

第五章 結果與討論

本章討論內容包括：試片製造、吸濕實驗測試、電性量測、靜態拉伸測試、疲勞實驗，以下為各種測試之結果與討論。

5-1 試片製造

本實驗所採用的碳管未經過分散的情形，經由 SEM 拍攝如圖 5-1 所示，可觀察出碳管團聚在一起的現象，此現象將導致試片內有應力集中的效應而使試片的強度有降低的趨勢，所以碳管與酚醛的溶液必須經過超音波震盪機與磁力攪拌器使碳管均勻分散於酚醛樹脂裡，讓力量能經由碳管均勻的傳遞到酚醛樹脂，使應力集中的現象降低，來增強試片的靜態強度。

試片製造程序為參考上屆學長的製程，並經過數十次的熱壓練習，完成試片的製作。由於酚醛樹脂含有大概 30% 多餘溶劑，必須經由真空烘箱與幫浦把溶劑抽掉，要是沒經過抽真空的步驟，則熱壓出來的試片會有很多氣泡與孔洞如圖 5-2，此種試片是無法用來作材料的機械測試；而抽完多餘溶劑的溶液，經過圖 4-15 的熱壓流程，可得到成功的試片如圖 5-3，再把試片裁切為尺寸 50mm×5mm×1mm。

由於試片在熱壓過程中有經過第一次高分子結構的化學交聯，但為了讓試片的結構交聯更完全，所以必須經過在真空條件下、200℃ 高溫的後處理 12 個小時，使試片的機械強度更為提升。相對地，試片會變的比較硬與脆。把經後處理之試片與 end tab 接合後進行各種性質的測試。

5-2 吸濕率測試

高分子材料之濕度實驗流程和相關數據量測及分析參照

ASTMD570-98 規範[53]進行。測試環境條件為：一大氣壓力下 25°C/85%RH，測試時間為 360 小時，分段時間測量材料吸濕效應。

結果如圖 5-4 所示，在經過 360 小時吸濕實驗，純酚醛與 5wt% 之奈米碳管複合材料之吸濕率分別為 3.84%與 2.88%，添加 5wt%之奈米碳管複合材料其吸濕效率比純酚醛來的低，且吸濕效率有趨近於穩定的現象，而純酚醛還有上升的趨勢，顯示添加奈米碳管有助有抵抗水氣的入侵，其原因推測為奈米碳管可以填入酚醛樹脂裡的孔洞使得水氣能進入的量減少，且碳管和碳管之間存在著凡得瓦力也將使得水氣不易進入樹脂裡。

5-3 電性質量測

本實驗主要對 CNT/phenolic resin 複合材料做電阻量測，由於純酚醛是高分子結構所以電阻值很大，算是不導電的材料。因其電阻大，必須藉由高阻計來量測電阻值；而加碳管於酚醛樹脂的複合材料，因為碳管具有良好的導電性，可使 CNT/phenolic resin 複合材料具有較低的電阻值，藉由毫歐姆計來量測其電阻值。CNT/phenolic resin 複合材料在三種不同環境條件下(室溫 25°C、25°C/85%RH、熱循環 500 週次)，所量測的電阻值如下。

5-3.1 室溫(25°C)下之電阻量測

純酚醛與 CNT/phenolic resin 複合材料藉由高阻計與毫歐姆計所量測出來的電阻值，如表 5-1 與圖 5-5，可觀察到由於奈米碳管良好的導電性使添加碳管的複合材料其電阻值明顯比純酚醛降低，隨著碳管含量增加 CNT/phenolic resin 複合材料電阻值有遞減的趨勢。把 CNT/phenolic resin 複合材料的電阻值除以面積換算為表面電阻率(surface resistivity)，其結果如表 5-2 與圖 5-6，與圖 1-1 對照發現，表

面電阻率都小於 $10^4 \Omega/\text{sq}$ ，所以 CNT/phenolic resin 複合材料有達到電磁波屏蔽材料的標準。在圖 5-5 中，碳管含量低時，在相同距離的奈米碳管複合材料，因碳管比較少，所以少許碳管量的誤差，將使不同地方所量測之電阻值差異較大，而在高碳管含量，由於碳管已有一定含量，所以在相同距離不同地方的複合材料，少許碳管量的誤差，使電阻值差距相對比較少。

5-3.2 25°C/85%RH 之電阻量測

把 5wt% CNT/phenolic resin 複合材料經過 25°C/85%RH 的環境條件下 168 小時，所量測出來的電阻值為 150Ω ，比室溫(25°C)下所量測的值為大，顯示奈米碳管受到溫濕效應的影響將使其導電性有下降的情形。把電阻值除以試片之面積所得到的表面電阻率為 $60\Omega/\text{sq}$ ，小於電磁波屏蔽的值 $10^4 \Omega/\text{sq}$ ，所以 CNT/phenolic resin 複合材料在經過溫濕環境的影響也有達到電磁波屏蔽材料的標準。

5-3.3 熱循環 500 週次之電阻量測

把 5wt% CNT/phenolic resin 複合材料經過溫度範圍為 - 40°C~125°C 的熱循環條件下 100、200、300、400、500 週次，所量測出來的電阻值與室溫(25°C)下比較，如表 5-3 與圖 5-7 所示，其結果為隨著熱循環週次數的增加電阻值明顯有提升的趨勢，顯示試片受到熱循環的環境將使碳管在酚醛之導電性下降，而週次數的增加影響的更為嚴重。把量測的電阻值除以試片的面積所得到的表面電阻率如表 5-4 與圖 5-8 所示，也小於電磁波屏蔽的值 $10^4 \Omega/\text{sq}$ ，所以 CNT/phenolic resin 複合材料在經過熱循環環境的影響也有達到電磁波屏蔽材料的標準。在圖 5-7 中，所量測電阻值的範圍隨著熱循環週次數的增加而增加，此為奈米碳管與酚醛樹脂的 CTE 不匹配所導致，由於試片受

到反覆極高溫與極低溫的作用，造成兩者間的鍵結破壞，而熱循環的週次增加將使兩者間之鍵結破壞更嚴重，所以在高週次熱循環量測的電阻值範圍會比較大。

5-4 靜態拉伸測試

將純酚醛與添加碳管的複合材料試片在不同的環境條件下做靜態強度的測試，來瞭解試片受到不同環境條件的影響是否會改變其強度，以下為各種不同環境條件的靜態拉伸測試。

5-4.1 室溫下(25°C)之靜態拉伸測試結果

將純酚醛與含有碳管 1wt%、2wt%、3wt%及 5wt%之複合材料試片在室溫下(25°C)做拉伸測試，所得到之靜態強度如表 5-5 與圖 5-9 所示，隨著碳管含量的增加靜態強度呈現上升的趨勢，其中 1wt%之奈米碳管複合材料比純酚醛的強度提升 3%、2wt%提升 6%、3wt%提升 9%、5wt%之複合材料強度為最佳比純酚醛的強度提升 21%，此現象是因為碳管本身的抗拉強度夠強可以承受部分拉伸能量，並由靜態拉伸破壞的 SEM 圖 5-15~圖 5-19，可觀察到碳管含量增加且在樹脂裡分散均勻則靜態拉伸測試時，由於碳管與酚醛樹脂接觸的表面積增加，力量將更容易藉由碳管均勻的傳遞到樹脂，而使整體的強度明顯上升。因此本文選用 5wt%之奈米碳管複合材料作為最佳碳管含量之複合材料與純酚醛試片去做不同環境條件下(25°C、25°C/85%RH、熱循環 500 週次)之拉伸、疲勞測試與電性質量測。

經由 SEM 圖來瞭解試片在室溫下(25°C)其靜態拉伸測試之破壞情形，圖 5-10 為純酚醛破壞斷面，屬於平滑脆斷；圖 5-11~圖 5-14 依序為 1wt%、2 wt%、3wt%、5 wt%奈米碳管複合材料之破壞斷面，屬於凹凸不平的脆斷破壞。相較於純酚醛，奈米碳管複合材料之破壞

屬於較嚴重的脆斷，且隨著碳管含量的增加，其凹凸不平的情形更為嚴重。這是因為碳管含量增加更容易均勻的把力量傳遞到酚醛樹脂，要使試片破壞其所需的能量必須更大，因此斷面破壞的情形是隨著碳管增加而越嚴重，靜態拉伸強度也隨碳管含量的增加變得更強。

在經過更大的倍率，如圖 5-15~圖 5-19，可發現試片的破壞斷面都伴隨著碳管被拔出的情形，隨著碳管含量的增加，被拔出碳管的量也越多，要使試片被拉斷所需的能量就越大，所以試片之靜態拉伸強度是隨碳管含量的增加而變強。

5-4.2 25°C/85%RH 之靜態拉伸測試結果

將純酚醛與含有碳管 5wt%-之複合材料試片在 25°C/85%RH 做拉伸測試，所得到之靜態強度如表 5-6 與圖 5-20 所示，添加 5wt% 奈米碳管複合材料之強度明顯比純酚醛的強度高出 28%，顯示碳管在此環境條件下能有補強酚醛的效果。

經由 SEM 圖來瞭解試片在 25°C/85%RH 其靜態拉伸測試之破壞情形，圖 5-21 為純酚醛破壞斷面，與室溫(25°C)相較下屬於較延性的脆斷，這是因為試片在受到拉伸破壞時，位移量有比室溫來的多，且水氣的入侵使得酚醛樹脂變得比較濕潤，而影響到酚醛之間鍵結，其靜態拉伸強度明顯比室溫下降。圖 5-22 為 5 wt% 奈米碳管複合材料之破壞斷面，由於水氣的入侵影響到碳管與酚醛間的鍵結，其凹凸不平的情形與室溫(25°C)相較下，比較沒那麼嚴重，在靜態拉伸測試時，由於水氣的潤濕效果使得碳管更容易從基材中被拔出，因此其靜態拉伸強度明顯也比室溫下降。

5-4.3 熱循環 500 週次之靜態拉伸測試結果

將純酚醛與含有碳管 5wt%-之複合材料試片在經熱循環溫度範圍

為 $-40^{\circ}\text{C}\sim 125^{\circ}\text{C}$ 下 500 週次之靜態強度拉伸測試，所得到之靜態強度如表 5-7 與圖 5-23 所示，添加 5wt% 奈米碳管複合材料之強度明顯比純酚醛的強度高出 23%，顯示碳管在此環境條件下能有補強酚醛的效果。

經由 SEM 圖來瞭解試片在熱循環 500 週次其靜態拉伸測試之破壞情形，圖 5-24 為純酚醛破壞斷面與室溫(25°C)下類似，屬於平滑的脆斷，由於酚醛受到極高溫與極低溫的熱漲冷縮情形，伴隨著微裂縫的產生而使靜態拉伸強度明顯比室溫下降。圖 5-25 為 5wt% 奈米碳管複合材料之破壞斷面，也與室溫(25°C)下類似，屬於凹凸不平的脆斷，除了與酚醛一樣有微裂縫的產生，由於碳管與酚醛兩者間 CTE 不匹配，也導致了碳管與酚醛之間的鍵結被破壞，因此降低了靜態拉伸強度。

5-4.4 全部環境條件靜態拉伸之討論

圖 5-26 與圖 5-27 為純酚醛與 5wt% 碳管之複合材料在經過三種環境條件下的靜態強度比較，都是室溫下的強度為最強，經過 $25^{\circ}\text{C}/85\%\text{RH}$ 為中等，而經過熱循環 500 週次為最差。在圖 5-28 中，純酚醛與 5wt% 碳管之複合材料在經過 $25^{\circ}\text{C}/85\%\text{RH}$ 的環境條件下比室溫下的強度分別下降 28% 與 24%，因為水氣的入侵，酚醛變得比較有延性而使得強度有下降的現象，如圖 5-21 所示。而添加碳管的複合材料則是水氣的入侵影響碳管與酚醛基材間的鍵結及碳管跟基材間的摩擦力減少，因此降低強度。有添加碳管的複合材料強度下降的比純酚醛來的少，也顯示碳管對於水氣的入侵有抵抗的作用。

在圖 5-28 中，純酚醛與 5wt% 碳管之複合材料在經過熱循環 500 週次的環境條件下比室溫下的強度分別下降 33% 與 32%，推測為受

到了多次的熱漲冷縮而使試片有裂縫的產生，且酚醛與碳管之間的CTE不相同，試片在經過極高溫與極低溫的週次作用下，將使得碳管與基材間有分離的現象，破壞了碳管與基材間的鍵結，因此試片經過熱循環 500 週次的強度是比室溫的強度下降為最大。

在圖 5-28 中，經過 25°C/85%RH 與熱循環 500 週次之純酚醛與 5wt% 碳管之複合材料比室溫下的純酚醛強度分別下降 28%、33%、8%、17%，可發現以室溫下的酚醛強度為基準，在 25°C/85%RH 與熱循環 500 週次添加碳管的複合材料其強度下降的情形比酚醛來得低，所以在受到環境條件的影響下，可以用奈米碳管來補強酚醛樹脂。

5-5 軸向拉伸疲勞測試

將純酚醛與添加碳管的複合材料試片取其不同環境條件下之靜態強度四個應力等級做疲勞測試，得到疲勞壽命曲線，並經由最小平方求得特徵曲線方程式，以下為 3 種不同環境條件下之軸向拉伸-拉伸疲勞試驗。

5-5.1 室溫下(25°C)之疲勞測試結果

取純酚醛室溫下(25°C)靜態強度拉伸試驗平均值 76.25MPa 之四個應力等級(67.5%、65%、62.5%、60%)進行軸向拉伸-拉伸疲勞試驗，其結果如表 5-8 與圖 5-29 所示。其最大應力與破壞週次在半對數座標上大致呈線性關係，當最大作用應力增加時疲勞破壞週次會有一相對的下降，經由最小平方方法可得特徵曲線方程式為

$$S = 79.65 - 4.05 \times \log N_f \quad (5-1)$$

S:應力等級(stress level) N_f :破壞週次數

而取 5wt% 奈米碳管複合材料室溫下(25°C)靜態強度拉伸試驗平均值 81.22MPa 之四個應力等級(60%、57.5%、55%、52.5%)進行軸向拉伸-拉伸疲勞試驗，其結果如表 5-9 與圖 5-30 所示。經由最小平方方法可得特徵曲線方程式為

$$S = 76.56 - 4.71 \times \log N_f \quad (5-2)$$

純酚醛與 5wt% 奈米碳管複合材料在室溫下(25°C)疲勞壽命曲線之比較如圖 5-31、圖 5-32 所示。圖 5-31 為靜態強度應力等級之 normalized 比較，純酚醛之疲勞壽命有比較高的趨勢，推測為 5wt% 奈米碳管複合材料在經過高應力等級動態的疲勞測試時，碳管周圍可能伴隨著微裂縫的形成且受到週期性的高應力負荷使得應力無法像靜態拉伸測試，把應力完全傳遞到基材上，所以其應力等級比純酚醛來的低，但經過靜態強度絕對應力比較(圖 5-32)，則可看出為 5wt% 奈米碳管複合材料的疲勞壽命比純酚醛來的高，顯示奈米碳管對於純酚醛樹脂受到疲勞測試仍有補強的效果。

5-5.2 25°C/85%RH 之疲勞測試結果

取純酚醛在 25°C/85%RH 下靜態強度拉伸試驗平均值 53.61MPa 之四個應力等級(77.5%、75%、72.5%、70%)進行軸向拉伸-拉伸疲勞試驗，其結果如表 5-10 與圖 5-33 所示。經由最小平方方法可得特徵曲線方程式為

$$S = 94.16 - 4.75 \times \log N_f \quad (5-3)$$

而取 5wt% 奈米碳管複合材料在 25°C/85%RH 下靜態強度拉伸試

驗平均值 68.36MPa 之四個應力等級(70%、67.5%、65%、62.5%)進行軸向拉伸-拉伸疲勞試驗，其結果如表 5-11 與圖 5-34 所示。經由最小平方方法可得特徵曲線方程式為

$$S = 82.15 - 3.89 \times \log N_f \quad (5-4)$$

純酚醛與 5wt% 奈米碳管複合材料在 25°C/85%RH 下疲勞壽命曲線之比較如圖 5-35、圖 5-36 所示。圖 5-35 為靜態強度應力等級之 normalized 比較，圖 5-36 為靜態強度絕對應力比較。兩者之 normalized 比較也是純酚醛較高，而絕對比較也是 5wt% 奈米碳管複合材料較高，原因如同室溫下（25°C）之解釋。

5-5.3 熱循環 500 週次後之疲勞測試結果

取純酚醛在熱循環 500 週次後靜態強度拉伸試驗平均值 49.79MPa 之四個應力等級(72.5%、70%、67.5%、65%)進行軸向拉伸-拉伸疲勞試驗，其結果如表 5-12 與圖 5-37 所示。經由最小平方方法可得特徵曲線方程式為

$$S = 85.99 - 4.14 \times \log N_f \quad (5-5)$$

而取 5wt% 奈米碳管複合材料在熱循環 500 週次後靜態強度拉伸試驗平均值 61.34MPa 之四個應力等級(62.5%、60%、57.5%、55%)進行軸向拉伸-拉伸疲勞試驗，其結果如表 5-13 與圖 5-38 所示。經由最小平方方法可得特徵曲線方程式為

$$S = 76.25 - 4.24 \times \log N_f \quad (5-6)$$

純酚醛與 5wt% 奈米碳管複合材料在熱循環 500 週次後疲勞壽命曲線之比較如圖 5-39、圖 5-40 所示。圖 5-39 為靜態強度應力等級之 normalized 比較，圖 5-40 為靜態強度絕對應力比較。兩者之 normalized 比較也是純酚醛較高，而絕對比較也是 5wt% 奈米碳管複合材料較高，原因也是如同室溫下 (25°C) 之解釋。

5-5.4 全部環境條件疲勞測試之討論

圖 5-41 與圖 5-42 分別為純酚醛與 5wt% 奈米碳管複合材料在經過三種環境條件下之軸向拉伸-拉伸疲勞壽命曲線應力等級 normalized 比較，可觀察到在相同的疲勞壽命下經過 $25^{\circ}\text{C}/85\%\text{RH}$ 的應力等級為最高而經過熱循環 500 週次為最低，由於試片在經過 $25^{\circ}\text{C}/85\%\text{RH}$ 的環境影響下其靜態強度已經明顯比室溫下降低 28% 與 24%，因此其疲勞之應力等級比純酚醛來的高算是合理。經過熱循環 500 週次後，試片經過多次的熱漲冷縮可能導致試片裡已經造成了裂縫的成長。且添加碳管的複合材料受到 500 週次的熱循環，其酚醛與碳管的 CTE 不同將使得兩者間的鍵結被破壞，因此在相同的疲勞壽命下其應力等級明顯的偏低。

圖 5-43 與圖 5-44 分別為純酚醛與 5wt% 奈米碳管複合材料在經過三種環境條件下之軸向拉伸-拉伸疲勞壽命曲線絕對應力比較，可觀察到在相同的疲勞壽命下室溫下 (25°C) 的應力為最高而經過熱循環 500 週次為最低，這是因為試片受到溫濕與熱循環 500 週次效應的影響使其內部已經有缺陷的存在，減低了試片的疲勞壽命。

圖 5-45 為純酚醛與 5wt% 奈米碳管複合材料在經過三種環境條件下之軸向拉伸-拉伸疲勞壽命曲線絕對應力全部之比較，在相同的疲勞壽命下，5wt% 奈米碳管複合材料在室溫 (25°C) 下所能承受的應力為

最高，而純酚醛經過熱循環 500 週次為最低。而受到溫濕及熱循環環境的影響使得試片所能承受的應力都比室溫的純酚醛與 5wt% 奈米碳管複合材料來的低，代表環境的因素將影響材料本身的強度，其中以熱循環效應的影響比受到溫濕效應為大。在三種環境條件下，有添加碳管的複合材料其所能承受的應力都比純酚醛來得高，顯示在酚醛樹脂裡添加碳管有補強材料疲勞壽命的效果。

5-5.5 軸向拉伸疲勞測試破壞之 SEM 圖

圖 5-46 與圖 5-47 為純酚醛在室溫(25°C) 下之軸向拉伸疲勞 938 週次與 89763 週次的破壞斷面情形，可發現在低應力等級、高週次疲勞所造成的平滑區比高應力等級、低週次來的大，而在疲勞破壞後所造成其它區域迅速破壞則屬於比較脆性地。圖 5-48 與圖 5-49 為 5wt% 奈米碳管複合材料在室溫(25°C) 下之軸向拉伸疲勞 1917 週次與 89932 週次的破壞斷面情形，也是在低應力等級、高週次下的平滑區域比較大，但在疲勞破壞後所造成其它區域迅速破壞則屬於比較凹凸不平的脆斷。

圖 5-50 為 5wt% 奈米碳管複合材料在經過 25°C/85%RH 環境條件之軸向拉伸疲勞週次 89422 週次的破壞斷面情形，除了有疲勞破壞所造成的平滑區域，而迅速破壞的區域則可觀察出有水氣入侵所造成的延性脆斷。圖 5-51 與圖 5-52 為純酚醛在經過熱循環 500 週次之軸向拉伸疲勞 1458 週次與 75482 週次的破壞斷面情形，高週次的疲勞破壞平滑區較大，兩者疲勞破壞後造成其它區域迅速破壞也屬於平滑脆斷。圖 5-53 與圖 5-54 為 5wt% 奈米碳管複合材料在經過熱循環 500 週次之軸向拉伸疲勞 2283 週次與 94256 週次的破壞斷面情形，高週次的疲勞破壞平滑區較大，兩者疲勞破壞後所造成其它區域迅速破壞

也屬於凹凸不平的脆斷。

