

第三章 文獻回顧

3-1 複合材料疲勞性質

疲勞(fatigue)為材料承受往復週期性應力或應變，使材料產生漸進式的破壞，而其所受的應力或應變小於最大應變或極限強度。

西元 1840 年疲勞首先被提出用來表示循環負載。西元 1852-1870 年間，德國科學家 August Wöhler 首次有系統的進行金屬車軸疲勞破壞實驗，定義了疲勞 S-N 曲線及疲勞極限(fatigue limit)等觀念，並提出應力範圍(stress range)為疲勞破壞之主要因素。Fuch 以及 Stephens[4] 兩位學者對金屬疲勞特性及其應用作更完整的敘述。

近年來由於複合材料高勁度、重量輕等多項特點優於傳統金屬材料，因此複合材料逐漸在人們的現今生活中取代金屬材料，而為了使用上的安全性，其疲勞性質開始廣被專家學者所研究。

3-2 疲勞破壞機制

連續纖維複合材料與金屬材料的疲勞行為最大差異在於金屬疲勞的損傷機制包含裂縫的起始(initiation)和成長(propagation)兩個階段，直至受力面積無法承受應力負載的最大值，於是破壞產生，其行為較為單純。但是對於連續纖維複合材料的疲勞損傷機制，由於考量的因素相當複雜，其破壞的模式包括基材裂縫(matrix cracking)、剝離(debonding)、滑脫(splitting)、纖維斷裂(fiber breakage)、脫層(delamination)，以及纖維微挫曲(fiber microbuckling)等混合型態[5,6]。Reifsnider 等人[7]將其破壞機構分為五階段，如圖 3-1 [7]：

第一階段為基材裂縫成形(matrix cracking)：在初始階段主要基材裂縫(primary matrix crack)大多出現在 off-axis 疊層，延著纖維方向產

生，隨著所施加的應力及鄰近層所施加的拘束，裂縫數量的密度會持續的增加，稱為多重裂縫(multiple crack)，直到裂縫在各層都獲得平衡或空間上的飽和，此時稱為特性損傷狀態(characteristic damage state, CDS)，此為第一階段轉為第二階段的分界點，且 CDS 僅和複合材料的成份及疊層方式有關，而與負載歷程無關。

第二階段為裂縫耦合(cracks coupling)：當主要的基材裂縫形成，其所造成的應力集中開始讓纖維產生破壞，次要裂縫(secondary crack)的形成則因主要裂縫尖端的拉應力所造成，且與主要裂縫垂直，之後開始串連耦合，並造成介面處的剝離(debonding)。

第三階段為脫層(delamination)：脫層發生在內部的疊層間，是由夾層間應力造成夾層裂縫成長的混合模式，使得介面處的脫鍵相連接，層與層之間因此被分離。

第四階段為纖維斷裂(fiber breakage)：這個階段所有的損傷機制迅速增加，因脫層使基材傳遞應力的能力降低而讓纖維承受更大的負載，導致纖維的斷裂。

第五階段為材料破壞(fracture)：纖維大量斷裂後，材料內部無法相互作用，喪失其完整性，強度顯著的喪失而達到破壞。

3-3 應力等級對疲勞性質的影響

在疲勞過程中，施加的疲勞負載與相對應的疲勞壽命為衡量材料抗疲勞性能的主要依據，若為高應力等級，會造成纖維斷裂的劇烈破壞，而在低應力等級下，則為較緩慢的基材裂縫成長破壞，此現象可由 Tai[8]等人的研究結果觀察到 S-N 疲勞曲線中有兩線性區段來解釋。而在 Talreja [9]的著作中提到若材料受到低應變疲勞時，會形成分散基材破壞模式，使得裂縫侷限於基材，隨著循環次數的增加裂縫

尖端纖維斷裂，基材裂縫繼續成長，若裂縫尖端之剪切力足以引起界面破壞，則裂縫轉換至纖維界面。對於高界面剪切強度的複合材料，其裂縫成長被侷限於垂直纖維之單一平面，其破壞表面較平坦。若屬於低剪切強度之複合材料，則呈掃帚式(Broom-like)之破壞表面。

3-4 應力(S)與破壞週次(N_f)間的關係

一般而言，複合材料的疲勞壽命，也就是破壞時能承受的破壞週次，它會隨著所承受的應力增加而減少。複合材料的破壞模式相當複雜，故大多數學者都建立半經驗公式，來預估應力與破壞週次 $S-N_f$ 曲線間的關係。1986 年 Hwang 與 Han[10]研究碳纖維強化複合材料的疲勞行為時，首先提出疲勞模數的概念，並藉由疲勞模數的衰退率找出疲勞壽命方程式，因此對於碳纖維、玻璃纖維強化的複合材料，在承受張力-張力疲勞測試時，其最大應力負荷與破壞週次數的自然對數大致成線性關係，如下式所示：

$$S = a + b \log N_f \quad (3-1)$$

S 為應力等級， a 是常數，為 $S-N_f$ 曲線之截距

N_f 為破壞週次數， b 是常數，為 $S-N_f$ 曲線之斜率

3-5 濕氣吸收模型

一般學者在研究高分子基複合材料時，通常使用 Fick's law，因為它的簡單與直接[11]。可寫出如下方程式：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad t > 0, z \in (-L/2, L/2) \quad (3-2)$$

$$C(z,0) = C_0 \quad z \in (-L/2, L/2) \quad (3-3)$$

$$C(-L/2, t) = C(L/2, t) = C_\infty \quad t > 0 \quad (3-4)$$

其中 C 是濕氣濃度， L 是平板厚度， C_0, C_∞ 分別 $t=0, t=\infty$ 時的濕氣濃度。經計算後可得濕氣含量 $M(t)$ ：

$$M(t) = M_\infty - (M_\infty - M_0) \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2}{L^2} Dt\right) \quad (3-5)$$

其中 $M_0 = L C_0$ ， $M_\infty = L C_\infty$ 。

1993 年 Dewilde 及 Frolkovic[11]研究並比較三種由不同邊界條件所建立的 Epoxy 之濕氣吸收模型，包括以上所提者。

3-6 濕氣對複材機械性質的影響

濕氣對複合材料微觀特性的影響，曾有多位學者提出研究結果，其中包括：

1. 濕氣含量(環氧樹脂中)增加會導致玻璃轉換溫度降低[12,13]
2. 高的濕氣含量會增加基材的塑性化(plasticity)[12,14]
3. 濕氣導致膨脹而會有較低的熱殘餘應力[15]
4. 濕氣會減少層間的剪切強度[12,16]

3-7 電磁波屏蔽理論

金屬材料對電磁波的屏蔽行為根據 Schelkunoff 理論[17,18]，可分為三部分：反射損失(reflection loss)、吸收損失(absorption loss)與多重反射損失(multi-reflection loss)，如圖 3-2。第一階段的材料屏蔽效

應為反射損失，這階段屏蔽效應是發生在自由傳播空間與屏蔽材料的交界面上，主要因為電磁波在真空中感受的阻抗值與在材料中的感受阻抗值不一樣，造成阻抗不匹配(mismatch impedance)的情形。

第二階段的電磁屏蔽效應發生在電磁波進入材料後，為吸收損失與多重反射損失。電磁波能量的吸收損失[19]可由下述兩種情況說明：當電磁波的電場與磁場進入材料跟內部粒子產生交互作用，於是電場產生電壓，將能量傳遞給離子，對負離子而言，電磁波能量使電子在材料中自由運動，此種情況即為能量轉移或損失的證據；對正離子或雜質碰撞產生的散射，能量也會轉換成熱能，損耗於材料之中。

至於多重散射造成的能量損耗，是根據電磁波在材料中的感受阻抗與自由空間中不一樣，使電磁波能量侷限在材料中傳播。重複振盪的電磁波行為伴隨材料的吸收損耗，是第二階段材料的電磁屏蔽效應。



3-8.1 奈米碳管起源

1991 年，日本 NEC 公司飯島澄男(S. Iijima)研究團隊用碳電弧放電法合成碳簇時(C_{60})，發現一些針狀物，利用高解析穿透式電子顯微鏡觀察這些針狀物，發現針狀物為奈米級大小的多層同軸中空的碳管[20]，現在我們稱之為多層奈米碳管如圖 3-3[20]。爾後 1993 年 IBM 及 NEC 又發現單層奈米碳管[21]，這種新的碳結構，引起當時研究單位密切注意，紛紛將研究重心轉移到碳管上。

而 C_{60} 原是太空中所發現的物質，在 1985 年英國化學家 Kroto 為了探索在可見光與紫外光之間，是否存在屬於微小石墨碳粒的星際塵埃光譜，在 Curl 與 Smalley 的協助下，以聚焦雷射蒸發石墨，再與鈍氣混合由噴嘴噴出冷卻，並以質譜儀記錄產物，測出含有偶數個碳

原子的碳簇(carbon cluster)及意外發現 C_{60} 的存在而提出了足球模型理論[22]，如圖 3-4[23]。

3-8.2 奈米碳管的備製

自從奈米碳管被發現後，近十年來已經發展出許多的生產技術，Iijima[20]首先發現多層奈米碳管，接著 Iijima[24]及 Bethune 等人[25]在幾年後分別各自發表合成單層奈米碳管的成果，合成奈米碳管的方法主要可分為電弧放電法(arc discharge)，如圖 3-5[26]、雷射氣化法[27]、一氧化碳氣相觸媒沈積法[28]及碳氫化合物化學氣相沈積法(CVD)[29,30]。對於應用在複合材料中的補強材，需要高品質的奈米碳管，電弧法及雷射氣化法等相關製程方法，會使得其複合材料之價格過高，因此提高奈米碳管使用上的限制。在合成奈米碳管的過程中，一些類似觸媒粒子、非晶質碳及非管狀 fullerenes 等不純物也會跟著產生，因此，往後的純化工作是必須的，而以氣相的製程生產奈米碳管會有較少的不純物生成，且在大尺寸的製程當中也較經得起檢驗，所以在氣相的技術上獲得較多研究者的信賴，例如 CVD 製程，對於奈米碳管提供了最佳的成長方式，同時也提高了應用在複合材料當中的可能性。

CVD 技術有著無可取代的優點，它可以合成出具方向性排列的奈米碳管，同時控制奈米碳管的直徑及長度，可在不同的基材上以 PECVD 合成出具有良好的排列方向及筆直的奈米碳管[29,30]。在以 CVD 成長筆直的奈米碳管陣列方面，Ren 等人[29]指出，基材首先要鍍上鎳觸媒層，然後通以高純度的 NH_3 作為熱分解氣體，通入乙炔當作碳源氣體，直流電源生成所需的電漿，高碳含量的鎢絲幫助反應氣體的游離同時提供基材所需的熱能，分別改變其生長的時間及溫

度，以控制奈米碳管長度及石墨化的程度，並且控制 DC 電漿，使奈米碳管沿著電漿方向成長，同時使用交替的微波頻率源激發電漿，使奈米碳管垂直基材的方向成長。

3-8.3 奈米碳管複合材料的機械性質

首先高分子材料的機械性質取決於材料本身之黏性與彈性，在一般的高分子應力-應變行為都具有破裂現象。破裂的因素主要為次微觀孔洞之形成、裂縫、鏈斷裂及自由基之形成，這些因素造成材料的缺陷(imperfection)、弱點(weak spots)、孔洞(void)及裂縫(crack)。一般易脆的高分子材料，其抗張性質主要決定於材料本身瑕疵(flaw)與次微觀的裂縫(submicroscopic crack)，當施加外力與材料時，聚合體將會產生膨脹現象(dilation)，並伴隨著微孔洞(micro void)或裂縫(crack)的產生[31,32]，因此使高分子材料的抗張強度下降。

儘管奈米碳管的性質因製程條件的不同而會有實驗上的差異，但是在理論上及實驗上的觀察結果都顯示出奇特的性質，近年來發展奈米碳管為基礎的複合材料引起廣泛的興趣，大多數的研究集中於以奈米碳管為基礎，基材不同的複合材料發展，如高分子基材[33-35]，陶瓷基材[36]，並且討論發展這些新複合材料所遇到的挑戰。

Allaoui 等人[37]探討多壁奈米碳管/環氧樹脂複合材料的機械及電性質做研究，選用過老化的硬化劑讓基材具相對較軟及延展性，並添加不同比例的碳管，研究討論其複合材料的機械和電性質的變化，結果顯示含量 1wt%和 4wt%的碳管比純樹脂的楊氏模數及降服強度各增加了 2 倍和 4 倍，本篇作者把應力標準化後，可看出奈米碳管的補強係數，可知道隨著應變等級上升，其補強係數是固定值，在 1wt%CNT 複材比率是 2，在 4wt%CNT 複材比率是 2.5；而在導電性

的測量上顯示碳管含量在 0.5wt%~1wt%之間，有絕緣體轉成導體的轉變時期會發生，頻率在 100Hz 下，0.5wt%CNT 其導電性與純樹脂差不多，大約 10^{-10} s/cm，而 1wt%CNT 其導電性大約 10^{-3} s/cm，而 4wt%CNT 其導電性大約 6×10^{-2} s/cm，由這邊可看出 CNT 含量在 1 wt%時，就能應用在靜電釋放的需求，從這結果也可以看出來飽和效應，也就是說即使碳管含量再增加，碳管分散效果不好時，對於機械和電性質的影響不大；因此未來工作在改善 CNT 分散和基材間介面的結合。

Lim 等人[38]探討 CNT 添加在 C/C 複材的摩擦行為的影響，把 C/C 複材浸入在 CNT/phenolic 的混合物中放置一天，在經碳化過程後完成試片，以 ball-on-disc 型式的摩擦測試來研究不同比例 CNT 含量的摩耗及摩擦係數的影響，結果在摩耗損失上面未含 CNT 的損失大約 2mg，5%CNT 損失大約 1.3mg，10%CNT 損失大約 1.1 mg，20%CNT 損失大約 1 mg；在摩擦係數上，未含 CNT 的大約 0.078，含 5%CNT 的大約 0.102，含 10%CNT 的大約 0.105，含 20%CNT 的大約 0.11；最後把經磨耗測試過的試片利用 SEM 觀察表面損害情況來解釋磨耗行為，從 SEM 看出碳管含量越多，表面受損情況最少，因為碳管涵蓋住整個表面，而不容易斷裂。

因為奈米碳管/基材界面的交互作用在奈米碳管的複合材料中是一種很難以瞭解的機械行為，Wagner [39]在多層奈米碳管複合材料薄膜中測試誘導應力的破裂行為，其薄膜厚度約為 200nm，發生破裂的原因不是因為聚合物的固化導致製程誘導應力，就是因為聚合物的變形產生的張力傳導至奈米碳管。Wagner 等人[39]推斷奈米碳管/聚合物界面剪應力在 500MPa 或更高值，這個數值如果是真的，將比現有的尖端複合材料的應力傳導能力更佳，這種界面比單一的基材或奈米

碳管更能承受剪應力。在更進一步的研究中，Lourie 及 Wagner [40] 研究奈米碳管複合材料中張力及壓力破裂現象。

簡[41]研究多壁奈米碳管/酚醛樹脂複合材料發現碳管有增強酚醛樹脂的抗拉強度和降低其電阻值，且隨著碳管含量的增加，強度有明顯的提升。Qian 等人[35]描述奈米碳管/聚苯乙烯複合材料的性質，其中只添加 1 重量百分比(約 0.5 體積百分比)的奈米碳管，其剛性增加了 36-42%，抗拉強度增加了 25%。Ruan 等人[42]以多壁奈米碳管和聚乙烯做成的薄膜，發現當添加 1wt% 碳管，它的應變能提高 150%，延展性增加 140%。奈米碳管改善了複合材料的剛性及強度，但是要獲得奈米碳管本身極佳的剛性、強度及彈性，其界面的強鍵結是很重要的。Song 等人[43]研究 MWNTs/epoxy 複合材料發現均勻分散的碳管將使材料的強度與導電性隨著碳管含量增加而越好，其中添加 1.5 wt% 的碳管將使材料的強度比純 epoxy 強度增強近 20%，而在導電性的量測，epoxy 約為 10^{-9} S/cm，添加 1.5 wt% 碳管使材料的導電性降到 10^{-2} S/cm 左右。

Tang 等人[44]以熔解製程做成的 MWNT/HDPE 複材薄膜，利用小衝壓機測試[45]機械性質，結果顯示碳管含量 0%、1%、3%、5% 所求到的勁度分別為 59.5N/mm、61.8N/mm、62.5N/mm、64.3 N/mm；在最大負載上面，分別為 87N、92N、94N、98N；在承受的能量上，分別為 442N×mm、450N×mm、456N×mm、464N×mm；在破壞面 SEM、TEM 觀察上，可以發現有少部分碳管會有團聚的現象。Park 等人[46]使用微機械電子科技觀察 CNT/epoxy 複材的非破壞檢測及補強效應，微機械電子科技是利用四點探針方法觀察電性質，非破壞檢測是利用 AE(acoustic emission)[47]，測試結果含量 0.5vol% CNT 的體積電阻值在 $1.5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ，含量 2.0vol% CNT 的體積電阻值在 $10^2 \Omega \cdot$

cm；在 electro-pullout test，含量 0.5vol% CNT 的電阻值在 $8.5 \times 10^3 \Omega$ ，含量 2.0vol% CNT 的電阻值在 $6.8 \times 10^3 \Omega$ ；拉伸測試中，含量 2.0vol% CNT 拉伸強度比純樹脂改善 50%，而楊氏模數提升 2 倍。Andrews 等人[48]提到應力由基材傳遞到碳管的機制，其破壞最常見機制有包括：碳管的排列無方向性，兩者間剝離，碳管被拔出，邊界效應，和碳管分散性。文中也提到典型複合材料的破壞機制皆是纖維斷裂，可解釋至少有 10% 彈性拉伸應變會傳遞到嵌入高分子內部的碳管，在這應變情況下大部份高分子基材將會開始變為流塑性。Lau 等人[49]在 2002 年對奈米碳管高分子的複合材料的應力傳遞機制有作詳細討論，提到傳遞機制的要素和碳管處理、幾何外型、基材受到環境和施加負載情況等有關。Ren 等人[50]以拉伸-拉伸疲勞測試單向單壁奈米碳管/環氧樹脂，結果發現其疲勞壽命比起傳統碳纖維/環氧樹脂提高 2 倍，並由 SEM 觀察破壞面發現斷面上有碳管橋接在基材上。

