

## 第四章 實驗流程

### 4-1 實驗材料

本文所使用的實驗材料分別簡述如下：

#### 1. 酚醛樹脂：

本文實驗所用的酚醛樹脂為 PF650 Resol Type，由長春人樹脂廠股份有限公司所提供，黏度:150 cps/25 °C，固形份 62 %。其放熱溫度約 160~200 °C 之間，而在 343 °C 時其熱重損失約為 5 %，能在質子交換燃料電池使用溫度下，不會有裂解情形發生[50]。

#### 2. 聚氧乙稀 (poly (ethylene oxide)):

由 Union Carbide Co.USA 提供，平均分子量 200.000，做為樹脂改質劑，以增強樹脂的機械性質，以及提升熱分解溫度。

#### 3. 偶合劑 (tetra-isopropyl titanate, TPT):

平均分子量 284，密度 0.98 g/cm<sup>3</sup>，做為其介面的改質劑，以增強樹脂和補強材之間的附著力，提升複合材料的機械性質。

#### 4. 石墨粉末 (Graphite powder)

本文實驗所使用的石墨粉末為台灣偉昌碳素公司所提供，其粉徑分佈 50 ~1000 μm，其固定碳成份約 99.79 %，在本實驗中石墨粉末為增加複合材料的導電性，加入大量的石墨粉末，使其在複合材料中形成導電通路，以使複合材料能有效降低電阻。

#### 5. 碳纖維 (Carbon fiber)

本文實驗所使用的碳纖維為台灣含弘實業股份有限公司所代理，由 Grafil Inc.U.S.A 所製造，其長度約為 3 mm。碳纖維在本實驗中主要

是增強其機械強度，以克服加入大量石墨粉時所造成機械性質減弱的問題。

#### 6. 奈米氧化金屬粉末

在本實驗所使用的奈米氧化金屬粉末由東成昌公司提供：

- (1) 奈米氧化鎳 (Nano-NiO) :粒徑:100 nm 表面積:6 m<sup>2</sup>/g 密度:6.67 g/cm<sup>3</sup> 顏色:綠色 形狀:球形。
- (2) 奈米氧化鋅 (Nano-ZnO):粒徑:30 nm 表面積:50 m<sup>2</sup>/g 密度:5.5 g/cm<sup>3</sup> 顏色:白色 形狀:球形。
- (3) 奈米氧化鈷 (Nano-CoO):粒徑:80 nm 表面積:8 m<sup>2</sup>/g 密度: 6.45 g/cm<sup>3</sup> 顏色:灰色 形狀:球形。
- (4) 奈米氧化銦/錫粉末 (ITO):粒徑 < 100 nm 表面積:20 m<sup>2</sup>/g 密度: 7.16 g/cm<sup>3</sup> 顏色:淡黃色

利用奈米氧化金屬粉末可以有效提升樹脂導電性的特性，和奈米粉末可以加強高分子樹脂機械的性質來克服因為加入過量的石墨粉而造成機械性質減弱的問題。

## 4-2 實驗設備及儀器

本研究所使用的設備及儀器如下：

### 1. BMC 捏合機

本研究捏合樹脂系統和補強材料材主要是由宏亦公司所生產的捏合機，如圖 4-1 所示，主要利用其捏合葉片來捏合材料，其有正、反轉可控制，以充份捏合材料，在使用和取出料時必須配合其取料平板使用。最大捏合容量為 10 公升，清華大學化學工程學系複合材料實驗室所有。

### 2. 熱壓成型機

本研究試片製作，使用由東毓油壓製造型號 TYC-8-2-PC 熱壓機如圖 4-2 所示，本校化工系複合材料實驗室所有。此機器包括熱壓機台、冷壓機台、電氣控制箱及冰水機等，熱、冷壓機台的壓合操作有手動及自動操作二種。本研究以熱壓為主，熱壓機工作溫度最高 250 度，最大熱壓壓力 5700psi，在實驗中先將模具固定置於熱壓機上，使用前必須先預熱 30 分鐘，使熱壓模能均勻加溫，使用後必須使用銅棒清理模具。

### 3. 鑽石切割機

本研究所使用的鑽石切割機為 PSGS-2500H 型之鑽石切割機如圖 4-3 所示將，在切割過程中，必須將水噴在鑽石刀片之刀口上，以防止刀片過熱，因此隨時要注意水箱中的水是否足夠，而進刀的速度越慢，切出試片品質越佳。完成實驗後，破壞之試片在以 SEM 觀察前，必須先以 ISOMET 低速型鑽石切割機將試片破壞面切下，且需注意在使用前必須先檢查潤滑油是否足夠。儀器為清華大學化學工程學系複合材料實驗室所有。

### 4. Istron 4488 萬能材料試驗機

本研究使用萬能材料試驗機機型為 Istron 4488 如圖 4-4 所示，為清華大學材料科學學系機械性質實驗室所有，其操作方式有電腦軟體控制和面板操作控制二種，本試驗機可進行拉伸、壓縮、彎曲等實驗，試驗配合軟體使用時可控制其實驗參數直接進行計算數值，其荷重元為 50 KN。

### 5. 微拉伸試驗機


型號為 Instron-8848 如圖 4-5 所示，微拉伸試驗機用於微小材料試片拉伸測試，考慮到不同材料試片性質及測試條件影響，微拉伸試驗機可做垂直和水平配置來進行試驗。由 Fasktrack 8800 控制器、

Merlin 測試軟體和 Instron-8848 微拉伸試驗機所構成的測試系統，除了可以做一般的軸向拉伸測試(tensile test)、壓縮測試(compression test)、以及疲勞測試(fatigue test)外，配合其他不同夾具可做彎曲測試(bending test)；以下為此系統的主要架構和性能描述：

主要架構：

- (1)可調角度負載架 (load frame)
- (2)制動器 (actuator)
- (3)荷重元 (load cell)
- (4)夾具 (grip/fixture)
- (5) Fasktrack 8800 控制器 (controller)
- (6)電腦 (computer)

工作效能：

- (1)位移控制/量測精確度/解析度
  - (a)行程控制：軸向行程  $\pm 110\text{ mm}$
  - (b)量測精確度： $\pm 0.1\%$  之設定速度
  - (c)位移控制解析度： $\pm 0.05\text{ }\mu\text{m}$
- (2)負載控制/量測精準度/解析度
  - (a)負載範圍： $\pm 1\text{ Kg}$ 、 $\pm 100\text{ Kg}$
  - (b)1Kg 荷重元—精準度： $0.05\text{ g}$  解析度： $0.004\text{ g}$   
100Kg 荷重元—精準度： $5\text{ g}$  解析度： $0.4\text{ g}$

## 6. 擺錘式衝擊試驗機 (Impact Testing Machine)

本研究使用的擺錘式耐衝擊試驗機為 Testing Machine Inc., U.S.A. 所製造提供如圖 4-6 所示，其為 Izod type，其有四種不同等級擺錘重量，可以依實驗需求更換其擺錘，實驗儀器為清華大學化學工程複合材料實驗室所有。

#### 7.四點探針(5601Y SHEET RESISTIVITY METER)

本實驗所使用四點探針為七泰電子公司所提供如圖 4-7 所示，其工作溫度 0~50 度，其測量範圍  $0.01\text{m}\Omega\sim 33\text{M}\Omega$ ，取樣速度每秒十次，其可量測一般電阻以及平面電阻，可自動變化檔位以及手動變化檔位，並有九個等級的手動檔位切換的功能。其使用方式直接將測試試片置於平枱上，下壓測試探針後，直接從面板上讀取電阻值。本儀器置於工程一館材料機械性質實驗室。

#### 8. 氦氣測漏儀

本機器由日本 ULVAC 株式會社所製造，最大真空度為  $10^{-13}\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ ，如圖 4-8 所示，本實驗所用 O-ring 直徑為 60 mm，其使用原理為先將試片置於機械平台上，抽真空並紀錄真空度，再於上表面噴入氦氣觀測真空度並紀錄之，比較噴入氦氣前後即可求得其氣體滲漏率。

#### 9. 恆電位儀

Solartron 1287A Solartron analytical Ltd,Bershire

UK 化工系複合材料實驗室

#### 10. 恆溫恆濕機

本機器之機型為 TTH-AIT，溫度控制範圍在  $0\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，溼度控制範圍在  $\text{RH } 20\% \sim \text{RH } 98\%$ 。本機器包括四部分：加熱系統（電熱器）、冷卻系統（壓縮機）、機械系統、以及控制系統。可依其需要單獨控制溫度與單獨控制溼度，或者是溫度及溼度同時控制。由乾、溼球溫度感測器分別量測溫度後，經控制程式運算出烘箱中溫度及溼度，在實驗中利用乾、濕球的溫度差異來控制溫度與溼度，本機器之操作溫度範圍為  $5\sim 95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；溼度範圍為  $0\sim 100\%$ ，如圖 4-9 所示。

#### 11. 熱循環試驗機



其功能與恆溫恆濕機功能雷同，但其可把所需要的多種溫度條件設為一個週次 (cycle)，並重複進行同一週次的溫度條件。其溫度範圍為-70~180 °C、溼度範圍為 10~98 %，如圖 4-10 所示。

## 12. 場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM)

場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM)如圖 4-11，可用來檢測固體試片，不過對於不導電材料如複合材料的檢測，在使用前得先行鍍金，使其能夠均勻導電，之後再將欲檢測之部份放至檢測箱內，抽真空後進行觀察及拍攝，以瞭解複合材料破壞面的情況

## 4-3 實驗流程與試片製備

本研究流程如圖 4-12 所示

1. 塊狀模造採用的 BMC 配方如表 4-1。先將樹脂、偶合劑、改質劑和奈米金屬粉末倒入燒杯中持續攪拌 30 min，使成為均勻溶液。
2. 將上述溶液及導電石墨粉倒入 BMC 捏合機中，利用正、反轉使其充分混合約 5 min。
3. 再加入短碳纖維 2 wt%，利用正、反轉充分混合約三十分鐘後，取出團料收集，先置於冷藏庫中暫時存放。
4. 熱壓前取出團料:在以小模具 ( $10 \times 10 \text{ cm}^2$ ) 熱壓時，以團重 80 g 為取出標準。在以大模具 ( $20 \times 20 \text{ cm}^2$ ) 熱壓時，以團重 300 g 為取出標準。
5. 以上模 170 °C、下模 175 °C 為預熱標準，當溫度達到時，均勻平鋪材料於模具中，不施壓力預熱 300 sec，再以壓力 3000 psi、1200 sec 熱壓試片後取出。其取出試片如圖 4-13。
6. 再依據各個實驗的規範，利用鑽石切割機將取出的試片裁切，以符合各規範尺寸。

## 4-4 實驗方法

### 一. 機械性質測試

#### 1. 彎曲強度測試

本測試依照 ASTM D790 進行，先將試片裁切成尺寸:長 100 mm/寬 12 mm/厚 3 mm，如圖 4-14，其測試條件為跨距 60 mm，夾頭速度為 2 mm/min，利用萬能材料試驗機測試其最大彎曲強度。

每組數據測試五片試片，取其三組數值求平均。

$$\text{彎曲強度} = 3PL^3/2bd^2$$

P=最大負荷量 L=支持點間的距離 b=試片寬度 d=試片厚度

#### 2. 艾氏缺口擺錘式耐衝擊測試

本測試依照 ASTM D256 進行，先將試片尺寸:長 63.5 mm/寬 12.7 mm/厚 3 mm，如圖 4-15，測試擺錘重量為 2 磅，在進行實驗前必須先依照以下方法，求取校正值。

- (1) 指針歸零，底座不放置試片，釋放擺錘擺盪，並記錄此時指針所指示之能量值，定為 factor A。
- (2) 指針不歸零，再次釋放擺錘，並記錄此時指針所指示之能量值，定為 factor B。

#### (3) 製作校正圖如圖 4-16

校正圖之橫座標為對應指針盤上不同角度之能量。圖上點 A 其橫座標為橫座標之 factor A 值，縱座標為左側縱座標之 factor A 值，再將以 1/2 factor B 為點 B 之縱座標，紀錄於右側縱座標，連接 A、B 兩點。讀取撞擊試片後之指針所指示之能量值，標示於上表之橫座標，往上延伸和 AB 線段相交，由左側縱座標讀取能量校正值。

在測試機上所讀取之能量值減去校正值後為實際衝擊能量。每組

數據，測試五組試片，取其中三組求其平均。

### 3. 靜態拉伸試驗

參考 ASTM D638，其試片尺寸如圖 4-17 所示，利用 Instron-8848 型微拉伸試驗機進行試驗時，所採取的控制模式為行程控制，夾頭拉伸速率為 0.001 mm/s，應變率為  $2 \times 10^{-5}$  /s，求得材料的靜態強度。每組數據，測試五組試片，取其中三組求其平均。

## 二. 物理性質測試

### 4. 體積電阻值之測試

四點探針電阻儀所利用的原理為施加電壓和電流在待測物品表面上，在另一端測量出其通過待測物之電壓值和電流值，利用歐姆定律(式 4-1)可得知待測物之體積電阻值  $\rho$ 。

$$\rho = V/I \times W \quad (4-1)$$

其中  $\rho$  為體積電阻， $V$  為通過試片之電壓值， $I$  為通過試片之電流， $W$  為試片之厚度。如圖 4-18 所示。

但因探針距離、待測形狀和待測厚度不盡相同，必須加入下列修正項。

$F(W/S)$ ：待測物厚度修正值，可查表 4-1 求得

$$S = (S_1 + S_2 + S_3)/3 \quad (4-2)$$

$S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$  為四點探針間距如圖 4-19 所示。

$F$ ：為待測物形狀修正因素，可查表 4-2 求得。

將待測物厚度修正值（ $F(W/S)$ ）及待測物形狀修正因素（ $F$ ）經過簡化後可得校正因素  $CF$ ，可查圖 4-20 求得。

使用四點探針測量體積電阻時之校正因表則真正待測體積電阻值為式 4-4

$$\rho = V/I \times W \times CF \quad (4-4)$$

### 5. 腐蝕電位量測



本測試依照ASTM G5-94 進行。先準備1公升1N硫酸溶液取用90毫升，再放置鍍白金的auxiliary 電極、參考電極等置於溶液中。

利用240-粗SiC 紙濕式磨光再用600-粗SiC 拋光直到工作電極表面非常光滑，將之洗淨並乾燥，來準備工作電極表面面積為2~2.5 cm<sup>2</sup>，準確至1 mm<sup>2</sup>。去除試片上的雜質再用去離子水洗淨，將試片固定使其工作表面置於測試溶液中，進行電位掃描。

- 1 試片浸入溶液1小時後，開始掃描電位，
- 2 靜電位方法，使用靜電位電位變化速率為10 mV/min，記錄每5 min 後電流直到電位到腐蝕電位為1.6 V。
- 3 在靜電位的方法，使用掃描速率為0.6 V/h(±5 %)記錄電流與電位改變。

#### 6.比重測試

本測試根據ASTM D792

- (1) 測量試片在空氣中的重量準確至0.1 mg，並紀錄此重量為A。
- (2) 把試片完全浸入21~25 °C之水中，容器不得與試片接觸，移除附於試片上之氣泡，測量試片在水中之重量並記錄此重量為B。
- (3) 利用式 4-4求得材料比重。

$$\text{Specific Gravity} = A/(A-B) \quad (4-4)$$

#### 7.空孔率測試

本測試根據ASTM C20

- (1) 將試片置於110 °C之烘箱中24小時後取出量其乾燥重量D。
- (2) 置於100 °C沸水中2小時期間試片需浸潤在水面下，且不得和加熱器直接接觸。
- (3) 於水中自然冷卻12小時，量取懸浮重量(Suspended Weight) S，取出試片擦乾，量取飽和重量(Saturated Weight) W。

(4)利用式 4-5至4-7計算出空孔率P

$$V \text{ cm}^3 = W - S \quad (4-5)$$

$$\text{Volume of open pores (cm}^3\text{)} = W - D \quad (4-6)$$

$$P \% = ((W - D) / V) \times 100 \quad (4-7)$$

## 8. 氣體滲透測試

將一平板狀的試片放於平面式的氣體滲透儀的樣品間之內，可測得此時的氣體流通量大小、並紀錄之，在其測試試片上噴入氦氣後，再讀取儀器氣體流通量，如圖4-21所示。由於氦氣較活潑，故當試片有漏氣現象時，氦氣易滲透試片，氣體流通量會量測到一改變值。故由噴入氦氣前後的氣體流通量改變值之變化，即可判斷此試片氣體滲透，本測試為工業檢測是否漏氣之方法。

## 9. 防火難燃測試

### A. 垂直燃燒試驗 (U.L.)

本測試依照ASTM D-3801 進行垂直燃燒試驗，來測試不同試片的難燃程度。共分為94V-0、94V-1、94V-2，流程如下：

(1) 垂直夾住試片上端6 mm 處，試片底端鋪一層棉花(50 mm X 50 mm)，厚約6 mm，距離試片300 mm 高。

(2) 調整甲流量為150 ml/min，壓力小於10 mm 水柱。

(3) 點燃並調整燃燒器火焰為藍色，20±1 mm

(4) 移動燃燒器，使火焰接觸試片中央底端，燃燒器頂端距離試片底端約10 mm。如果試片會熔融滴落則需要傾斜燃燒器45°

### B. 極限氧指數 (L.O.I.)

先將試片在空氣中燃燒，如果試片迅速燃燒，可選擇指數22 以下之氮、氧氣混合比例之濃度。如果試片燃燒困難或短暫燃燒，可選擇指數22~27 之氮、氧氣混合比例之濃度。如果試片在空氣中不燃燒則設定指數為28 以上之氮、氧氣混合比例之濃度。測試硬化後試片

持續燃燒所需的最低氧氣濃度，以極限氧指數（Limit Oxygen Index,L.O.I）表示。依據ASTM D-2863 之規範，燃燒至少需要3 min 或 50 mm，極限氧指數計算式如下：

$$L.O.I = ((O_2) / ((O_2) + (N_2))) \times 100 \quad (4-8)$$

（O<sub>2</sub>）和（N<sub>2</sub>）分別為氧氣和氮氣的體積流速（ml/s）

### 三. 環境效應測試

1. 模擬雙極板在實際操作環境下，RH85 % 和溫度 85 °C 下，並且在時效因素下，探討複合材料雙極板在實際操作環境下受溼度的影響，及其彎曲強度的改變。每組數據，測試五組試片，取其中三組求其平均。

#### 2. 熱循環測試分析

把試片先放入熱循環機，熱循環溫度範圍為-40~125 °C，模擬燃料電池溫度使用範圍，設定 1.5 個小時 1 個週次，熱循環溫度和時間關係如圖 4-22 所示，在 500 週次時，拿出試片，做靜態強度分析，藉此瞭解材料受到極低溫和高溫時的反覆週次下，材料所能忍受的能力。每組數據，測試五組試片，取其中三組求其平均。