

第四章 實驗內容及程序

4-1 實驗材料與試劑

- 1.預浸材Graphite /epoxy、 end-tape夾持板。
- 2.奈米碳管：多壁奈米碳管，深圳納米國際有限公司製造，東成昌股份有限公司代理。奈米碳管產品說明如下：
 - (1)主要直徑：10-30nm
 - (2)長：5-15 μ m
 - (3)純度： $\geq 95\%$
 - (4)比表面積：40–300m²/g
 - (5)非結晶形的碳： $\leq 3\%$
- 3.高分子材料：resol 型 PF-650 酚醛樹脂，熱固性材料。
- 4.離型劑：中溫專用噴霧式 C-2 離型劑、至鴻股份有限公司。
- 5.接著劑：CN 接著劑、成分為合成樹脂、使用溫度範圍-30 至 120 、東京測器研究所製造。
- 6.清洗滌劑：丙酮,上原化學工業有限公司。
- 7.界面活性劑：Triton X-100，屬於液體狀，成分組成為 $\leq 3\%$ polyethylene Glycol、 $\geq 97\%$ octylphenoxy polyethoxy-ethanol
化學組成為一端為親油性，另一端為親水性；此活化劑目的在使 CNT 能夠與酚醛樹脂鍵結更好、更完全。

4-2 實驗儀器及設備

本文所使用的儀器包括 Instron-8848 微拉伸試驗機、Instron-1322 型萬能試驗機、熱壓機、鑽石切割機、噴砂機、真空烘箱、加熱攪拌器等，茲分別介紹如下：

4-2.1 加工設備

1. 熱壓機(如圖 4-1)

此油壓式壓力機，包含熱模機台、冷模機台、冰水機及電氣控制箱。其中電氣控制箱可控制壓力及溫度範圍為：壓力範圍 500~3000psi，最高控制溫度可至400℃。並有手動及自動操作兩種模式，自動操作需將所需加熱溫度、低壓時間及高壓時間等參數分別輸入電氣控制箱的可程式控制器內，一般為了可隨時更改設定，通常以手動操作為主；由台灣佳釐工業股份有限公司製造，國立清華大學材料中心奈米複材實驗室財產。

2. 鑽石切割機

當 Gr/epoxy 積層板和 CNT/phenolic resin 熱壓完成後，須以鑽石切割機裁切成所需之大小，使用中需注意冷卻水須噴在鑽石刀片之刀口上，以防止刀片過熱，同時切割時的刀片進給速度也會影響試片的裁切品質，進刀速度較慢為佳，國立清華大學材料中心奈米複材實驗室財產。

3. 噴砂機

將欲與試片黏合的 end-tape 夾持板作表面處理，利用氣壓將細砂高速且均勻的噴附在夾持板表面，使其與試片黏合時達到最佳的效果，避免有脫膠的情形產生，其後將製作完成的試片，在 end-tape 表面以砂紙沿 $\pm 45^\circ$ 的方向研磨，增加其表面粗糙度，使試片在夾持測

試時不至於滑脫。

4.加熱攪拌器

使用的型號為 PC-420，盤面材質為陶瓷耐腐蝕，其攪拌原理乃利用盤座底部磁極連續變化，而使得在燒杯內的小磁石產生旋轉，已達到攪拌效果。本機功能主要是把奈米碳管分散在分子內使其攪拌更均勻；其溫度範圍 40~550℃，攪拌速度 60~1200rpm。

5.真空烘箱(如圖 4-2)

把奈米碳管加入分子後的混合物，需要先經過抽溶劑的步驟，此步驟能把混合物中的過多的水分及溶劑抽出，使混合物的黏稠性更好，利於熱壓時的有較少氣泡產生，減低試片的缺陷產生。真空烘箱大致分為 2 部份，第一部份為真空腔體，內部屬於密閉式的空間，且耐熱、耐腐蝕，操控溫度範圍室溫~250℃，PID 自動溫度控制器，真空度為 1 TORR；第二部份為真空幫浦，作用是把腔體內的氣體抽出，以達到真空效果，需注意的事為要防止有逆衝的現象。

4-2.2 測試儀器

1.Instron-8848 微拉伸試驗機(如圖 4-3)

Instron-8848 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 $\pm 100\text{mm}$
 - (b)量測精確度： $\pm 0.1\%$ 之設定速度
 - (c)位移控制解析度： $\pm 0.05\mu\text{m}$
- (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： 0.05g 解析度： 0.004g
 - 100Kg 荷重元 - 精準度： 5g 解析度： 0.4g

2.Instron-1322 型動態萬能試驗機(如圖 4-4)

為 Instron-1322 型軸向-扭向液壓伺服動態試驗系統,美國 Instron 公司所生產、製造。由控制系統(control system)、負載架(load frame assembly)、液壓伺服致動器(servo hydraulic actuator)、液壓動力供應器(hydraulic power supply)及冷卻系統(cooling system)所構成,可同時進行軸向、扭向,靜態與動態試驗。其重要特性及功能如下：

- (1)負載範圍：
 - (a)軸向負載： $\pm 200\text{kN}$
 - (b)扭向負載： $\pm 2,000\text{ N}\cdot\text{m}$
- (2)行程範圍：

(a)軸向行程： $\pm 50\text{ mm}$

(b)扭向行程： $\pm 50^\circ$

(3)控制模式：

(a)負載控制(load control)

(b)行程控制(stroke control)

(c)應變控制(strain control)

本實驗用來進行試片的靜態強度及動態疲勞實驗，控制模式在靜態強度測試時使用行程控制，夾頭拉伸速率依不同機台參數設不同，詳細請參照後面實驗測試方法；疲勞試驗則是使用負載控制，輸出波形為正弦波，頻率 3 Hz ，應力比(最小應力/最大應力) $R=0.1$ ，並利用 Max 軟體紀錄破壞週次，以求得 $S-N_f$ 曲線。

3.桌上型恆溫恆濕試驗機

本機器之機型為 TTH-AIT，溫度控制溫度範圍在 $0 \sim 100$ ，濕度控制範圍在 $20\%RH \sim 98\%RH$ 。本機包括四部分：加熱系統(電熱氣)，冷卻系統(壓縮機)，機械系統及控制系統。可依其需要單獨控制溫度與單獨控制溼度或者兩者同時控制。由於原本儀器之溼度感應器損壞，故更換新的溼球感應器。在實驗中乃利用乾、溼球的溫度差異來控制溫度和濕度。

4.掃描式電子顯微鏡(SEM) (如圖 4-5)

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，再使用前得先行鍍金，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，以了解複合材料破壞面的情況。

5.熱循環機

商品名稱 Temperature/Humidity Chamber，型號 SE-600-5-5，美

國 Thermotron 公司製造。

此熱循環機內部尺寸 102×155×208(cm)，可達溫度範圍為-70~180；溼度範圍為 10%~98%。

4-3 實驗流程

第一種試片以處理好的高分子酚醛樹脂加入碳管比例分含 0wt%、0.5wt%、1wt%、2wt%作熱壓處理，製成奈米碳管/酚醛樹脂複合材料；以預浸材 Gr/epoxy 作堆疊成 $[0/+45/90/-45]_{2s}$ 共 16 層，使成擬均向性疊層，再經過熱壓處理，完成第二種試片，最後在以 CN 膠把兩片奈米碳管/酚醛樹脂和 Gr/epoxy $[0/+45/90/-45]_{2s}$ 作黏貼，以完成最終測試試片(第三種試片)。

把 3 種試片，一部分直接做靜態強度，而一部分先經過溫度和濕度處理後，在做靜態強度；第三種試片做疲勞測試，最後靜態強度和疲勞測試破壞後的試片在做 SEM 觀察，以了解 CNT 分散及破壞斷面的情況。(關於試片尺寸及詳細測試方法敘述於後)

4-4 試片製作及檢測

常用的複合材料成型法有：壓力袋模壓法 (pressure bag molding)、真空袋模壓法 (vacuum bag molding)、壓力釜模壓法 (autoclave molding)、熱壓法 (hot pressure)、射出成型、拉擠成型法等。

基於本實驗試片製造的材料，和配合機台，所以採用熱壓成型法製作。本文所用酚醛樹脂是屬於熱固性樹脂，所謂的熱固性，是指高分子一旦聚合成型後，加溫將無法使其熔化，溫度過高只會促使其分解，會有這樣的特性是高分子間有程度不等的交聯 (cross-linking)。使用這類基材，顯然不能用已聚合成化之最終完成品，必須使用其前驅物，在複合成型過程中合成最終或部份成化較低分子量，即所謂

B-stage 之型態，在佈放強化纖維後加熱以完成聚合成化。

其製作程序依試片不同製作方式如下：

1. 第一種試片製作

I、預處理(分散機制)

把 4 種含量 0wt%、0.5wt%、1wt%、2wt% 的 CNT，分別加入少許丙酮，之後再加入比例的酚醛樹脂，經過超音波震動 30~60min，使 CNT 分散在酚醛樹脂裡面，在經過加熱攪拌器作第二次分散，攪拌時間約 30 min。

攪拌完後的混合物，放入真空烘箱內，以溫度為 75℃ 抽真空，此目的在於抽出混合物中過多的水氣和溶劑，防止熱壓時氣泡的產生，以去除過多水氣和溶劑。

II、熱壓

將混合物依圖 4-6 的順序排列，置於熱壓機中熱壓，依照熱壓溫度、壓力和壓合時間如圖 4-7 所示，進行內部第一次交聯，壓製完成約需 3 個小時。

III、裁切

(1) 利用鑽石切割機切除熱壓板四周各約 0.3cm 寬度，以消除熱壓過程中因熱預應力產生的 bending 及缺陷。

(2) 含 CNT 的複合材料，就目前研究中在尺寸未有一定標準化，一方面配合機器負載限度，另一方面為減少 CNT 的浪費，參照 ASTM D570-98 尺寸[37]，裁切成 5mm x 40mm(直接作拉伸測試)和 12.7mm x 140mm(配合第二種試片結合作疲勞測試)；以砂紙磨除切割所造成的毛邊，並使試片兩側平行。

2. 第二種試片製作

I、取出預浸材 Gr/epoxy，依照纖維方向以 90°、45°裁切成 21×21cm

見方的大小。

- II、以 $[0/+45/90/-45]_{2s}$ 共 16 層的方式依序堆疊，使成擬均向性疊層，在疊合過程中，層與層之間應儘量貼合，避免熱壓後疊層板內因微小氣泡而成為缺陷；

III、疊層板熱壓：

將疊製完成的預浸材依圖 4-8 的順序排列，置於熱壓機中熱壓，依照熱壓溫度、壓力和壓合時間如圖 4-9 所示，一片疊層板的壓製完成約需 4 個小時。

IV、裁切：

- (1)利用鑽石切割機切除疊層板四周各約 1cm 寬度，以消除熱壓過程中因熱預應力產生的 bending。
- (2)第二種試片配合 CNT/phenolic resin 的尺寸裁切成 12.7mm x 140mm；以砂紙磨除切割所造成的毛邊，並使試片兩側平行，即第二種試片製作完成。

3.兩種試片的結合

將裁切好的 Gr/epoxy 在兩側均勻塗佈 CN 膠，然後把兩片裁切好的 CNT/phenolic resin 分別黏貼在 Gr/epoxy 兩側上，利用長尾夾把黏貼好的試片固定住，放在室溫下一天，以確保兩種複材緊密接合，在此稱作第三種試片。

4.貼上夾持板(end-tape)

- I、將 250mm x 40mm 大小的玻璃纖維板以噴砂方法將表面光滑面噴上粗沙，再使用砂輪機研磨夾持板的斜角大約 $30\sim 45^\circ$ ，使其於實驗中黏合於試片時，不至於因應力集中而產生局部斷裂。
- II 將玻璃纖維板經由剪床裁切成尺寸分別為 5mm x 10mm 和 12.7mm x 40mm 的夾持板，同樣以砂紙磨除因切割所造成的毛邊，接著經

丙酮洗淨雜質、並加以乾燥以避免脫膠的產生，之後將 CN 膠均勻塗佈於第一種試片(配合 5mm x 10mm 的夾持板)和第三種試片(配合 12.7mm x 40mm 的夾持板)作膠合。實驗前以砂紙將夾持板表面以 $\pm 45^\circ$ 度方向研磨來增加表面粗糙度，進而增加夾頭對試片的夾持力。(試片尺寸如圖 4-10 和 4-11)

5.依照試片種類及測試條件可區分如下面幾類：

- (a)疊層板 Gr/epoxy 試片不經溫溼條件，尺寸為 12.7mm x 140mm。
- (b)含 0wt%、0.5wt%、1wt%、2wt% CNT/phenolic resin 試片不經溫溼條件，尺寸為 5mm x 50mm，4 種試片。
- (c)含 0wt%、0.5wt%、1wt%、2wt% CNT/phenolic resin 試片且經溫度條件，放入熱風式烤箱中 7 天，所定溫度 85℃，尺寸為 5mm x 50mm，4 種試片。
- (d)含 0wt%、0.5wt%、1wt%、2wt% CNT/phenolic resin 試片且經溫度條件，放入熱風式烤箱中 7 天，所定溫度 175℃，尺寸為 5mm x 50mm，4 種試片。
- (e)含 0wt%、0.5wt%、1wt%、2wt% CNT/phenolic resin 試片且經溫溼條件，放入恆溫恆濕箱中 7 天，所定溫度 25℃，溼度 85%RH，尺寸為 5mm x 50mm，4 種試片。
- (f)含 0wt%、0.5wt%、1wt%、2wt% CNT/phenolic resin 試片且經溫溼條件，放入恆溫恆濕箱中 7 天，所定溫度 85℃，溼度 85%RH，尺寸為 5mm x 50mm，4 種試片。
- (g)含 0wt%、0.5wt%、1wt%、2wt% CNT/phenolic resin 試片，放入熱循環機中 400 週次，所定溫度 -40℃ ~ 125℃，尺寸為 5mm x 50mm，4 種試片。
- (h)含 5wt% CNT/phenolic resin 試片分別和 Gr/epoxy 試片結合，不經

溫溼條件，尺寸為 12.7mm x 140mm，1 種試片。

4-5 實驗測試方法與程序

本文實驗流程如圖 4-12 所示，詳細測試條件及方法如下：

I、電性量測

依據 ASTM D257[46]規範。當試片完成後，先對 0wt%、0.5wt%、1wt%、2wt% CNT/phenolic resin 試片且不經溫溼條件，測量電性，作為基準值；之後再對經溫溼條件後含 0wt%、0.5wt%、1wt%、2wt% CNT/phenolic resin 試片測量電性，與不經溫溼作比較，藉此判斷溫溼條件，是否會影響 CNT/phenolic resin 的電性質。而 CNT/phenolic resin 和 Gr/epoxy 結合後的試片在經疲勞週次 100、200、400、800、1000cycles 時分別量測其電性質，藉此判斷是否材料受到週次疲勞，其電性質的是否會改變，但此部份由於碳管在酚醛中的電阻不如預期中來的低，所量測機器無法適用，因此在疲勞這部份無法針對其電阻來做疲勞週次的測試，所以改考慮以 CNT/phenolic resin 貼在 Gr/epoxy 看其靜態強度和疲勞性質及破壞機制。

II、熱循環測試分析

對(g)類試片先放入熱循環機維持 400 週次，熱循環溫度間隔為-40 ~125，濕度環境設定為室溫下情況，依機器設定大約一個小時 1 個週次，大約 17 天，熱循環溫度和時間關係圖，如圖 4-13 所示，分別在 100、200、300、400 週次時(誤差在 ± 3 週次)，拿出試片，做靜態強度分析，藉此了解材料受到極低溫和高溫時的反覆動作下，材料所能忍受能力。

III、吸濕試驗分析

高分子材料之溼度擴散實驗流程和相關數據量測及分析參照 ASTM D570-98 規範[47]進行。

本實驗採矩形試片製作，尺寸為 5mm x 40mm 厚度 $1(\pm 10\%)$ mm，試片在真空烘箱 180 °C 12hr、200 °C 12hr 後處理完後，在進入恆溫恆濕箱做吸溼實驗前，需先置於高溫烤箱 115 °C 至少 24 小時的時間以確使試片內多餘的水分完全排出。

測試環境條件為：一大氣壓力下 25 °C / 85%RH 和 85 °C / 85%，測試時間為 168(+5/-0)小時，分段時間測量材料吸濕效應。

IV、靜態拉伸試驗

- (1)參考 ASTM D3039-95a[48]，對(a)類試片進行實驗，並利用 Instron-1322 型動態萬能試驗機進行試驗時，所採取的控制模式為行程控制，夾頭拉伸速率為 0.01mm/s，求得材料的抗拉強度 (σ_0)，以作為軸向疲勞試驗設計中週次應力最大值的參考。
- (2)對(b)~(g)六類試片進行實驗，並利用 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 0.001mm/s，求得材料的抗拉強度(σ_0)。同時可由試驗中判斷每批製造材料，其機械性質的差異性和重現性是否均一，並由實驗數據中，了解不同 CNT 含量及經溫濕與否後，其抗拉強度的變化情形。

V、軸向拉伸疲勞試驗

使用 Instron-1322 型動態萬能試驗機，參考 ASTM D3479-96[49]分別對(h)試片進行拉伸 - 拉伸疲勞(tension-tension fatigue)試驗，所採取的控制模式為負荷控制(load control)，應力比為 0.1，頻率 3Hz，測試波形為正弦波，試片參考(a)類靜態拉伸破壞應力，分別取四個應力等級，如 70%、65%、60%以及

57.5%，每個應力等級作 3 根試片，記錄破壞週次數，以取得材料的應力 - 疲勞壽命曲線(S-N curve)。

VI、破壞面的觀察

靜態拉伸試驗和疲勞試驗後的破壞試片，可利用 SEM 以適當倍率來觀察其損傷情形並察看試片內部碳管分散情形。

4-6 試片使用數量

試片依 CNT 含量及測試條件共可分為 8 類型態試片。分別做的測試包含：

(1) 靜態強度測試：

(a)~(f)共 21 種試片×每種試片做 7 根測試，取其平均值，故需試片為 147 根。

(g)類熱循環後再測靜態共有 4 種含量×4 個時間點×做 7 根測試，取其平均值，故需試片為 92 根

(2) 軸向拉伸疲勞測試：

作軸向拉伸疲勞測試的試片包括：

每片需要 CNT/phenolic resin 2 根及 Gr/epoxy 1 根組成一種試片 × 每種試片取 4 種應力等級(如：70%、65%、60%、57.5%) × 每個等級做 3 根測試，取其平均值，故需 CNT/phenolic resin 24 根和 Gr/epoxy 12 根。

故靜態與疲勞測試試片數總合共為 275 根，但在實驗過程中可能因為製造過程或實驗操作不當，或因其它因素而造成試片損毀，故需增加約 30%的試片製造量，故試片實際使用數量為 360 根試片。