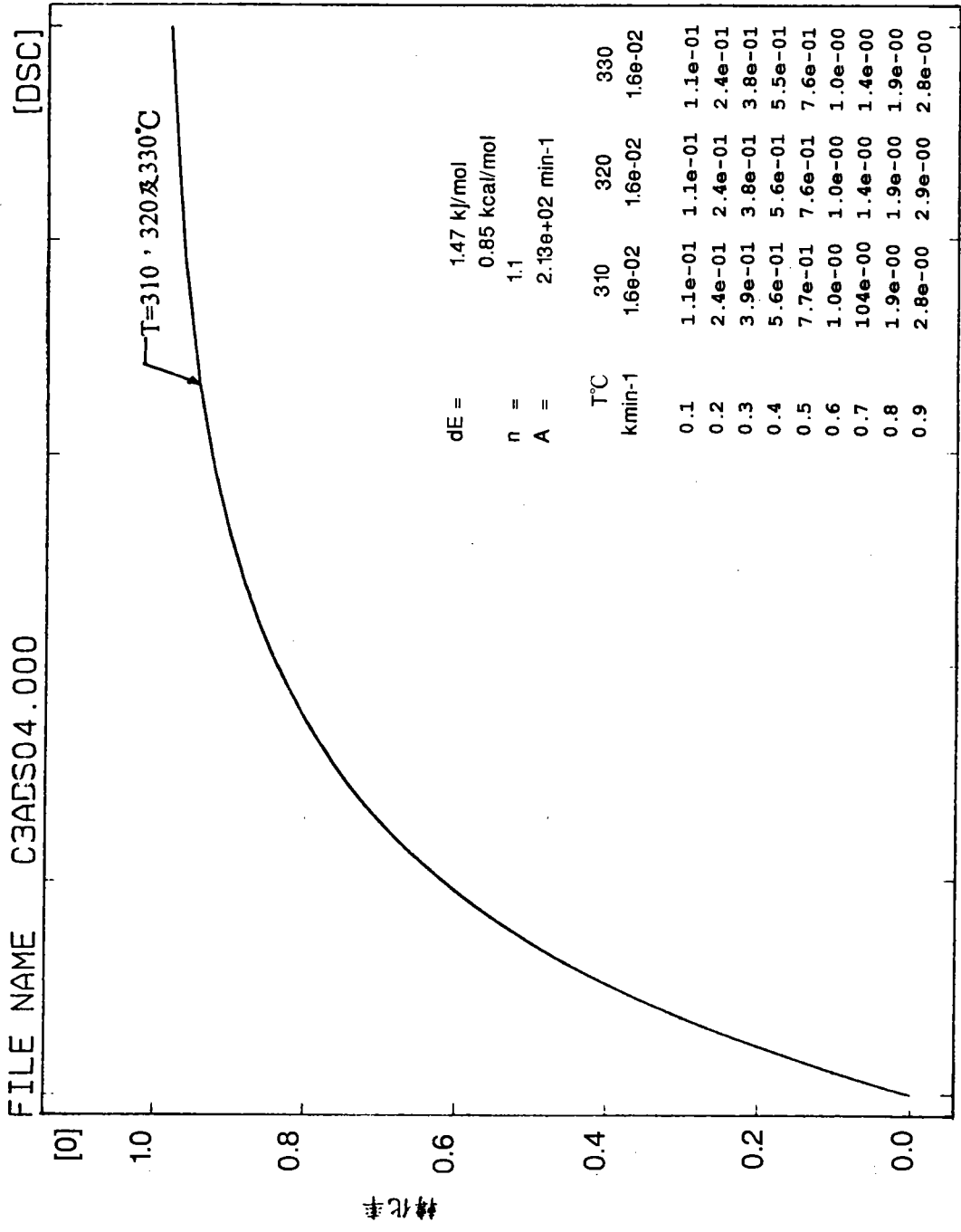
9.34e-02 [H]

圖28 C₃S之轉化率與水化速率之關係

THERMAL ANALYSIS DATA

DATE 94/12/15

FILE NAME C3ADS04.000



MEASURING CONDITIONS
SAMPLE NAME
SAMPLE SIZE 10.000
SAMPLING INT 1.0
ACQ. DATE 94/12/15
COMMENT

HEATING PROGRAM
RATE TEMP TIME
1 15.0 500.0 0
1 25.0 500.0 0
1 20.0 500.0 0
1 25.0 500.0 0

MEMO

水化速率 (Kmin⁻¹)

5.85e-00 [H]

圖29 C₃A之轉化率與水化速率之關係

SHIMADZU

THERMAL ANALYSIS DATA

DATE 94/12/15

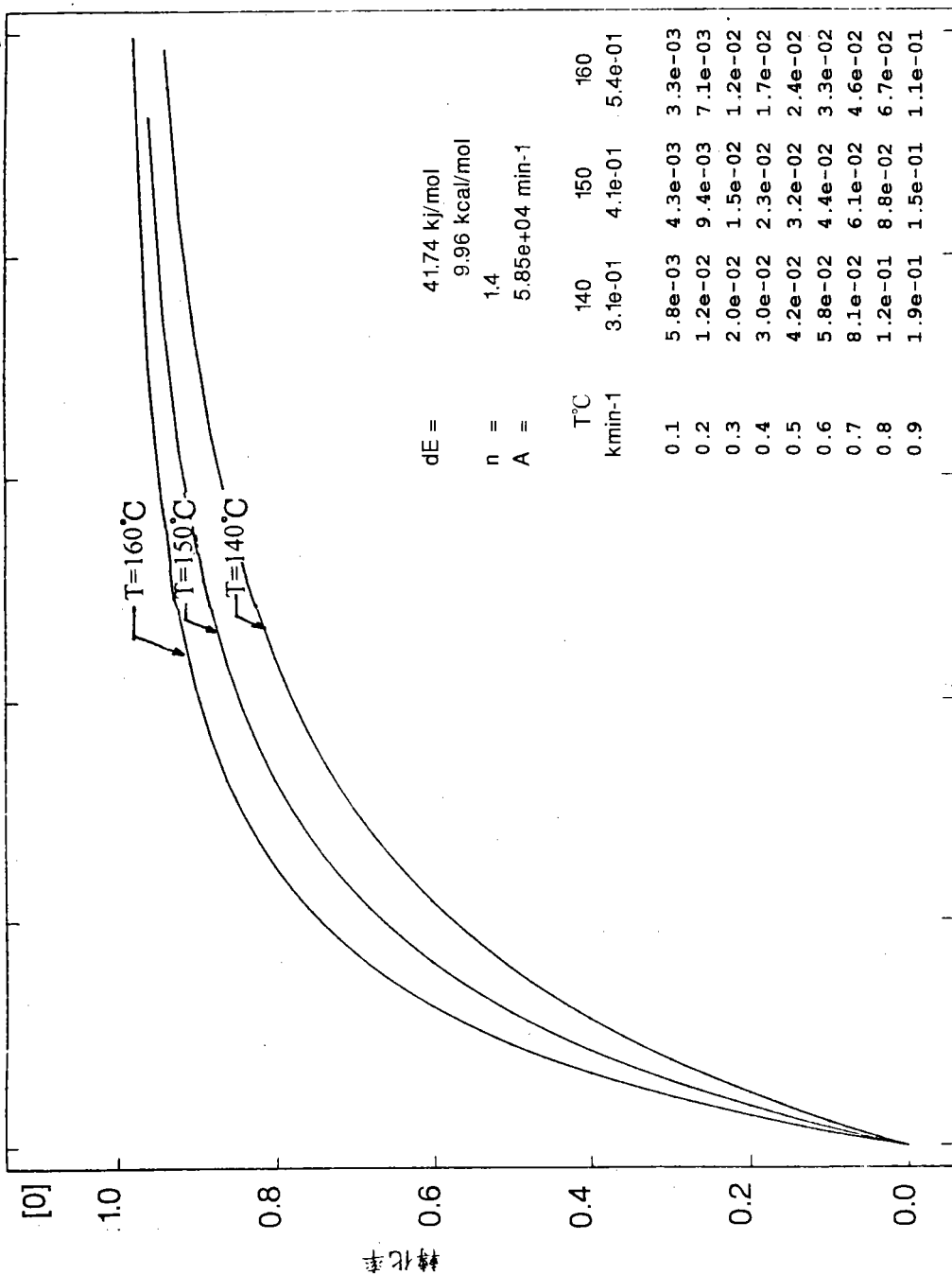
FILE NAME C4AFDS1.000

[DSC]

MEASURING CONDITIONS
 SAMPLE NAME
 SAMPLE SIZE 10.000
 SAMPLING INT 1.0
 ACQ. DATE 94/12/15
 COMMENT

HEATING PROGRAM
 RATE TEMP TIME
 1 15.0 500.0 0
 1 20.0 500.0 0
 1 25.0 500.0 0

MEMO



水化速率(Kmin⁻¹)

2.68e-01 [H]

圖30 C₄AF之轉化率與水化速率之關係

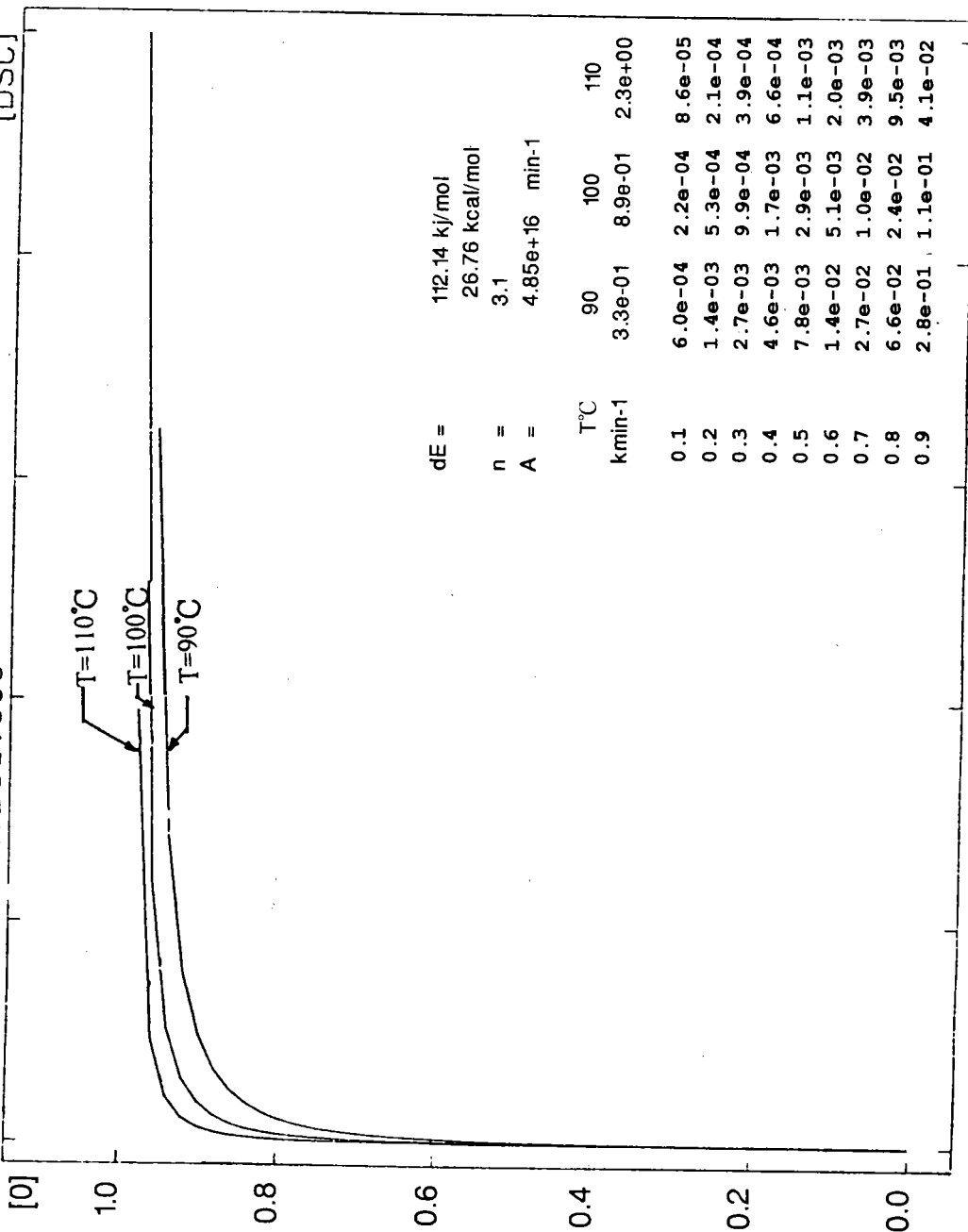
SHIMADZU

THERMAL ANALYSIS DATA

DATE 94/12/14

FILE NAME PORTDS1.000

[DSC]



dE = 112.14 kJ/mol
26.76 kcal/mol
n = 3.1
A = 4.85e+16 min⁻¹

T°C	90	100	110
kmin-1	3.3e-01	8.9e-01	2.3e+00
0.1	6.0e-04	2.2e-04	8.6e-05
0.2	1.4e-03	5.3e-04	2.1e-04
0.3	2.7e-03	9.9e-04	3.9e-04
0.4	4.6e-03	1.7e-03	6.6e-04
0.5	7.8e-03	2.9e-03	1.1e-03
0.6	1.4e-02	5.1e-03	2.0e-03
0.7	2.7e-02	1.0e-02	3.9e-03
0.8	6.6e-02	2.4e-02	9.5e-03
0.9	2.8e-01	1.1e-01	4.1e-02

MEASURING CONDITIONS
SAMPLE NAME
SAMPLE SIZE 10.000
SAMPLING INT 1.0
ACQ. DATE 94/12/13
COMMENT

HEATING PROGRAM
RATE TEMP TIME
1 25.0 500.0 0
1 20.0 500.0 0
1 15.0 500.0 0

MEMO

水化速率(Kmin⁻¹)

2.95e+00 [H]

圖31 普通水泥之轉化率與水化速率之關係

SHIMADZU

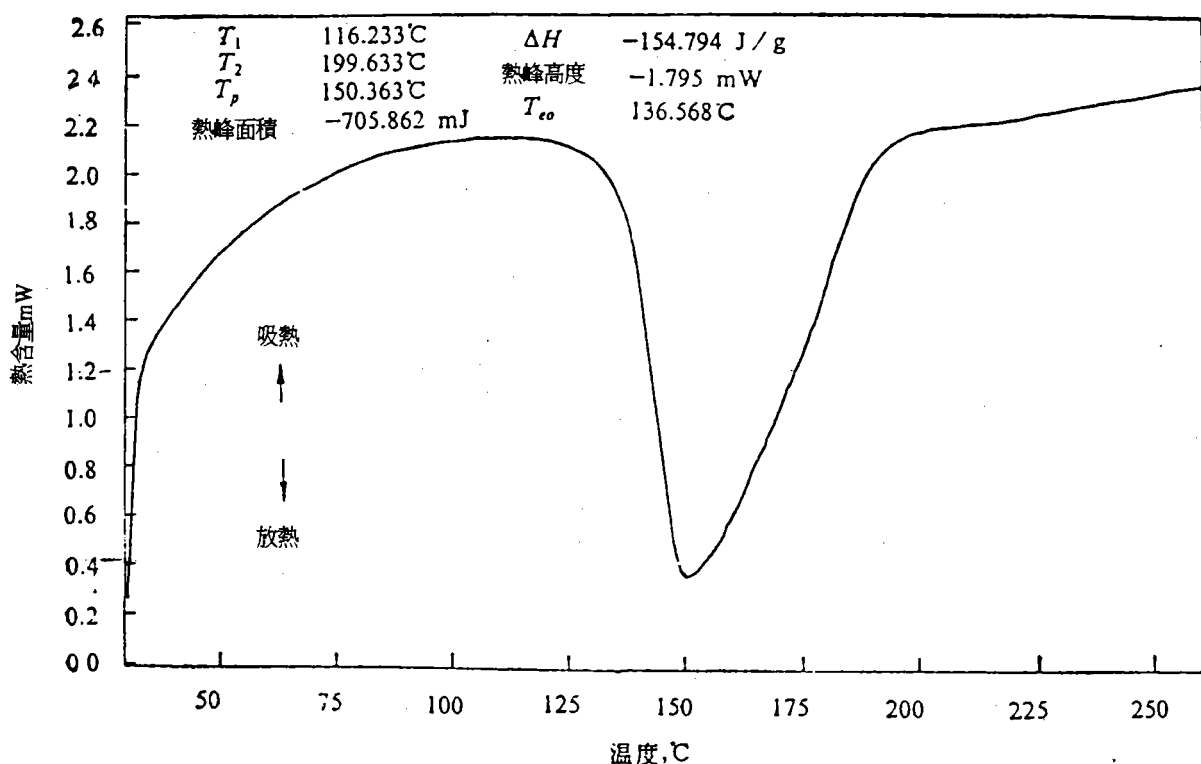


圖32 環氧樹脂之DSC曲線

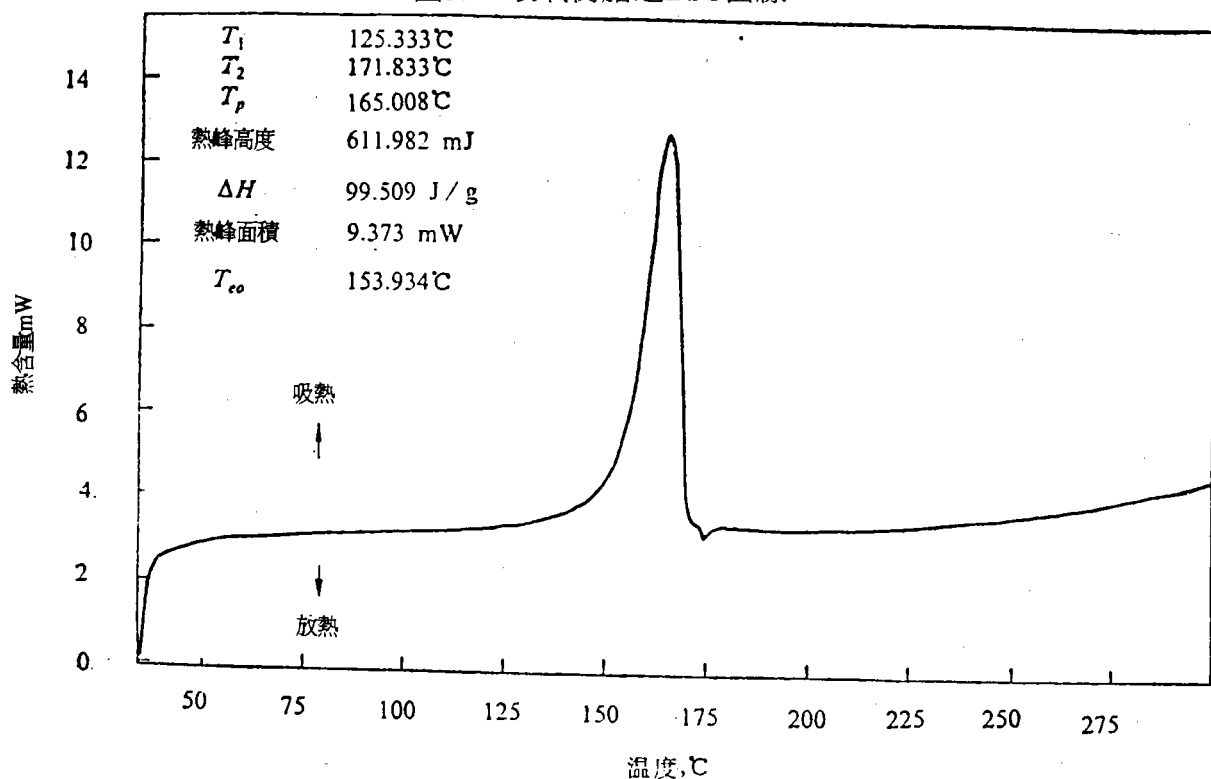


圖33 聚丙烯之DSC曲線

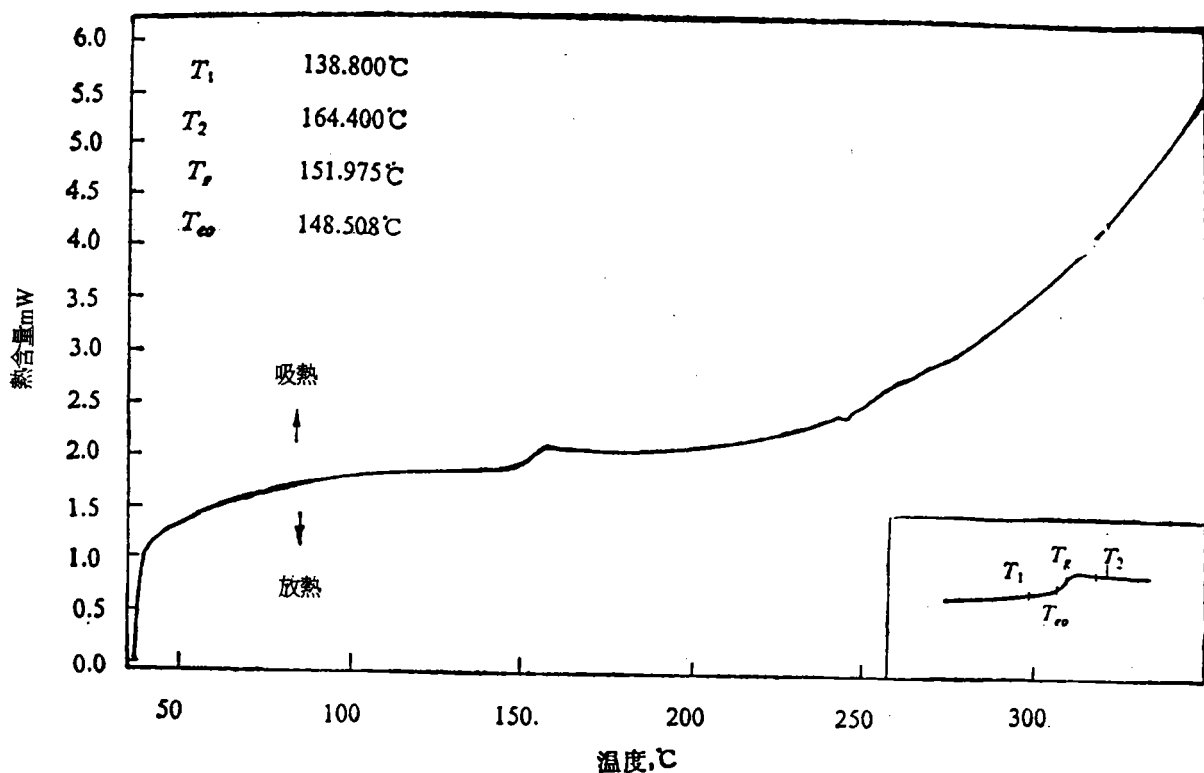


圖34 聚碳酸酯塑膠之DSC曲線

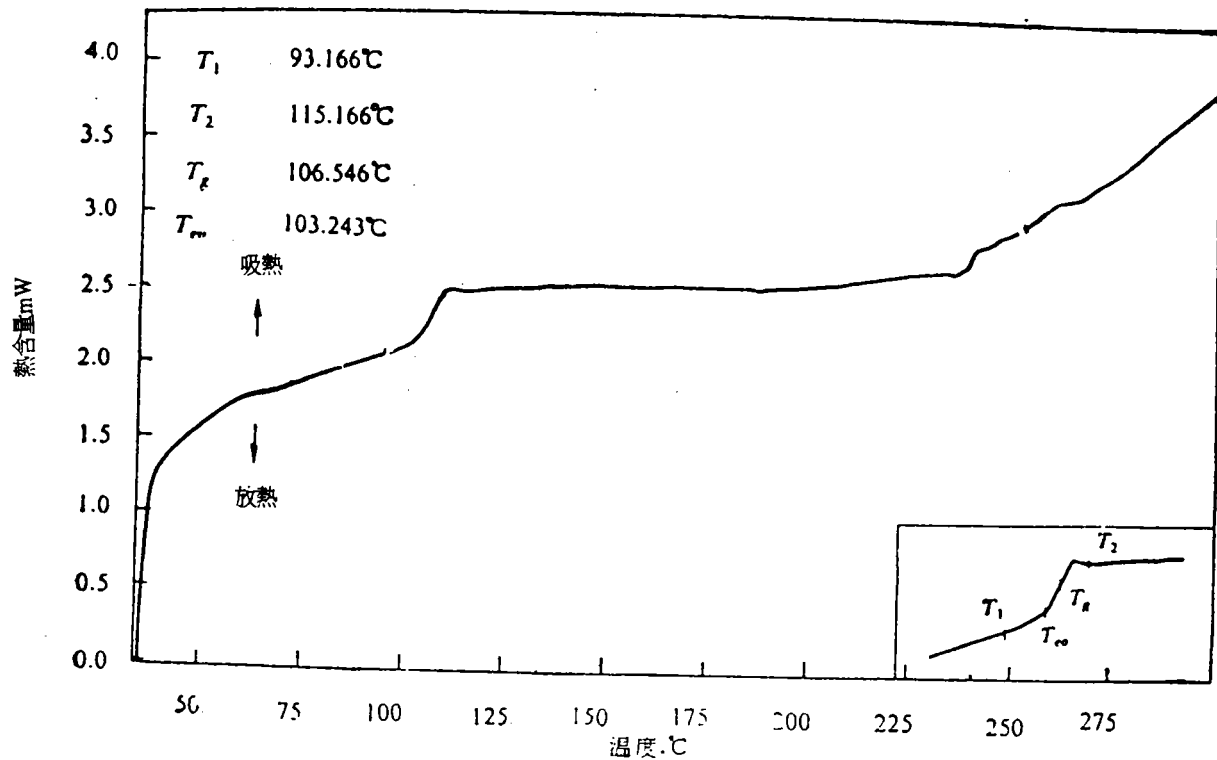


圖35 ABS樹脂之DSC曲線

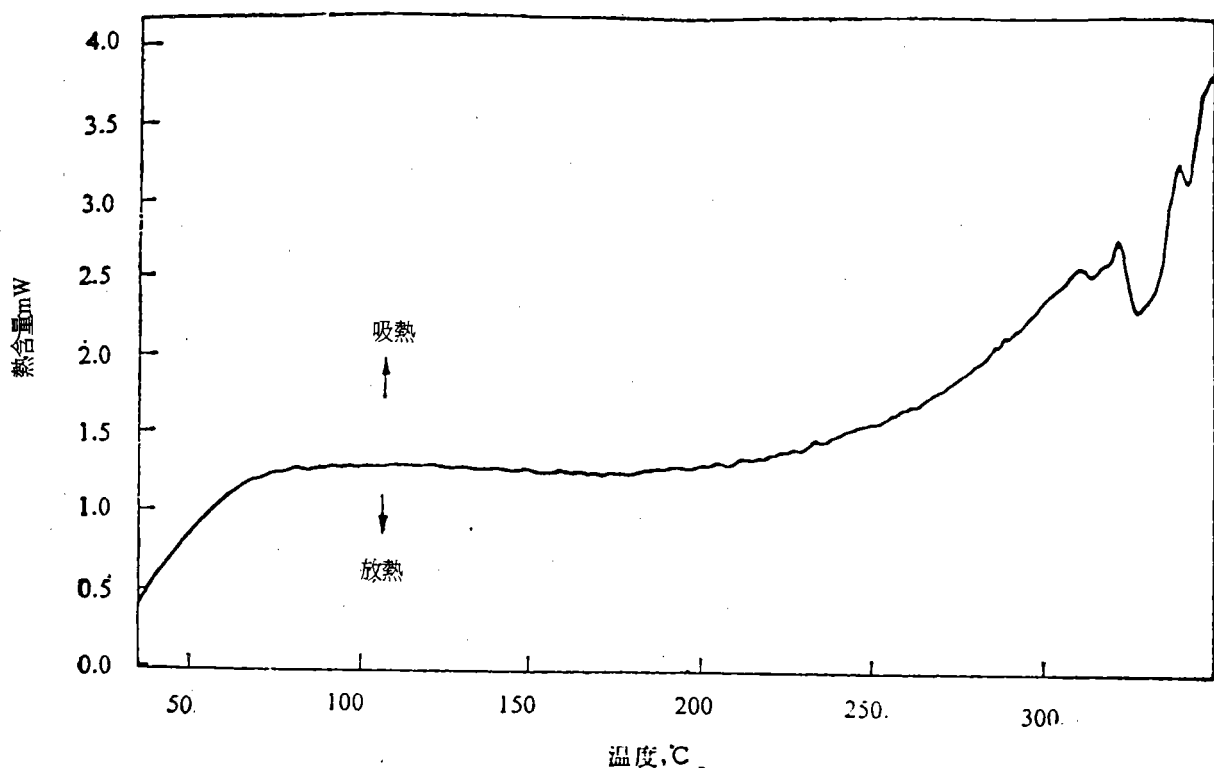


圖36 天然橡膠之DSC曲線

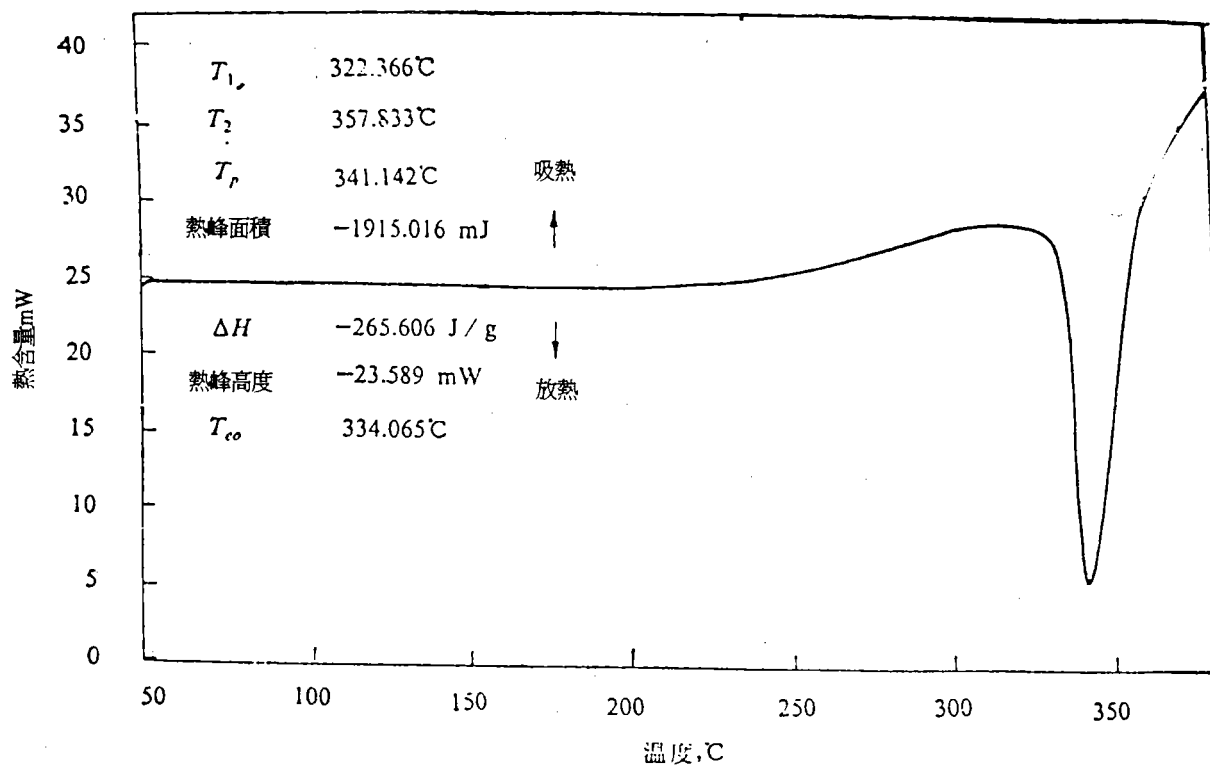


圖37 合成橡膠之DSC曲線

四、比熱測試

圖38為空樣品盒DSC測試結果，供作Baseline修正，圖39為以三氧化二鋁為參考物所作測試結果，在 $180^{\circ}\text{C} \sim 180.3^{\circ}\text{C}$ 溫度下之比熱值維持在 $1.047\text{J/g}^{\circ}\text{K}$ ($0.25\text{Cal/g}^{\circ}\text{K}$)，與過去之文獻中數據相符⁽⁴¹⁾。然後以不同試料測試。圖40為其中一範例，為統計上完整性，每種試體都是經過三次測試結果取平均值，所得結果如表11所示。

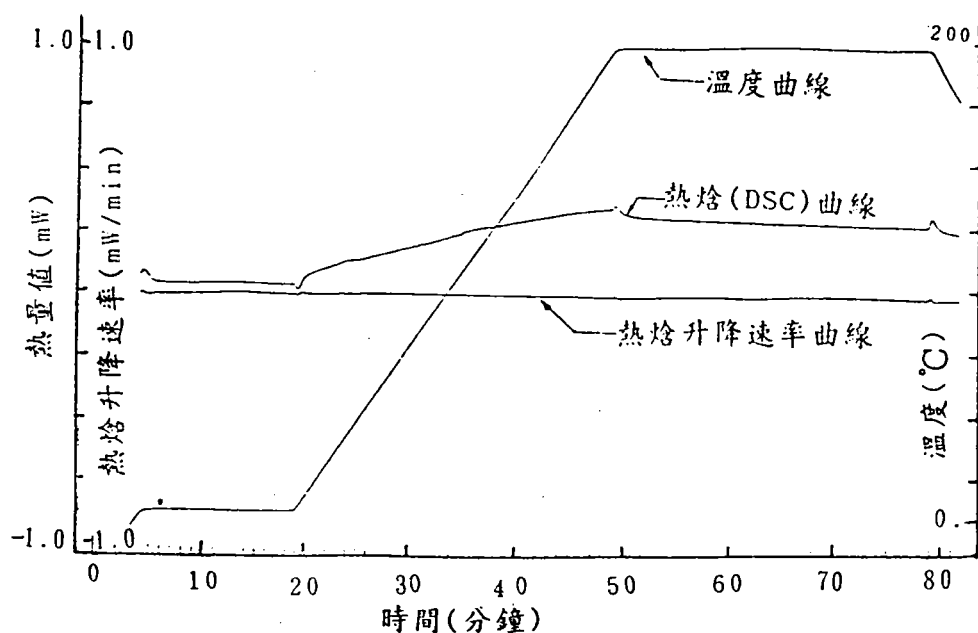


圖38 空樣品盒之熱焓值測試結果

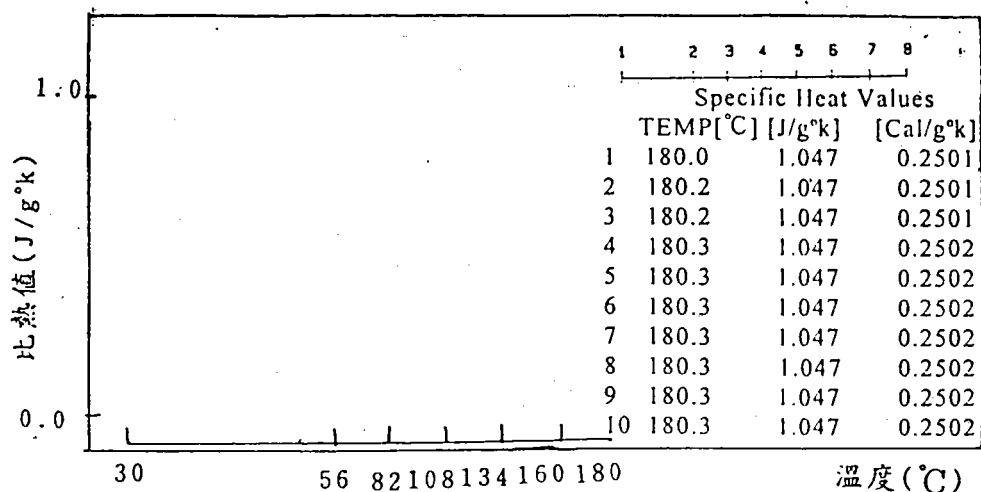


圖39 α - Al_2O_3 之熱容值測試結果

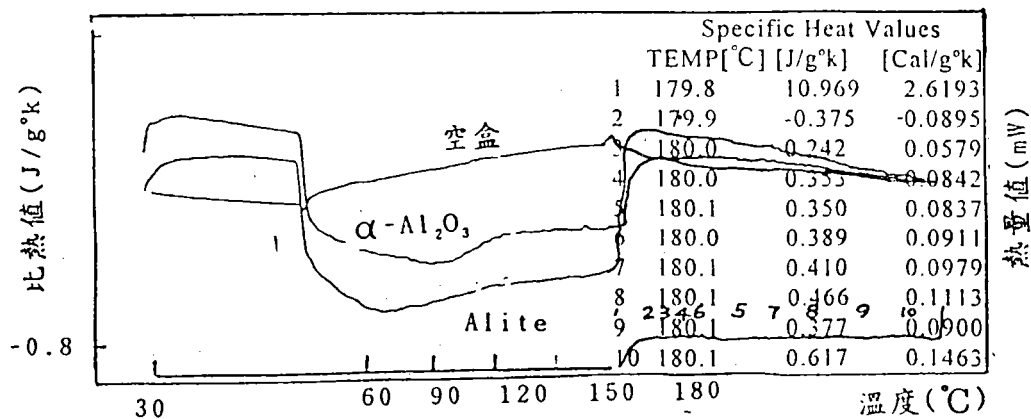


圖40 Alite之熱焓值和比熱值測定結果

表十一 水泥單礦物在180°C溫度下之比熱值

單位：Cal/g°K

細度(cm^2/g)	試料狀況	C_3S	$\beta\text{-C}_2\text{S}$	C_3A	C_4AF	普通水泥
3500	原料	0.242(0.24*)	0.23	0.485	0.241	0.246
	已水化(W/C=0.4)	0.21	0.20	0.46	0.21	—
6000	原料	0.26	0.25	0.51	0.27	—
	已水化(W/C=0.4)	0.22	0.21	0.47	0.23	—

*單斜晶系 C_3S 稱為Alite

由表11之實測數據，可以發現下列諸現象：

- ①水泥單礦物之比熱值大小順序為 $C_3A > C_4AF > C_3S > \beta - C_2S$ 。
- ②細度大者之比熱值較大。係因其表面積較大，故受熱較易分解，因此其熱焓增加之故。
- ③已水化者（水灰比為0.4）之比熱值較小。此現象可能是受熱後，水跑掉而增加試料顆粒間之孔隙距離，因此延緩受熱分解反應之故。

而根據一些實測之數據顯示比熱並非一定值，而是時間的因變數，可以下列經驗式表示^(22,41-49)。

$$C_p = a + bT - cT^2 \quad (63)$$

式中 a 、 b 、 c 為實測值，經統計數值分析所得之數據。表12示各種水泥單礦物之比熱值與溫度關係式之係數數據^(22,41-49)。在高溫下無機物的比熱近似值為 $6M$ ，其中 M 為化學式中之原子數量。例如 SiO_2 及 Al_2O_3 之 M 值分別為3及5⁽⁴⁹⁾。比熱為量測水泥水化反應熱的重要指標，是個相當重要的熱力學參數。

五、水泥質之水化熱測定

(一)濕拌水泥料測試結果

本研究曾利用台灣電力公司混凝土試驗中心的溶解熱間接法水化熱儀器測定水泥之水化熱，其結果如表13所示。根據測試結果發現下列現象。

- ①卜特蘭 I 型水泥齡期7天及28天之水化熱分別為 72~81cal/g及87~93/，而II型水泥則為60~68cal/g及71~79cal/g。
- ②II型水泥的 C_3A 含量降低至1.79~6.59%，而 C_4AF 提高至12.6~16%。但也有例外情況例如#7試樣之 C_3A 為10.06%， C_4AF 為9.56%。
- ③水泥細度愈大，則其水化熱值愈大（如#2及#3試樣）。但也有例外，例如#1之細度雖較然#5為小，但其水化熱較小。另外像#4與#5比較，雖細度相同但兩者之水化熱有差異。
- ④ C_3S 含量較大者，則其水化熱值較高，如表中之#1、#2、及#5，但也有例外例如#30。

表十二 水泥與水泥單礦物之比熱值係數^(22,41-49)

材 料 名 稱	狀 態	$C_p = a + b \times 10^{-3}T - c \times 10^5/T^2$		
		a	b	c
C	晶 體	11.67	1.08	-1.56
CA	晶 體	36.01	9.98	-7.96
CH	晶 體	19.79	10.45	2.94
$C_{12}A_7$	晶 體	301.96	65.5	-55.3
β - C_2S (belite)	晶 體	36.25	8.83	-7.24
α - C_2S	晶 體	27.17	19.6	—
C_3S	晶 體	49.85	8.62	-10.15
C_3S_2	晶 體	64	9.05	-16.6
$C_2SH_{1.17}$	晶 體	41.4	22.4	-7.4
$C_3S_2H_3$	晶 體	81.54	45.1	-14.67
$C_3S_6H_3$	晶 體	143.55	74.7	-20.82
$C_4S_3H_{1.5}$	晶 體	87.95	3.95	-13.48
$C_3S_6H_{1.5}$	晶 體	110.6	189	—
C_6S_6H	晶 體	132.25	65.2	-18.35
$C_3S_6H_{10.5}$	晶 體	132.2	270	—
CS_2H_2	晶 體	44.81	18.7	-10.35
$C_2S_3H_{2.5}$	晶 體	79.47	36.3	-17.55
C_3A	晶 體	62.28	4.58	-12.09
CAH_{10}	晶 體	120.6	—	—
CA_2	晶 體	66.09	5.48	-17.8
C_3AH_6	晶 體	61.68	139.9	—
C_2AH_8	晶 體	135.1	—	—
CAS_2	晶 體	64.42	13.7	-16.89
C_2AS	晶 體	53.73	17.68	-0.89
C_4AH_{10}	晶 體	66.84	594.5	—
$C_3A \cdot (C\bar{S}) \cdot H_{12}$	晶 體	108.62	273	—
$C_3A \cdot (C\bar{S})_3 \cdot H_{31}$	晶 體	186	777.2	—
H	液 體	7.93	16.95	2.67
H(g)	氣 體	7.29	2.45	—
S(α) (石英)	晶 體	14.41	1.94	—
S(β) (石英)	晶 體	11.22	8.28	-2.7
S(玻璃)	固 體	13.38	3.68	-3.45
A(α)	固 體	27.43	3.06	-8.47
F	固 體	23.49	18.6	-3.5
CF	晶 體	39.42	4.79	-3.06
C_2F	晶 體	59.24	11.68	—

水泥化學符號縮寫 C=CaO、S=SiO₂、H=H₂O、F=Fe₂O₃、S=SO₃、A=Al₂O₃

表十三 水泥水化熱與其成分及細度等參數之關係。

試樣編號	1	2	3	4	5	6*	7*	8*	9*	10*
	水	SiO ₂ (%)	22.23	22.13	20.55	20.45	20.74	21.59	22.47	22.58
泥	Al ₂ O ₃ (%)	2.97	2.98	5.93	5.84	6.12	5.28	5.8	4.99	5.1
	Fe ₂ O ₃ (%)	4.03	4.04	2.81	2.94	3.41	5.27	3.14	4.09	4.09
化	CaO (%)	65.66	65.61	63.71	63.44	64.49	61.61	63.79	63.44	62.32
	MgO (%)	1.3	1.3	1.6	2.62	2.02	3.7	1.81	1.2	1.8
學	游離CaO (%)	0.65	0.68	0.6	0.56	0.6	0.68	0.48	0.64	0.22
	C ₃ S (%)	63.87	63.21	38.57	49.75	53.04	41.53	43.78	39.35	34.18
成	C ₂ S (%)	15.5	16.04	34.35	21.39	18.63	28.13	28.87	34.73	38.95
	C ₃ A (%)	1.05	1.06	10.96	10.5	10.45	5.07	10.06	6.3	6.59
分	C ₄ AF (%)	12.26	12.29	8.55	8.95	10.38	16.04	9.56	12.45	12.45
	細度 (m ² /kg)	328	379	357	332	332	328	337	338	328
料	7天水化熱 (cal/g)	78.92	78.8	81.1	80.46	72.54	67.83	63.66	60.93	60.2
	28天水化熱 (cal/g)	91.2	90.4	92.9	89.34	86.72	78.94	78.33	73.06	74.8

* II型水泥

⑤ASTM規定水泥中MgO之含量不應超過6%,以免發生膨脹龜裂現象,實測數據均在安全範圍內。

⑥游離氧化鈣限制為小於2%,若含量大於1.5%,則水泥品質有問題,經查均在安全範圍內。

由上述實測結果之檢討可發現水化熱之變異性很大。為有效地掌握混凝土性質對水泥水化熱之測試是必要的工作。

(二)蒸氣催化乾水泥料之測試結果

在180°C蒸氣下催化乾水泥料所得數據如表14所示,因此可根據式(60)計算水化熱。如表15所示,並繪製如圖41所示。

圖41有九組測試結果,其中實線為擠壓成型試體,而虛線為未受壓之粉末試體,△T為試體與參考物之溫度差,而H則為其相對應之水化熱。根據表15及圖41可發現下列現象。

1.細度之影響性

水泥單礦物研磨愈細者,其水化熱較高。尤其在C₃A及C₄AF有出現兩個水化熱峰之現象。係因細度大者,其單位重量下表面積增大,根據化學反應動力學原理,其反應速度應較快。

2.水化特徵

在所有測試中並未發現如濕拌的最初水解之現象。在受水蒸氣之蒸煮期間內,包括潛伏、加速、減速及穩定等四個明顯的水化階段,其順序與濕拌之水泥漿之水化特性相同,但每一階段之延時減短很多。

由電力啓動開始至水蒸氣之溫度已達 180°C時,控制閥均保持關閉狀態,然而在此期間發現仍有試體和參考物(SiO₂)之溫度差存在,而一旦控制閥打開時,蒸氣衝進內箱之際,溫度差有顯著的增大,圖41示開始有水化熱後3小時之測試數據。舉一擠壓成型細度3500cm²/g 的C₃A試體之水化熱發展情形為例。在剛開始25分鐘時期可視為潛伏期之前,而後35分鐘為潛伏期常又被稱為休眠狀態。接著有36分鐘是劇烈的上仰,達到尖峰值84°C,此期間表示活性之水化作用,一般被定義為加速期,一旦已達峰頂,則曲線將迅速往下衝,在20分鐘內達到21°C,這20分鐘被稱為減速期,過後在16分鐘內,略增2°C。接著穩定地減速,直到測試終止時,此最後階段通稱為穩定期。

表十四 蒸氣催化過之試體含水量及各測點與參考物溫差測定值

細度 3500cm²/g, () 6000cm²/g

試體條件	加壓情況($m_{wm}=24.1g$)					粉末未加壓狀況($m_{wm}=30.7$)				
使用材料	水泥	C ₃ S	C ₂ S	C ₁ A	C ₄ AF	水泥	C ₃ S	C ₂ S	C ₁ A	C ₄ AF
$\Delta T_{sp}(^{\circ}C)$	9.98	4.7 (6.2)	2.11 (6.4)	83.5 (91)	15.5 (23)	3.6	4.0 (5.7)	1.4 (4.1)	77.0 (81.6)	10.3 (19.3)
$m_w(g)$	0.55	0.40 (0.32)	0.42 (0.35)	0.13 (0.10)	0.20 (0.18)	0.50	0.42 (0.3)	0.35 (0.3)	0.12 (0.11)	0.14 (0.20)
$\Delta T_{cm}(^{\circ}C)$	1.60	1.47 (2.0)	0.88 (1.0)	2.55 (2.55)	1.41 (1.7)	1.45	1.21 (1.5)	0.65 (0.7)	2.55 (2.57)	1.51 (1.4)
$\Delta T_{wm}(^{\circ}C)$	2.92	3.05 (2.90)	2.70 (3.57)	2.65 (2.76)	2.25 (2.37)	4.53	2.56 (1.2)	2.54 (2.9)	3.22 (2.74)	2.53 (2.12)
$\Delta T_{sl}(^{\circ}C)$	5.45	6.22 (7.23)	6.53 (7.33)	5.39 (6.33)	6.30 (5.33)	7.21	5.43 (6.7)	7.31 (6.5)	4.27 (5.25)	7.39 (4.23)
$\Delta T_{sc}(^{\circ}C)$	8.05	7.59 (6.34)	7.69 (5.11)	4.53 (7.19)	7.03 (4.52)	3.56	6.71 (5.3)	5.72 (8.3)	5.35 (3.78)	5.33 (6.12)
$\Delta T_{si}(^{\circ}C)$	6.94	6.19 (6.70)	6.50 (4.39)	6.62 (6.76)	6.57 (4.0)	4.93	6.58 (4.8)	6.37 (7.5)	6.76 (6.75)	6.50 (3.5)

表十五 水泥及其單礦物在180°C下之尖峰溫差及水化熱

單位：°C(Cal/g)

細度 (cm ² /g)	試料狀態	C ₃ S	β -C ₂ S	C ₁ A	C ₄ AF	普通水泥
3500	加 壓	4.7(208.9)	2.11(163.0)	83.5(315.2)	15.5(211.3)	9.98(229.3)
	未加壓	4.0(181.8)	1.4(152.8)	77(313.1)	10.3(210.1)	3.6(196.7)
6000	加 壓	6.2(211.3)	6.4(173.9)	91(318.9)	23(215.2)	—
	未加壓	5.7(199.2)	4.1(163.5)	81.6(315.3)	19.3(213.3)	—
文獻 ⁽¹¹⁾	濕拌未加壓	(90~120)	(40~60)	(215~320)	(100~124)	(64~91)

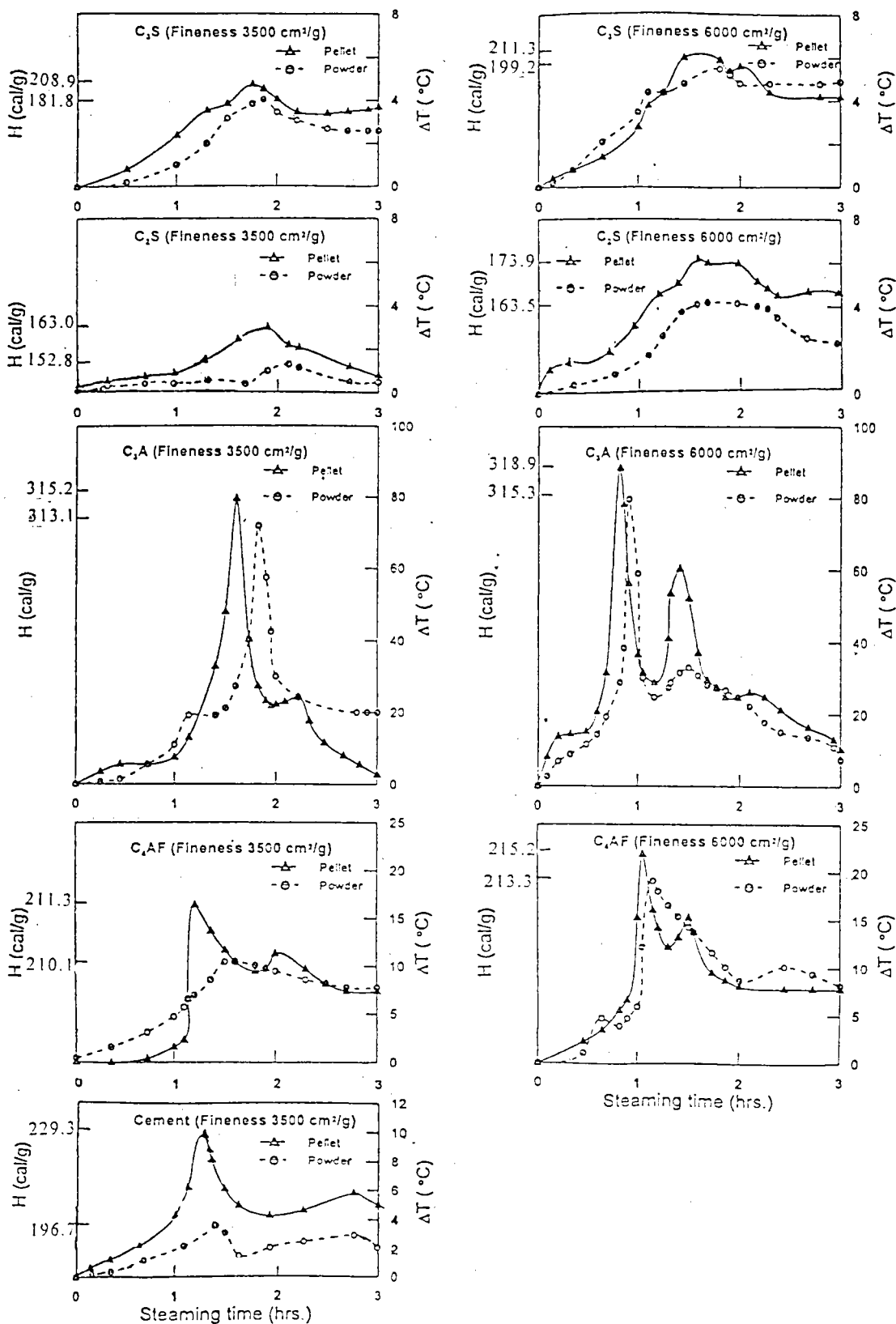


圖41 乾拌水泥及水泥單礦物暴露在180°C水蒸氣之水化熱發展

3.濕拌水泥及其單礦物之水化熱測試

爲比較水泥單礦物在水蒸氣與一般濕拌水泥單礦物的水化特性之差異性，本研究曾使用水灰比爲0.24之濕拌料，拌合後亦利用擠壓成型模具製作試體，然後將熱電偶線接至資料擷取系統讀取數據，圖42示測試結果。由圖中可發現水化熱量較蒸氣催化乾拌料者低很多，且水化熱達高峰值時間相當短而且迅速消失，而在蒸氣催化下之水化熱，其熱焓範圍較大且延時較長。在濕拌情況仍以 C_3A 之水化溫度上升值最高，其細度 $6000\text{cm}^2/\text{g}$ 及 $3500\text{cm}^2/\text{g}$ Blaine數之溫度差分別爲 28°C 及 31°C ，然而在蒸氣乾拌情況下，則分別達 91°C 及 84°C 。

4.壓製成型試體之效果

由測試結果發現擠壓成型之試體可縮短其微結構之間隙，而使水蒸氣於擴散進入水泥單礦物之顆粒中，因而使其發生水化熱量較未擠壓之粉末試體之水化熱更爲提高，且提早發生水化現象。

5.膠結現象

根據實驗結果發現鋁酸三鈣(C_3A)乾料粉末在高溫的水蒸氣催化下，雖然會發生水化，但是並不會發生凝結。即使原來壓製成型者，取出後會發現其體積膨脹約原擠壓時的兩倍，而形成一種鬆散狀態，即使用手輕輕一按，馬上就成粉末，根據 X光螢光分析或燒失法(表16)及X光繞射分析資料(表17)顯示 C_3A 水化物之燒失量及其 CaO 和 Al_2O_3 含量均大，而兩不同水化物之X光繞射角大致相同，但與其原料則相差很大。

圖43爲 C_3A 的掃描式電子顯微鏡照片，顯示細度大者，其水化物的微結構的孔隙較小。而且所形成的立方形結晶的水石榴石 C_3AH_6 量較少。

由於水化硬化理論之研究至今尚未完整，而在鋁酸三鈣水化系統中很難理解其溶解、擴散和凝聚過程之間的相關性。由於蒸氣水化下 C_3A 漿體中之水量有限，生成物難以擴散。在顆粒表面凝聚後阻止顆粒進一步與水接觸，因此並無溶解條件。而在另一方面從局部化學反應之觀點將反應物之相互作用侷限於物相之界面上，然後通過擴散作用，使反應界面由顆粒之表面逐漸向其內部深入。實際上在不同環境下，各不同礦物在各階段都會有不同之水化機理，一般認爲在水泥顆粒之間的外部水化產物主要以溶解沈澱反應進行，而水蒸氣已進入水泥顆粒內部所發生的內部水化產物則以局部化學反應，而

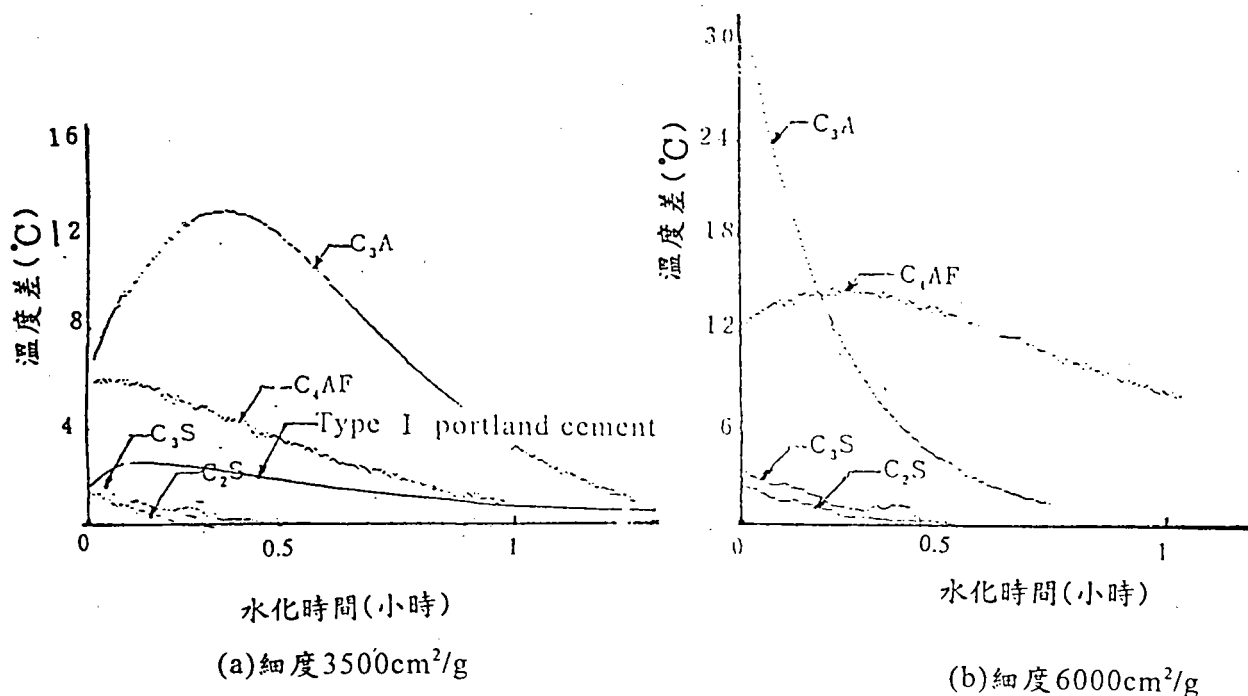


圖42 濕拌水泥單礦物之微差水化熱發展情形

表十六 C_3A 水化物之化學成分

單位：%

試驗方法	燒失量	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
X光螢光分析	22.56	0.1	28.55	0	54.46	0
燒失法	24.42	0.22	30.39	0.08	47.43	0.1

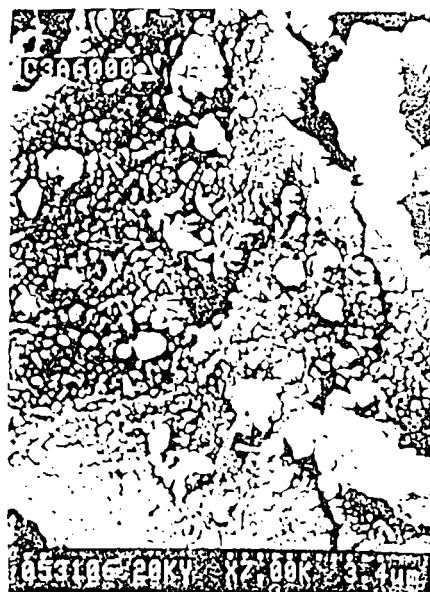
表十七 C_3A 之X光繞射分析資料

相對強度：%
(繞射角 2θ (度))

強度次序	1	2	3	4	5	6	7	8	9
純料	100 (33.27)	33.9 (59.35)	30.6 (47.71)	17.0 (47.18)	16.6 (58.09)	16.3 (15.58)	15.4 (47.85)	13.3 (21.88)	10.5 (41.03)
水化物①	100 (17.5)	90.1 (39.4)	85.9 (44.57)	85.3 (32.02)	57.7 (26.71)	49.9 (33.41)	45.6 (20.16)	42.6 (28.6)	40.4 (54.7)
水化物②	100 (17.31)	67.3 (39.28)	63.84 (44.44)	55.02 (33.25)	51.1 (31.86)	41.97 (26.52)	39.57 (19.98)	37.67 (28.42)	32.09 (54.63)



(a) 細度 $3500\text{cm}^2/\text{g}$



(b) 細度 $6000\text{cm}^2/\text{g}$

圖43 C_3A 的SEM微觀照片（放大倍率7仟倍）

以固相反應為主，而一般水泥在水化後會生成許多膠體之晶體。

具有水化反應能力者，並不一定有膠凝能力，膠凝材料硬化之條件是所形成之水化物是穩定的，此現象可由水化物本身之結構特性決定，另外必須有足夠數量的穩定水化物，彼此可交叉連生且可在整個漿體體系之空間形成一連續的網狀結構。此現象主要決定於液相之過飽和度及其延時之長短而定。 C_3A 雖然可以水化，但無法凝結，可能原因是所能提供之水量不足，因此所形成的立方晶型水石榴石無法交叉連生形成一網狀結構，此現象可在SEM微觀結果得到印證。

六、差示熱分析

由於在DSC測試中發現 C_3A 及 C_4AF 之熱含量大，因此為深入探討兩種水泥單礦物各加10%石膏，氫氧化鈣或氯化鈉等摻料後在各齡期下之DTA曲線之變化，使用水灰比0.6，升溫速率 $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 測量至 1000°C 所得之數據如表18所示。各齡期之測試結果如圖44及圖45所示，根據測試之數據可歸納檢討如下：

- (一) 純 C_3A 在水化早期時，出現兩個放熱峰，但在35天齡期後僅有穩定性之 C_3AH_6 存在，尤其在細度大($6000\text{cm}^2/\text{g}$)者約在七天就顯見。
- (二) 純 C_4AF 在水化早期時出現兩個放熱峰，但晚期時立方體相之 $C_3(A,F)H_6$ 消失，僅存六方板狀相之 $C_2(A,F)H_8$ 或 $C_4(A,F)H_{13}$ 之熱峰。
- (三) C_3A 加石膏有兩個放熱峰，細度大者其熱峰相當明顯。
- (四) C_4AF 加石膏在15天以前僅有一明顯之熱峰，可能係含有高量之硫鋁酸鐵鹽之故。而在28天後則出現兩個熱峰，可能是單硫型鋁鐵酸鹽水化物(AFm)形成之故。

表十八 DTA測試放熱峰頂溫度結果

單 位： $^{\circ}\text{C}$				
材 料	細度 $3500\text{cm}^2/\text{g}$	細度 $6000\text{cm}^2/\text{g}$	可能生成物 ⁽³⁰⁾	文獻數據 ⁽³⁰⁾
C_3A	153 320	100 310	C_2AH_8 ; C_4AH_{13} C_3AH_6	170, 245 310, 315~330
$C_3A+C-S-H_2$	135 300	172 302	AFt C_3AH_6	140~150 290~300
C_4AF	120~170 300	150 270	$C_2(A,F)H_8$; $C_4(A,F)H_{13}$ $C_3(A,F)H_6$	220 360
$C_4AF+10\%C-S-H_2$	80~150 250	140~160 300	硫鋁鐵酸鹽 AFm'	150 250~300
$C_4AF+10\%C-S-H_2$ +10%CH	120 410	100~120 400~410	AFm' AFt'	— —
$C_4AF+10\%C-S-H_2$ +10%CH +10%NaCl	140 250 450	140 280 395	AFm' AFCI AFt'	— — —
卜特蘭 I 型水泥	100	—	C-S-H CH	105

符號說明：AFt: $C_3A \cdot 3C-S-H_{32}$
AFm': $C_4(A,F) \cdot S_3 \cdot H_{12}$

AFt': $C_3(A,F) \cdot S_3 \cdot H_{32}$
AFCI: $C_4(A,F) \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$

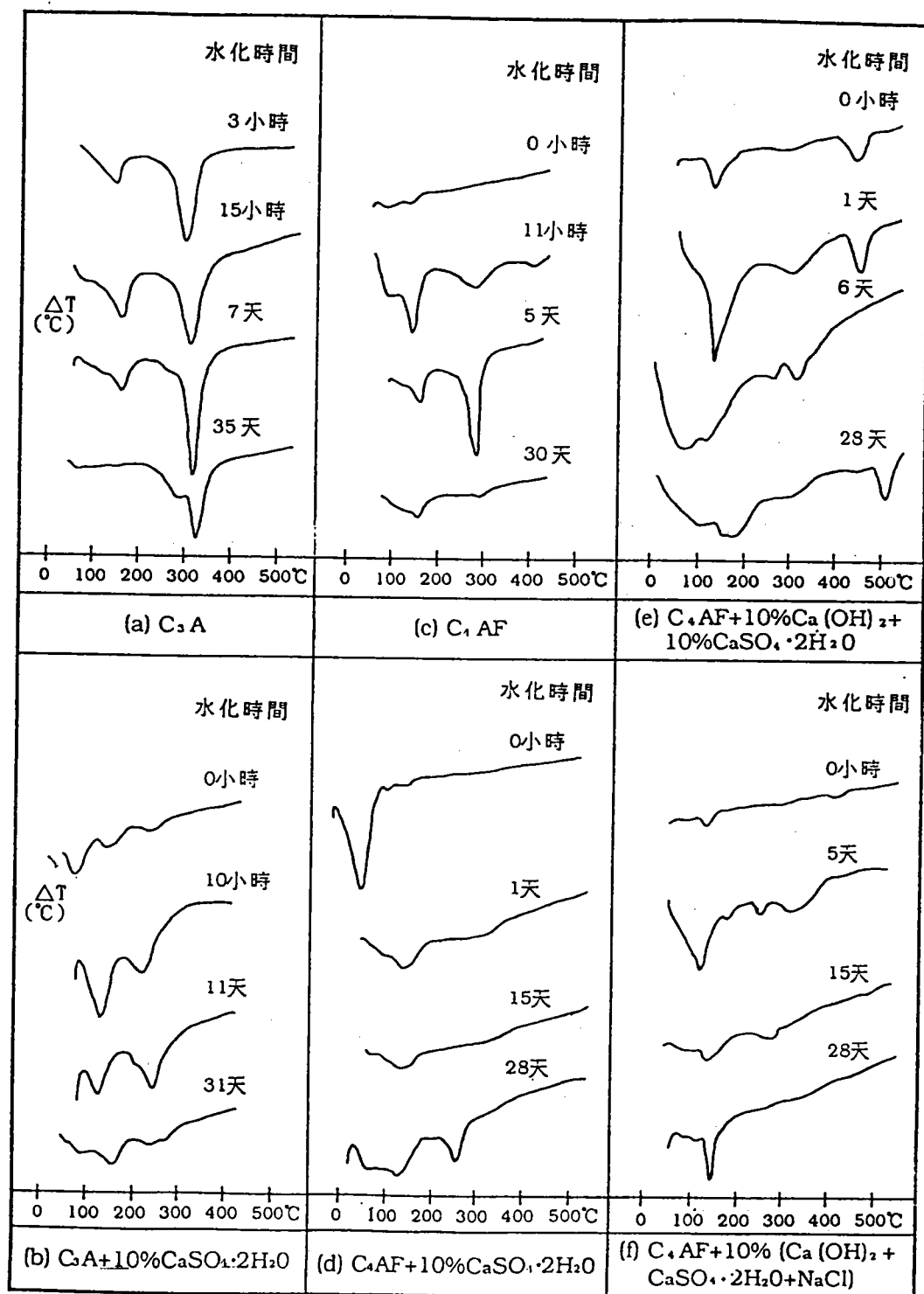


圖44 C_3A 與 C_4AF 漿體之DTA測試數據 (細度 $3500\text{cm}^2/\text{g}$)

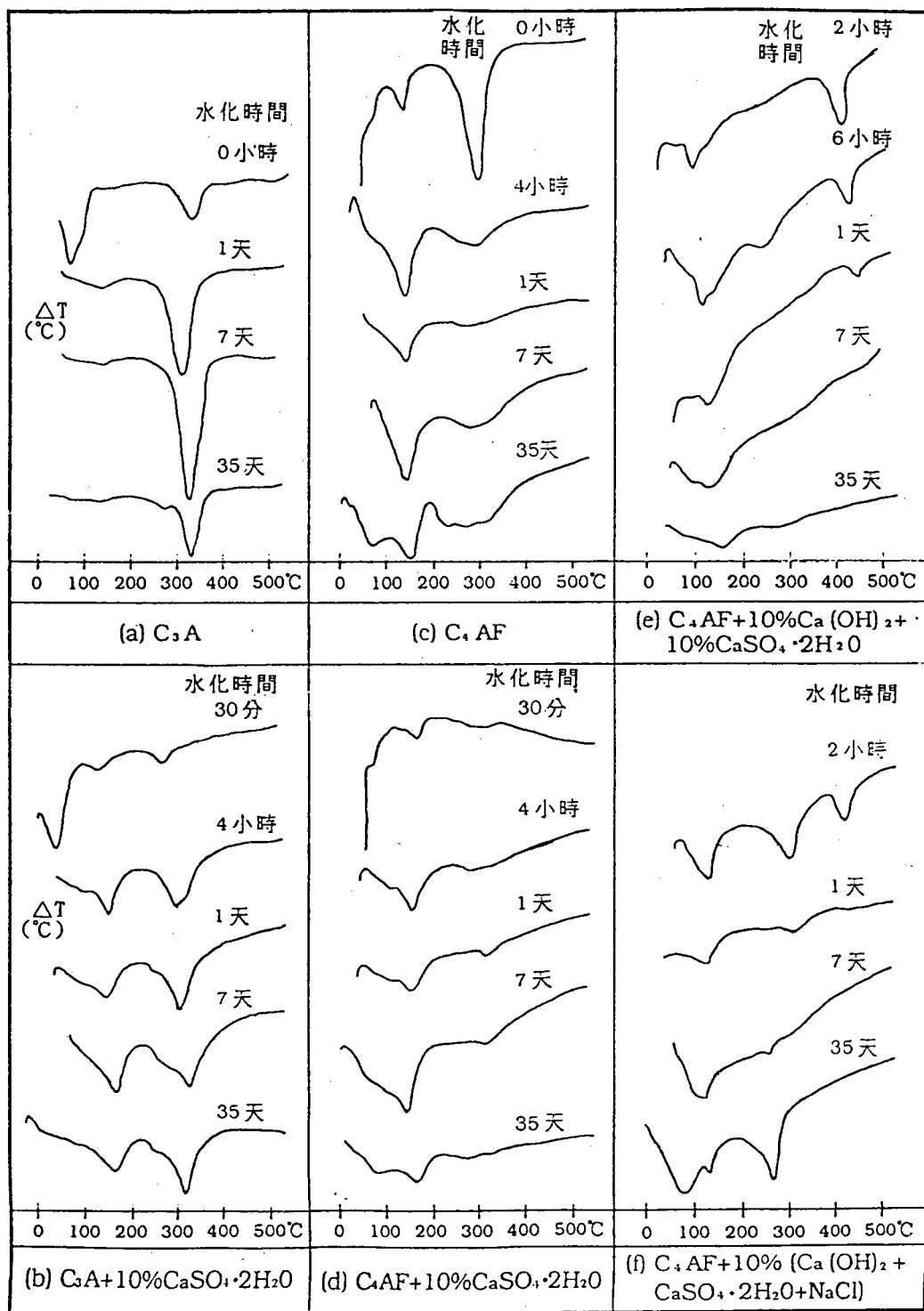


圖45 C_3A 與 C_4AF 漿體之DTA測試數據 (細度 $6000\text{cm}^2/\text{g}$)

- (五) C_4AF 加石膏再加上氫氧之鈣之情況下，早期出現兩個很明顯的熱峰，但細度大者在七天後鈣鉍石(AFt)之熱峰消失，係因石膏耗盡之故。
- (六) 若再加上NaCl之情形下，則早期有兩個熱峰，而在5~15天出現三個熱峰，但晚期(28天)則僅存AFm之熱峰消失，細度大者，早期有三個熱峰，但齡期七天後則AFt之熱峰消失，僅存有兩個熱峰，在250~280°C之熱峰可能係單氯型鋁鐵酸鈣水化物形成之故。
- (七) 若以細度比較發現細度大者，其熱峰面積較大，此係因其單位重量下之表面積增大較易散熱之故。
- (八) 普通水泥之熱峰約發生在100°C（圖46），係因水泥製作時加入石膏作研磨劑所致。

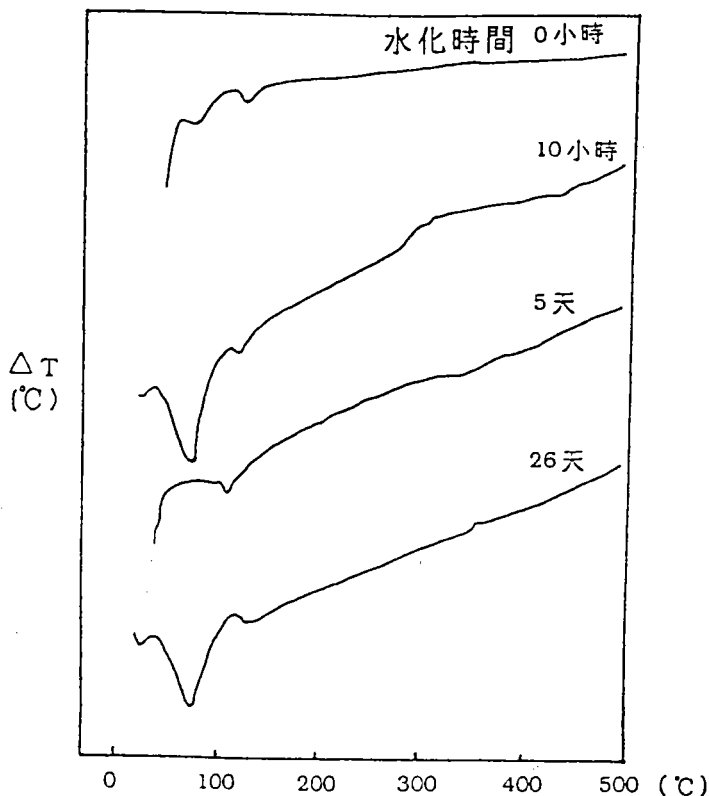


圖46 普通水泥之DTA測試數據

七、熱失重及水化程度分析

熱重量分析可偵測在控制之溫度變化下試體之質量變化，以下列出一些實例：

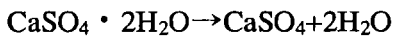
(一) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 失水發生於 $450 \sim 500^\circ\text{C}$ 範圍，反應式為：



分子量 74 56 18

由式(64)知失水重為 $18/74 = 24.3\%$ 而與在TGA所量測值為 24% 相當符合。

(二) 二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 在 $100\text{--}200^\circ\text{C}$ 下失水，其反應式為：



分子量 172 136 36

由上列反應式知其失水率為 $36/172 = 20.9\%$ ，而與在TGA量測值為 21% 相符。

(三) C_3S 及 C_2S 原料與濕拌 ($\text{W/C} = 0.6$, 已水化7天)，不同細度之TGA測試結果如圖47~49及表19所示。由表中可見細度高者其失水量較小，熔點亦降低，已水化者失水量較高，熔點亦相對地降低。

(四) 已水化之 C_3A 與 C_4AF 等試料之測試結果如表19所示。由表中可見細度較高者，其失水量相對降低。

(五) 水泥之水化程度是指在一定時間內發生水化作用之數量與完全水化之數量之比值。利用TGA測試資料可利用下列公式求得水化程度^(50,51)。

$$a = \frac{(W_{105} - W_{580}) + 0.41(W_{580} - W_{1001})}{n \cdot W_{1001}} \quad (65)$$

式中 a = 水化程度

0.41：碳酸鈣中 CO_2 轉為 H_2O 之莫耳分子量比值

W_{105} ， W_{580} 及 W_{1007} 分別為試體在受熱之溫度為 105°C ， 580°C 及 1007°C 下之重量。

n ：完全水化水泥漿體中之不揮發性水的水灰比對常溫濕拌水泥漿體而言，其值為 $0.24^{(7)}$ 。

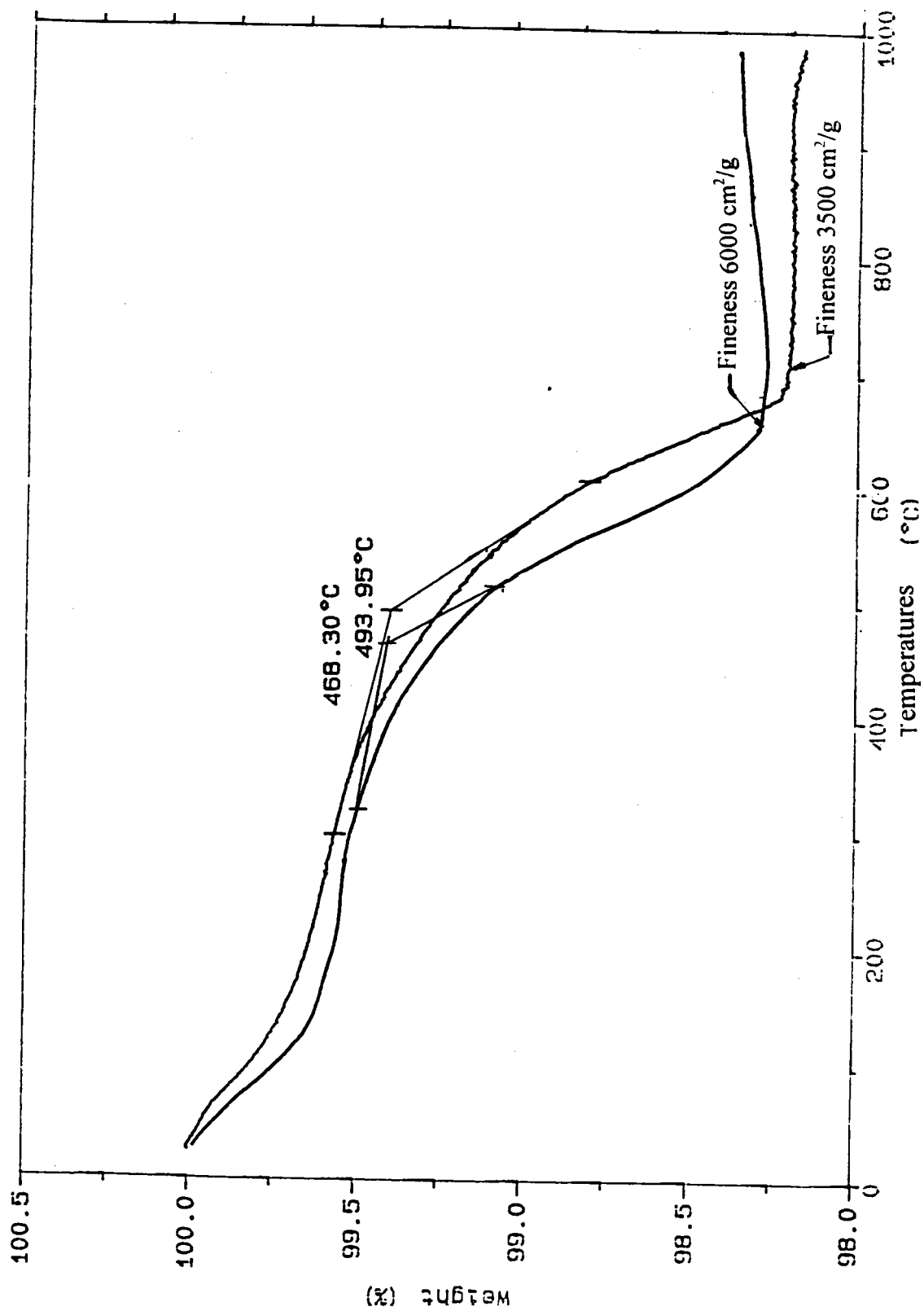


圖47 C₂S乾拌熱重曲線

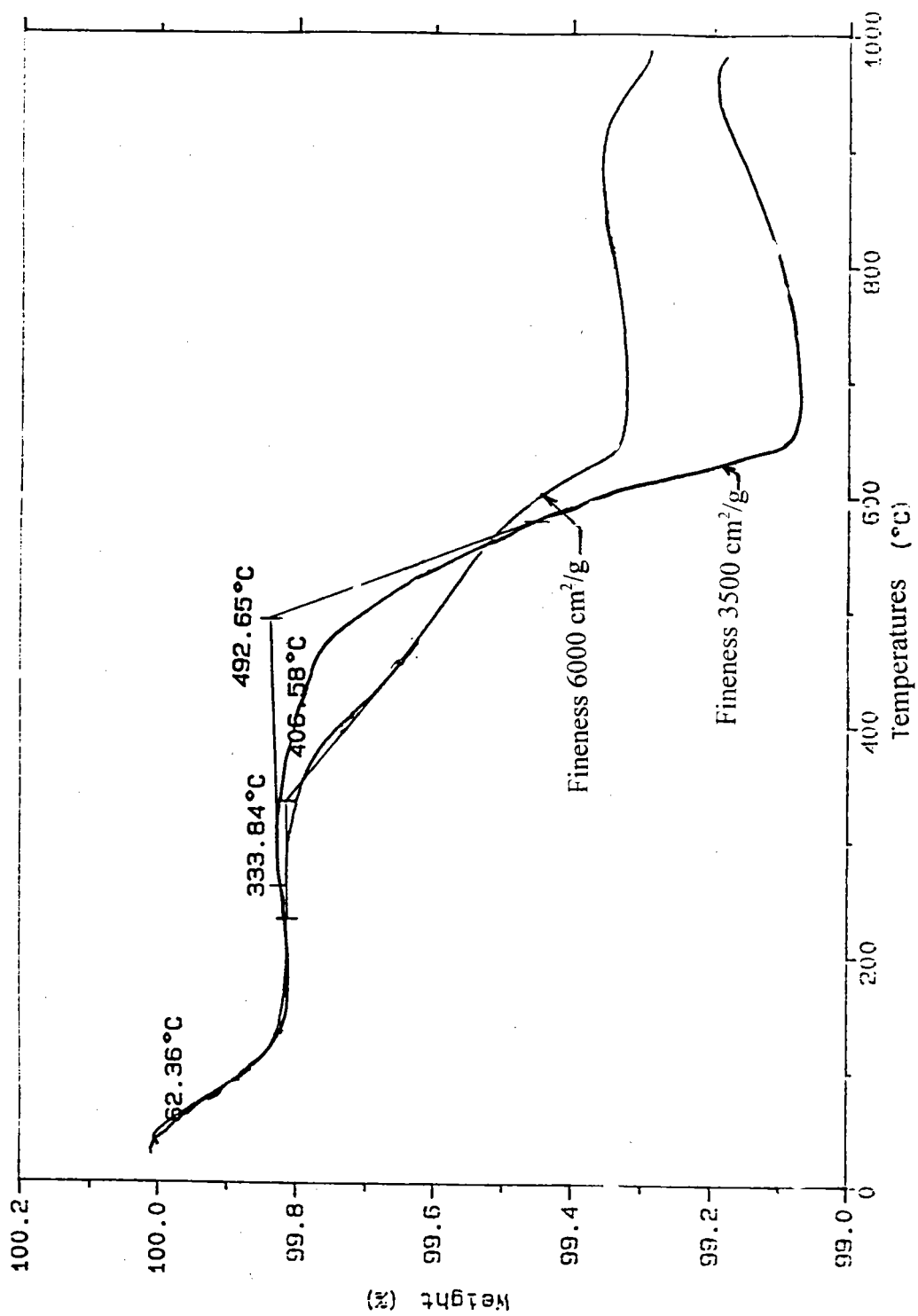


圖48 C₃S乾拌料之熱重曲線

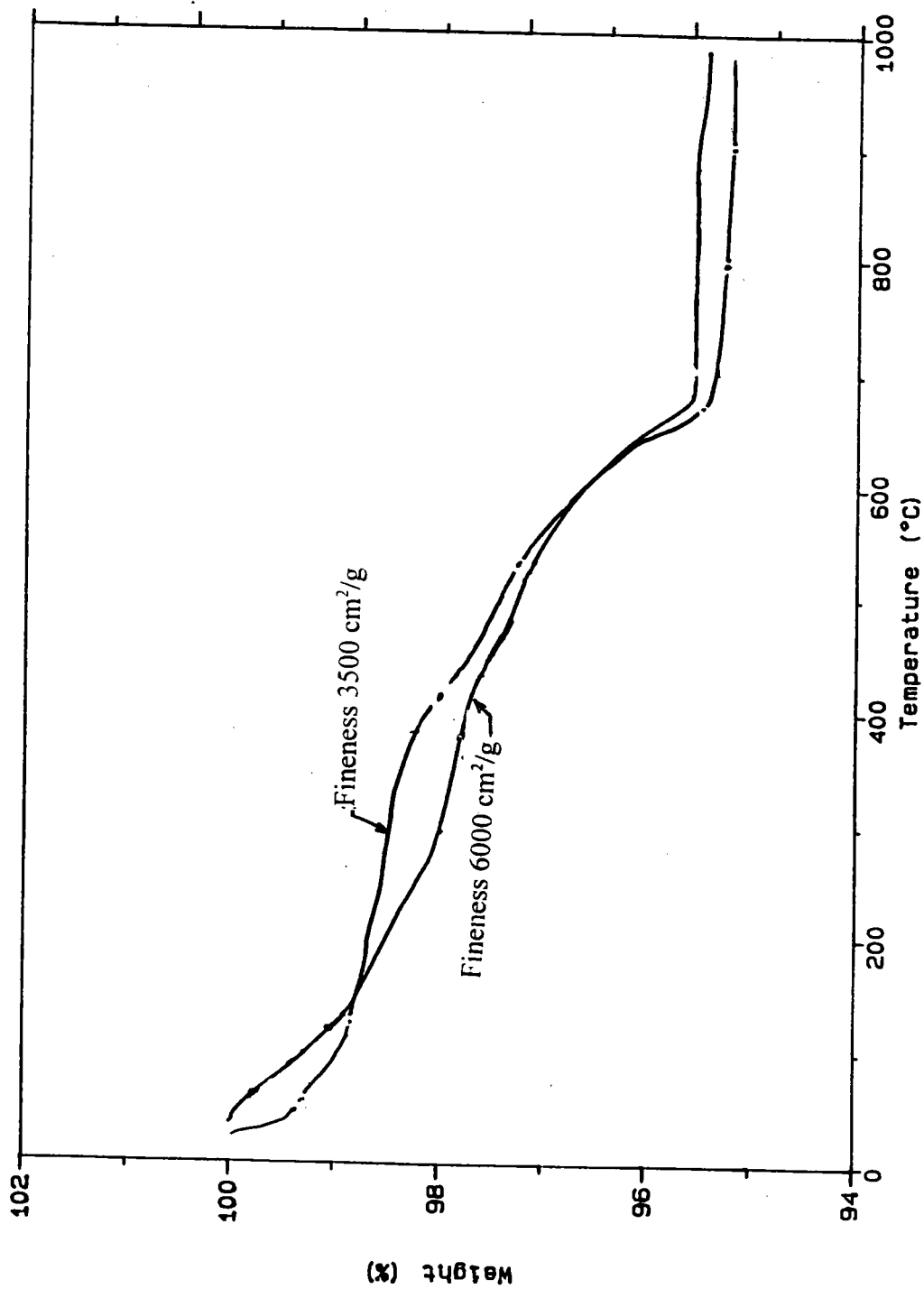


圖49 濕拌C₃S之熱重曲線

表十九 C₃A與C₄AF之TGA測試結果

單位：%

細度 (cm ² /g)	C ₃ S 原料	C ₂ S 原料	C ₃ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₄ AF+10%石膏	C ₄ AF+10%石膏 +10%(CaOH+NaCl)	普通 水泥
3500	0.73	1.34	3.43	18.45	7.50	10.89	7.28	13.59
6000	0.48	1.19	3.23	14.14	6.50	9.17	2.78	——

表二十 濕拌水泥料之熱失重及水化程度

單位：%

材 料	水 灰 比		
	0.24	0.40	0.80
卜特蘭 I 型水泥	10.75(27.0)	12.93(36.76)	
水泥 + 10%NaCl	23.04(60.6)	23.96(64.86)	
水泥 + 20%NaCl	24.28(66.6)	30.35(69.56)	
水泥 + 40%NaCl	27.69(69.2)	34.64(72.94)	
C ₃ S	12.18(31.41)		17.33(40.8)
C ₂ S	3.43(9.44)		3.96(14.80)
高爐石水泥		17.44(41.27)	23.49(25.88)
水泥 + 40%飛 灰		14.49(34.27)	
水泥 + 60%飛 灰		18.13(38.05)	
水泥 + 40%砂 灰		17.00(45.35)	
水泥 + 60%砂 灰		17.47(41.21)	
水泥 + 10%強塑劑		13.03(35.11)	
水泥 + 20%強塑劑		14.35(40.02)	
水泥 + 60%標準砂		8.87(12.33)	
水泥 + 60%海 砂		6.47(15.41)	

圖50為水泥摻加60%之矽灰的熱失重(TGA)和導數熱失重(DTG)曲線，由圖中可發現在100°C，490°C及780°C時均有熱失重現象，前兩者係因C-S-H，CH中之結晶水被燒失，而後者為CO₂被燒失之故。

表20為各種不同水泥料在不同水灰比或摻料受熱達1000°C時的熱失重和水化程度測試結果，由這些數據可發現下列現象：

1. 水泥水化期間摻加NaCl，則其熱失量較之不含NaCl者為高。而與水灰比成正比。在一定之水灰比下，其熱失質量隨NaCl含量增加而遞增。
2. 矽酸三鈣和矽酸二鈣之熱失重及水化程度與水灰比成正比。而矽酸三鈣之水化程度較少，亦即其水化速率較慢。
3. 中聯公司之高爐水泥其熱失重隨水灰比增加而遞增，然而水化程度則降低。
4. 水泥中摻有加台電公司出產之飛灰，其熱失重和水化程度隨摻加量增加而遞增之趨勢。
5. 水泥中摻加矽灰，其熱失重雖隨摻加量增加而有略增之傾向，然而其水化程度反而有點降低之現象。
6. 水泥中摻加強塑劑，則會增加其水化程度，其熱失重較之摻加波索蘭材料（爐石、飛灰或矽灰）為低。
7. 為瞭解混凝土中摻有海砂之熱失重情形，特別使用標準砂和海砂與水泥拌合製作水泥砂漿，以砂和水泥重量比為1：3，而水灰比為0.4之配合比條件所得之結果發現摻加海砂者之水化程度較高，而熱失重較少。

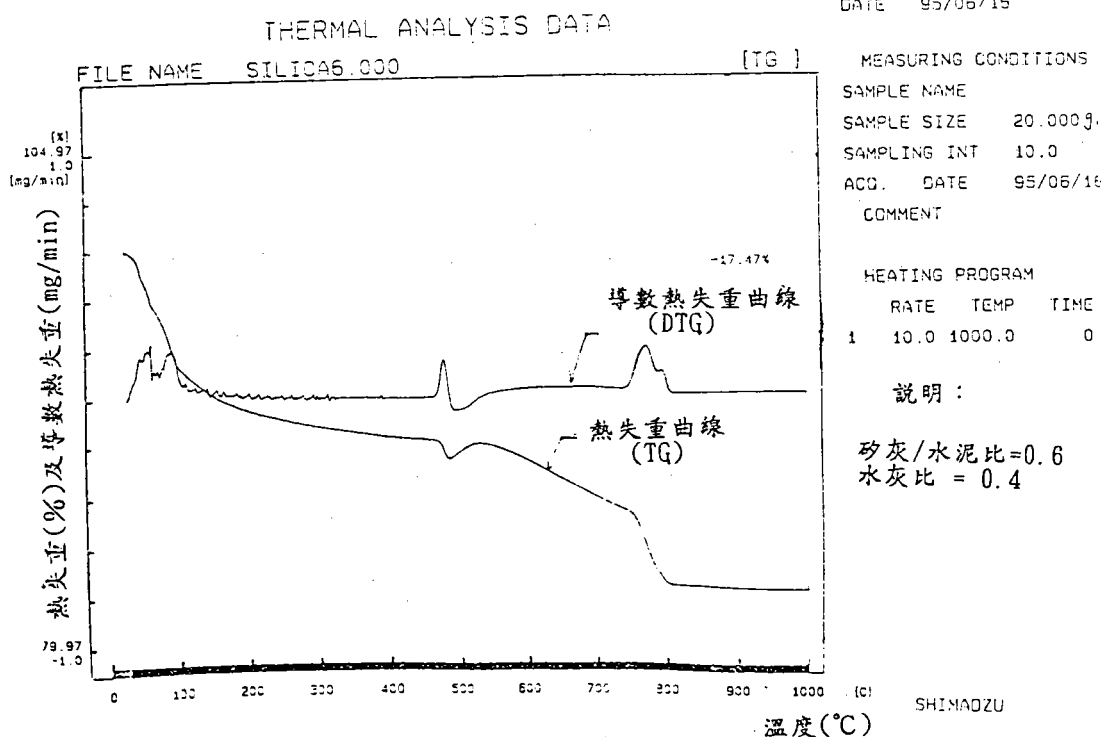


圖50 矽灰水泥之熱失重測試結果範例

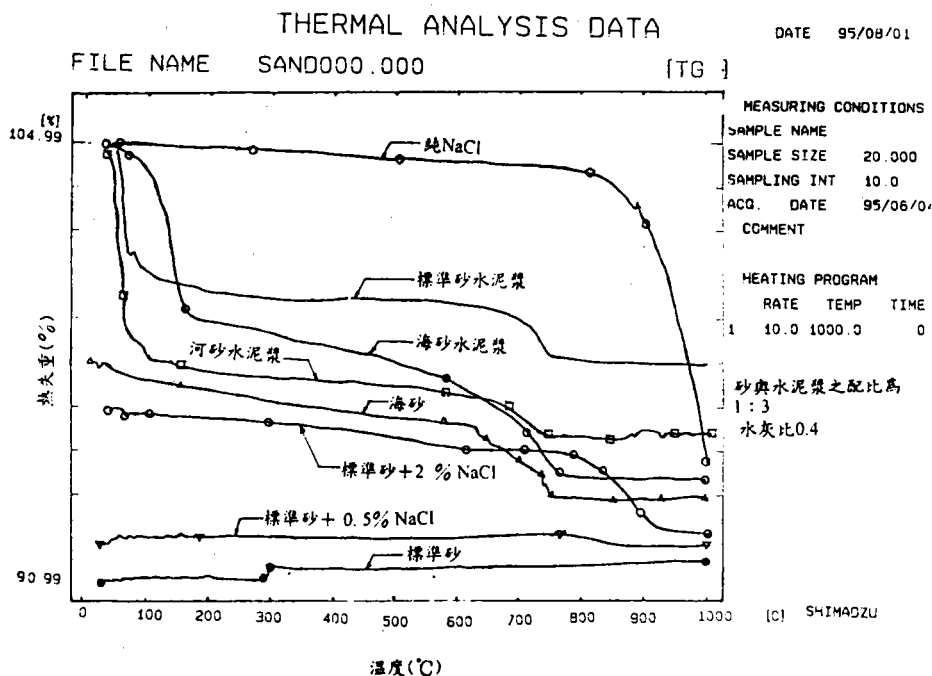


圖51 海砂等材料熱失重測試結果範例

(六) 本研究為比較海砂之熱失重現象，曾進行一些TGA測試，其結果如圖51及表21所示，由表中可發現標準砂對熱之反應還較相當穩定，因此可視為熱惰性材料，可當作示差熱分析之參考物，而標準砂中摻加NaCl，雖然相當微量(0.5%)，但亦可偵測得知其熱失重與純標準砂者不同，而熱失重隨其中所含NaCl量之增加而遞增，而熱失重隨其中所含NaCl量之增加而遞增，而純海砂之情況則介於摻加0.5%及2%NaCl之間，純NaCl在730°C時急速下降，此與其溶點特性有關。

(七) 高分子之TGA測試結果如圖52至圖57所示，由圖中可發現每一種材料之熱失重特性的均很有很明顯的差異，因此可利用TGA以偵測其特性。

表二十一 海砂之熱失重情形

單位：%

材 料	W _{105°C}	W _{580°C}	W _{1007°C}
標準砂	+ 0.07	+ 0.16	+ 0.20
摻加 0.5% NaCl	+ 0.03	- 0.18	- 0.42
摻加 2.0% NaCl	- 0.04	- 0.83	- 2.92
海 砂	- 0.26	- 0.66	- 2.44
純 NaCl	+ 0.04	- 0.05	- 16.77

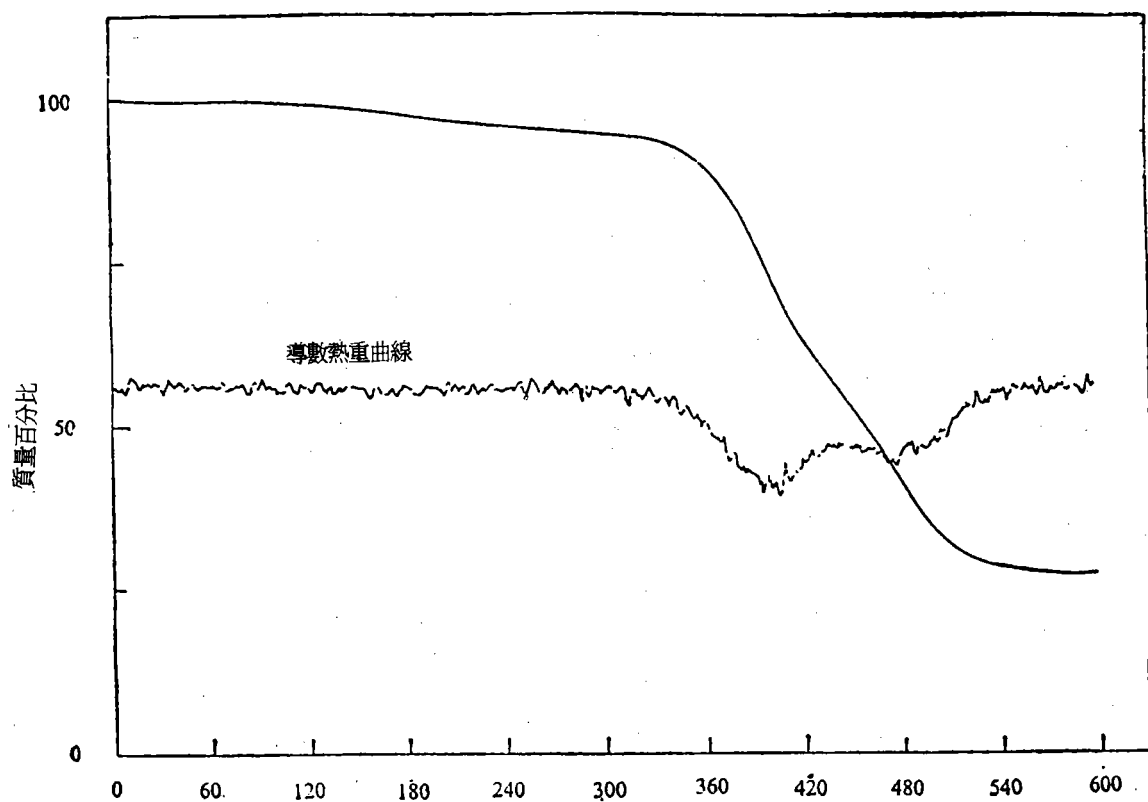


圖52 環氧樹脂之TGA曲線

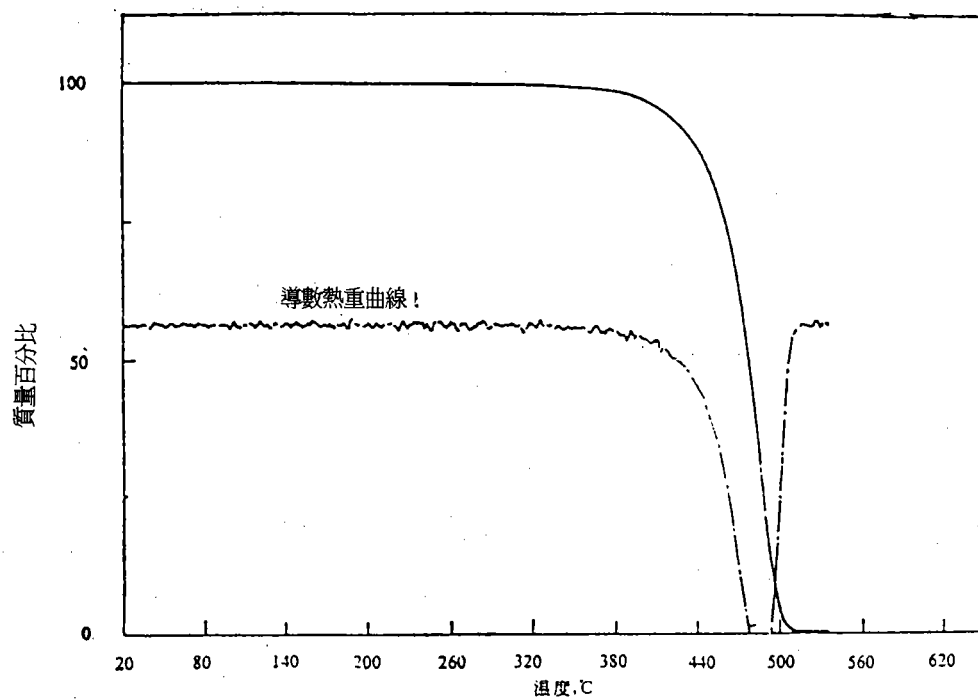


圖53 聚丙烯之TGA曲線

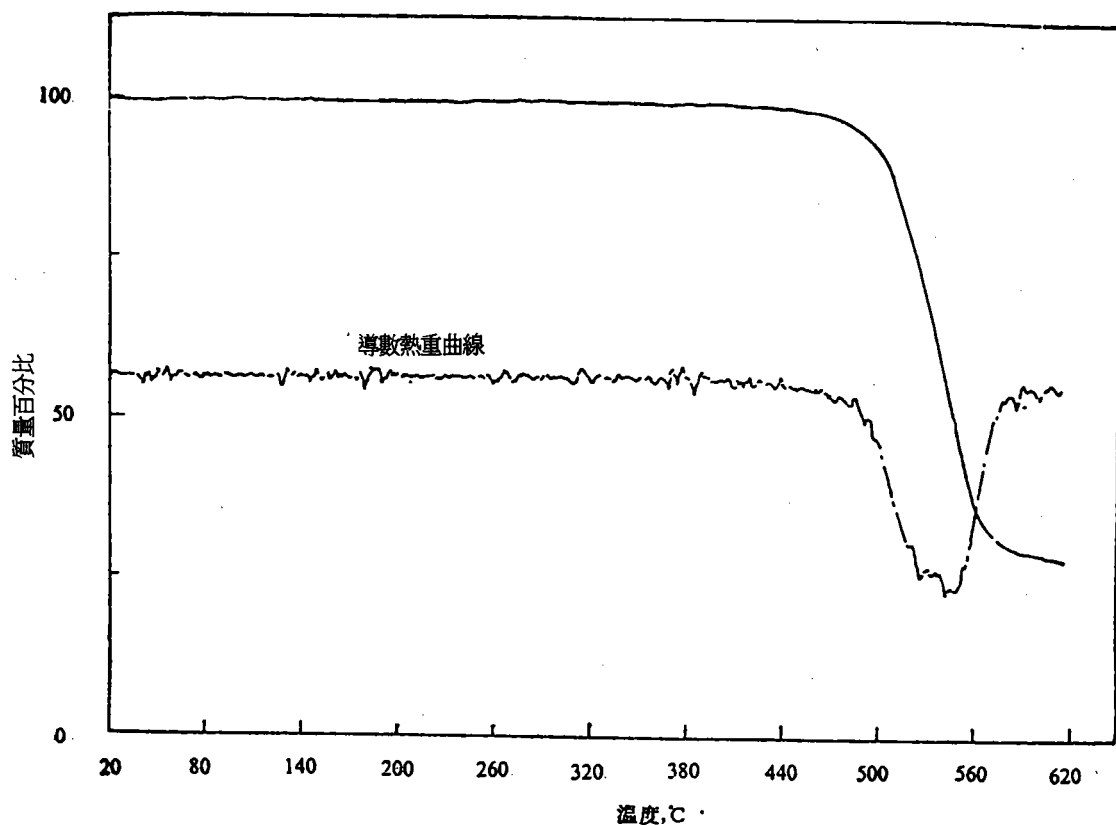


圖54 聚碳酸酯塑膠之TGA曲線

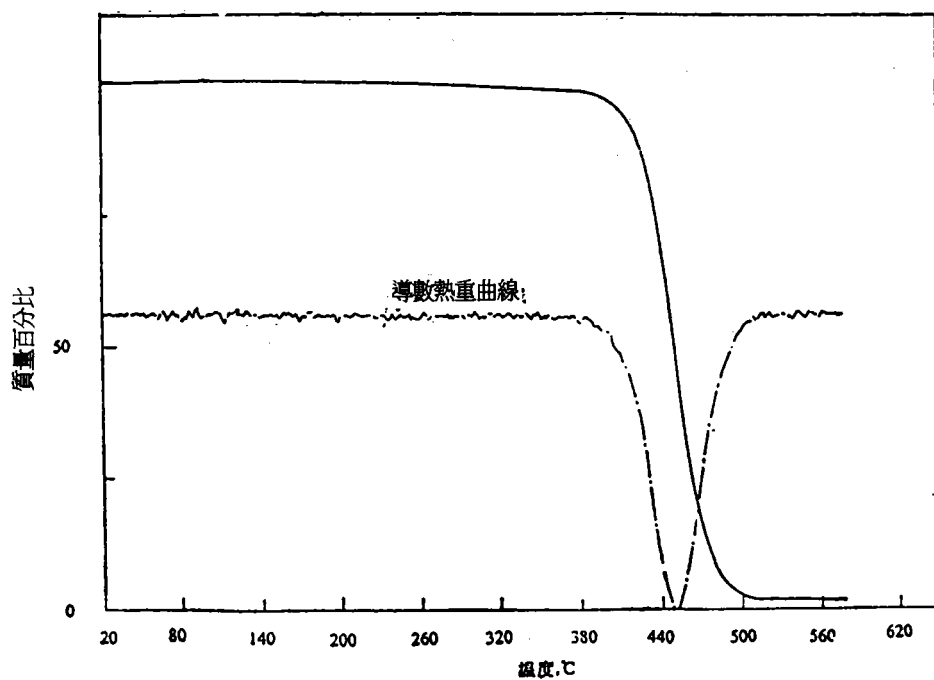


圖55 ABS樹脂之TGA曲線

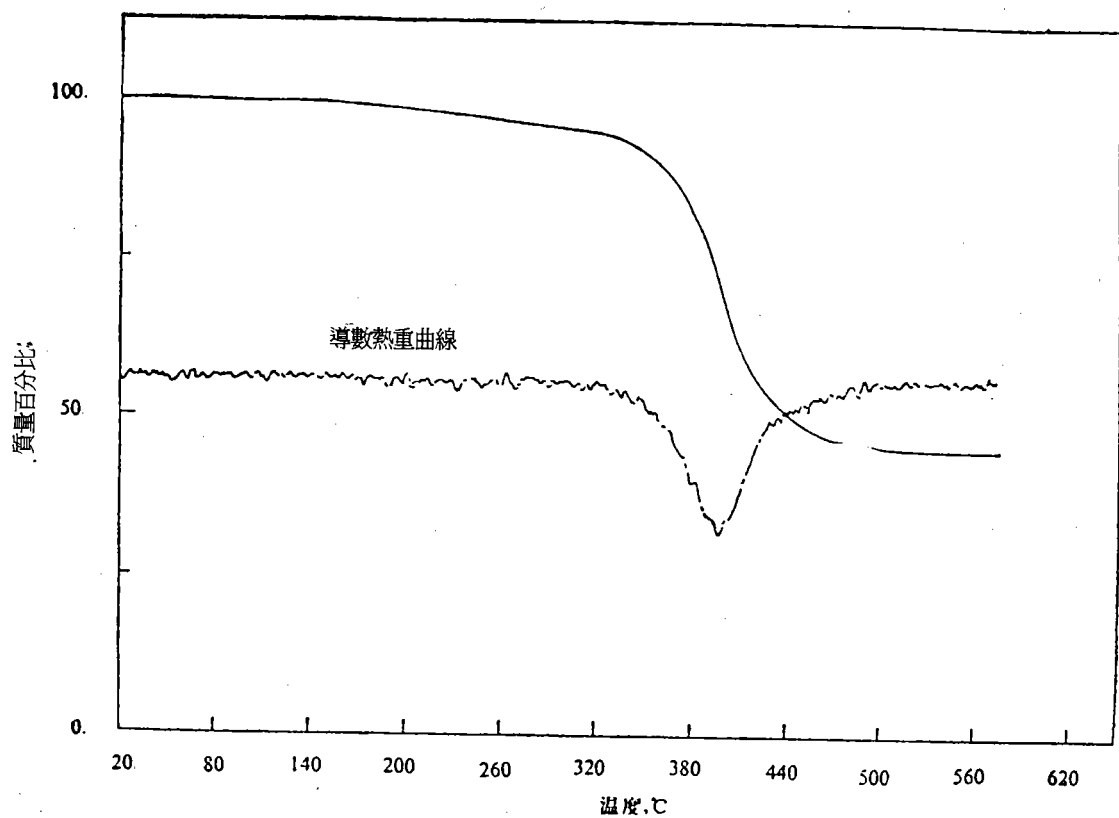


圖56 天然橡膠之TGA曲線

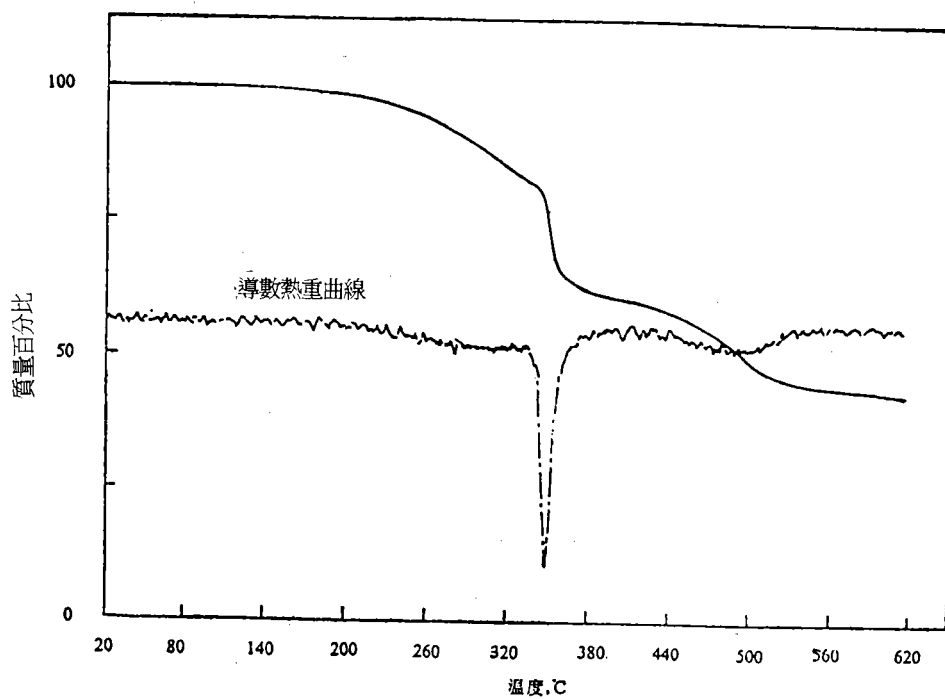


圖57 合成橡膠之TGA曲線

八、熱重量反應動力分析(Kinetic analysis of thermogravimetric analyzer)

選用高鋁水泥10mg在三種升溫速率15、20及25°C/min，加溫至1000°C。得到相關A;△E及n值，並可畫出恆溫下轉化率(X)與反應頻率(1/t)之關係曲線。因此可得到活性能(△E)之數據如表22所示。

由此表可見A₁₂O₃含量80%情況之△E為最低，即反應最早，其次是70%、50%及40%，普通水泥之活性能較高鋁水泥為高，即反應較慢，此現象與高鋁水泥之水化速率快且速凝之特性相符合。

九、熱應力應變分析

本研究測試採用兩種溫度負荷條件，一為初始負荷10公克持續10分鐘，加載速率5g/min加至55公克。而溫度自室溫(25°C)以升溫速率25°C/min加熱至1000°C之情況。而另一種情況是初始負荷採用20公克持續10分鐘，加載速率為5g/min加至55公克，而溫度控制自25°C以升溫速率25°C/min加熱至500°C，試驗結果以第一種情況加熱至1000°C而言，所得數據如表23所示，由測試結果可以發現下列現象：

- 1.剛開始定負荷之時間內，試體尺寸先被拉伸，後有壓縮之現象，而彈性模數則遞增。
- 2.負荷加速時，應力應變改變。
- 3.加載速率停止，以一定負荷加在試體上時，壓縮量增加，導致彈性模數降低。
- 4.升溫至1000°C時，負荷回復至初始負荷，開始降溫，可發現試體有拉伸與壓縮現象，但其量較升溫情況為低。
- 5.並非在最高溫度(1000°C)時，彈性模數為最大值。例如以C₃S為例，可發現如圖58所示。在降溫至991.7°C時達到極大值。
- 6.彈性模數極大值發生於降溫至993°C時，如表23所示。

加熱至500°C之情況可發現普通水泥與高鋁水泥比較如同上述1000°C，而水泥單礦物測試之數據如表23所示。

表二十二 水泥之熱重反應活性能

材料種類	高 鋁 水 泥 (Al_2O_3 含量)				普 通 水 泥
	40°C	50°C	70°C	80°C	
$\Delta E(KJ/mole)$	12.22	10.32	2.63	0.35	15.36

表二十三 水泥體之壓縮量及彈性模數

負荷及加熱條件	變 數	普通水泥	高鋁水泥	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
初始負荷20公克	壓縮量(%)	10.47	12.07	17.67	3.3	8.65	3.59
加熱至1000°C	彈性模數(kg/cm ²)	13.35	12.35	0.25	9.02	13.10	1.61
	在(1000°C時)	(994°C)	(998.7°C)	(57.18)	(16.03)	(18.15)	(77.10)
初始負荷20公克	壓縮量(%)	——	——	4.12	0.78	0.15	3.75
加熱至500°C	彈性模數(kg/cm ²)	——	——	5.45	7.4	4.42	11.54

註：() 降溫至993°C時之數據。

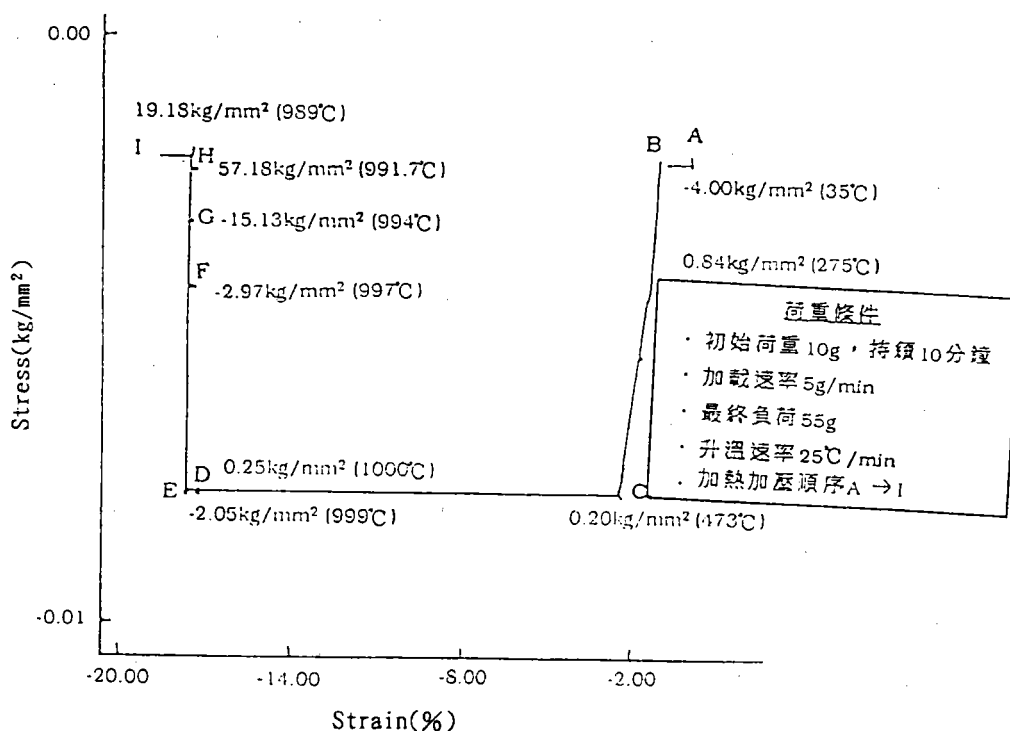


圖58 C_3S 漿體熱應力下之彈性模數與加熱溫度之關係

伍、結論與建議

根據本研究結果可得出下列結論及建議事項：

(一)結論：

- 1.應用熱分析技術，不僅可偵測港工材料在施工中是否摻加有害物，且可應用於檢查使用期間港工材料是否有腐蝕因子侵入，可由其放熱峰頂溫度，熱失重和水化程度等與正常情況比較，一定會有明顯的差異。因此容易及早防範及提出對策。
- 2.由於港工材料之耐久性與其微結構關係性甚大，由熱分析所提供之水化生成物熱行為特性為一評估材料耐久性之實用及簡便之方法。
- 3.材料之比熱值隨著溫度而改變，且與其細度或是否已水化之參數有關，應用需以示差量熱儀(DSC)測定。
- 4.水泥之水化熱變異性將著其化學組成份不同而異，即時同一產品。由於其生產過程差異，亦有很明顯的不同水化熱出現。
- 5.以蒸氣乾拌水泥料測試結果證實其水化熱高且縮短水化時間且抗壓强度高。

(二)建議：

- 1.熱分析所使用之材料量少，操作方便，省時，其技術可提供材料熱行為及生成物形成時熱含量、溫度、質量及體積變化之定性參考，建議今後此方面之技術應該深入研究應用。
- 2.本研究使用四種熱分析儀器，所得結果發現相當一致，實際應用時建議僅需選用兩種配合論釋即可。
- 3.應用本熱分析儀器技術於材料熱行為研究時，建議應配合掃描式電子顯微鏡(SEM)及X光繞射分析儀(XRD)以便偵測材料熱化生成物之微觀形貌和組成成分特性。
- 4.為有效掌握混凝土之熱行為，對於水泥水化熱之測試是必要的工作。
- 5.「蒸氣乾拌混凝土」新工法可能是一種創新的預構工法值得繼續研發。

參考文獻

- 1.H.Lechatellier, Z.Phys. Chem., 1.(1887)396.
- 2.高家武、周福診、劉士昕、過梅麗、杜炅玄編著” 高分子材料熱分析曲線集”，科學出版社，1990，北京· ppI
- 3.袁秀美” 熱分析的工業應用趨勢”，化工技術10卷2期，1991, pp.53-62.
- 4.Shimadzu Co."Stand-Alone Thermal Analysis Instruments", Tokyo,Japan 1991, pp.12-13
- 5.Brown,M.E., "Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Application", ISBN 0412302306, 1988.
- 6.費定國，” 熱分析在化學工業之應用”，化工，第39卷第3期，1992, pp. 64-73.
- 7.陳道達譯” 熱分析”，渤海堂，台北· 1992, pp.427
- 8.Shinadzu Co."Thermal Analysis Instuments 50 Workstation", Tokyo, Tapan 1996, pp.29
- 9.黃華宗” 熱分析實習教材” 民國83年，交通大學材料所。教育部委託案，No. 83-5-H-012, pp 23-50.
- 10.Ramachandran,V.S.,Application of Differential Thermal Analysis in Cement Chemistry, New York, Chemical, 1969.
- 11.Barta, R., Cements, in R. C. Mackenzie, Ed., Differential Thermal Analysis. Vol1.2, London: Academic, 1972. p.207.
- 12.Ben-Dor,L. Thermal methods, in S. N. Ghosh, Ed., Advances in Cement Technology, Oxford,UK, Pergamon, 1983, pp.673-710.
- 13.Mackenzie, R.C., Differential Thermal Analysis,in H.F.W.Taylor,Ed., The Chemistry of Cements, Vol1.2, London, Academic, 1964. p.271.
- 14.Shimadzu Co., "DTA-50 Differential Thermal Analyzer Instruction Manual" Analytic Instrument Division, Kyoto, Tapan, 1989.
- 15.Shimadzu Co., "DSC-50 Differential Thermal Analyzer Instruction Manual" Analytic Instrument Division, Kyoto, Tapan, 1989.
- 16.Shimadzu Co., "TGA-50 Differential Thermal Analyzer Instruction Manual"

- Analytic Instrument Division, Kyoto, Tapan, 1989.
17. Shimadzu Co., "TMA-50 Differential Thermal Analyzer Instruction Manual",
·Analytic Instrument Division, Kyoto, Tapan, 1989.
18. Gray, A.P., in Analytical Calorimetry, R.F.Porter and J.M.Johnson, eds.
Plenum Press, New York. 1968. p.209
19. 神戸博太郎編 “熱分析” 講談社サイエンティフィク，1984，第6版，東京。
20. William Jang "A Review of DSC Kinetic Methods" Chemistry Dept., Drexel University. 1995. pp.10.
21. Shimadzu Co., "Instruction Manual, Specific Heat Capacities Program for Thermal Analysis System TA-50I" Analytic Instruments Division, Kyoto, Japan, 1989.
22. Faure, G. "Principle and Applications of Inorganic Geochemistry", Macmillan Pub. Co. New York, 1991. pp.245-246.
23. Shimadzu Co. "Instruction Manual, Kinetic Analysis (DSC) Program for Thermal Analysis System TA-50I" Analytic Instruments Division, Kyoto, Japan, 1989.
24. Doyle, C.D., J. Appl. Polym. Sci., 5, 285 (1961).
25. Shimadzu Co., "Instruction Manual, Kinetic Analysis (TGA) Program for Thermal Analysis System TA-50I" Analytic Instruments Division, Kyoto, Japan, 1989.
26. Shimadzu Co., "Thermal Analysis TA-50I, TMA Analysis Program Instruction Manual", Analytic Instruments Division, Kyoto, Japan, 1989.
27. Oswald, H.R., "Factors Influencing Thermoanalytical Curves", Journal of Thermal Analysis, Vol.12 (1977) pp.147-168.
28. 李嘉華 “熱分析儀應用於排煙脫硫系統石灰石及吸收產物鑑定之研究” 台灣電力公司83年度研究報告，1993，pp.18。
29. 林銅柱，彭耀南，黃兆龍，” 蒸氣催化水泥料之水化機理及物理性質之研究”，國科會研究報告，計畫編號NSC 81-0410-E009-17，民國82年6月
30. J. Bhatti, in: "Application of Thermal Analysis to Problems in Cement Chemistry", Chapter 6 in Treatise on Analytical Chemistry, Part 1, Vol. 13,

- Second edition: Thermal Methods, ed.D. Windfordner, John wiley & Sons. Inc., New York,(1993) pp.355-396.
- 31.H.F.W.Taylor,in : Cement Chemistry, Academic Press,London, 1990. pp.129 & 200.
 - 32.R.A.Brown and B. Cassel, "High Alumina Cements Background and Application of Thermal Analysis", (1977) pp.1-8.
 - 33.V.S.Ramachandran, R.F.Feldman and J.J.Beaudoin, in: Concrete Science, Heyden & Son Ltd., London, 1981. pp.128.
 - 34.黃長澤 “熱分析技術之介紹：DSC之應用” 塗料與塗裝技術26期，1992，pp48-56。
 - 35.建築材料科學研究院，”水泥物理檢驗”，第三版，中國建築工業出版社，1985,pp.264-289
 - 36.ASTM,"1991 Annual Book of ASTM Standards,Section 4, Construction Vol. 04/01, C-186-86 Standard Test Methods for Heat of Hydration of Hydraulic Cement",The American Society for Testing and Materials, 1991,pp.142-146.
 - 37.經濟部中央標準局，”預拌混凝土相關國家標準彙編CNS-2248，水硬性水泥水合熱試驗法”，民國78年，pp.173-180.
 - 38.Schutter,G.D. and Taerwe,L. "Specific Heat and Thermal Diffusivity of Hardening Concrete",Magazine of Concrete Research,1995.47,No.172, pp. 203-208.
 - 39.吳朗，”溫度感測器理論與應用”，全華科技圖書公司，民國79年，pp. 139-186.
 - 40.Kuo,C.K.,Lin,Z.X., and Yan,D.S., "High Temperature Phase Equilibria and Phase Diagrams", Pergamon Press,1990,pp.64-105.
 - 41.黃啓祥，林江財，”氧化鋁”陶瓷技術手冊（下）”，江建民主編，中華民國產業科技發展協進會，中華民國粉末冶金協會出版，1994,693-695.
 - 42.Tardy, Y.,and R.M.Garrels,"A Method of Estimating the Gibbs Energies of Formation of Layer Silicates",Geochim, Cosmchim, Acta,38,1974,pp.1101-1116.
 - 43.近藤連一，大沢榮也，”無機材料關係熱力學データ”ゼラミックス 14 1979,No.8,p.748-756

- 44.龔人俠，”水泥化學概論”，台灣區水泥工業同業公會，民國66年，pp.65.
- 45.叶大攸，”實用無機物熱力學數據手冊”，冶金出版社，1981.
- 46.陳佩文等編，”矽酸鹽物理化學”，東南大學出版社，1991,pp.323-327
- 47.Djuric, M.et al., "Computerized Thermodynamic Analysis of Reactions during Sintering of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System", Cement and Concrete Research, Vol. 22, 1992, pp.139-148
- 48.Babushkin, V.I., Matveyev, G.M., Mchedlov-Petrosyan, O.P., (Ed.in Chief O.P. Mchedlov-Petrosyan). Thermodynamics of Silicates. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1985.
- 49.191·吳朗，唐敏注，”陶瓷材料的物理和化學特性及其檢測”，陶瓷技術手冊（上），江建民主編，中華民國產業科技發展協進會，中華民國粉末冶金協會出版，1991,pp.258-260.
- 50.B.El-Jazairi and J.M.Illston "A Simultaneous Semi-Isothermal Method of Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry and its Application" Cement and Concrete Research Vol.7, 1977, pp.247-258.
- 51.B.El-Jazairi and J.M.Illston: The Hydration of Cement Paste Using the Semi-Isothermal Method of Derivative Thermogravimetry" Cement and Concrete Research Vol.10, 1980, pp.361-336.

材料之熱分析技術之探討

編輯者：林維明

發行人：張金機

發行所：台灣省政府交通處港灣技術研究所

打字排版：港灣技術研究所港工材料組

台中縣梧棲鎮臨海路83號

04-6564418

承印者：建州企業有限公司

電話：04-6270966

中華民國八十五年出版，印製190本，非賣品