

## 第三章 文獻回顧

### 3-1 奈米複合材料特性

複合材料可以分成：一、填充奈米粒子的材料，由連續基質相和不連續填充物相所組成。二、填充奈米纖維的複合材料。使用奈米複合材料而不使用簡單的聚合體有許多原因，其中理由如：

- 1、增加硬性、強度，及尺寸安定性。
- 2、增加堅韌性或衝擊強度。
- 3、增加熱扭曲溫度。
- 4、增加機械阻尼。
- 5、減少氣體及液體的可透性。
- 6、改善電性。
- 7、降低成本。

複合材料的性質由組成的性質、填充相的形狀、系統的型態、相與相介面的本質所決定。因此，只要改變形態或界面性質就可以得到許多不同的性質。一個重要的界面性質可影響機械行為，就是相與相之間黏著鍵的強度。然而傳統碳纖維複合材料已被積極開發與研究多年，以奈米碳管當填充物或補強材的研究，是近幾年來的熱門話題，Valentin [7]就針對奈米碳管在研究理論和實驗及工業應用上的主要發展做了一系列的探討，包括了對碳管成長機制、備製方法、碳管機械、物理及化學特性、及其應用性做個完整的回顧。對於奈米碳管在各種技術領域上，還有很廣泛未探索的應用潛力，因此要談奈米碳管複合材料之前，對於奈米碳管的起源、特性及製備方法更是要先了解，因此接下來就對一些奈米碳管的相關文獻做敘述。

### 3-1.1 奈米碳管起源

在介紹奈米碳管前先介紹碳六十， $C_{60}$  原是太空中所發現的物質，早在 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，再與鈹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[8]，如圖 3-1[9]。

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[10]，現在我們稱之為多層奈米碳管如圖 3-2[10]。爾後 1993 年 IBM 及 NEC 又發現單層奈米碳管[11]，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。當理論推測與奈米碳管特性逐步吻合的同時，也為其未來的發展路徑帶來了無限的創造性。

### 3-1.2 奈米碳管的特性

由於奈米碳管是由一層或多層未飽和石墨層組成，隨著不同直徑及螺旋性(chirality)的不同，如圖 3-3[12]，可改變不同的導電性或半導體性質，如表 3-1[13-14]所示；奈米碳管現在所面臨較重大的挑戰為在奈米的等級之下，如何將奈米管的微機械特性、彈性及破斷行為模型化。在奈米碳管及其複合材料在特性上的爭議有(a)缺乏測量奈米碳管其微機械性質最直接的方式，(b)受限於試片的尺寸，準備試片困難，(c)所獲得的間接量測數據並不可靠，(d)測試的試片準備技術不佳，而且缺乏對奈米管的對準及分佈的控制。Treacy 等人[14]以穿透式電子顯微鏡(TEM)測量多層奈米碳管之彈性模數，所得到奈米碳

管的平均模數為 1.8TPa;Wong 等人[15]以 AFM 直接量測多層奈米碳管彈剛性及其強度，以原子力顯微鏡直接分別量測剛性及其強度，得到彈性模數為 1.26TPa，平均彎曲應力為  $14.2\pm 8\text{GPa}$ 。Walters 等人[16]更進一步以 AFM 研究出奈米碳管束的彈性應變，基於他們實驗的應變量及假定奈米碳管彈性模數為 1.25TPa，計算出奈米束狀物之降伏應力為  $45\pm 7\text{GPa}$ 。

由理論計算和許多實驗證實，在機械、物理性質方面具有高強度、高韌性、質量輕、可撓曲、高表面積、表面曲度大、高熱傳導度及熱穩定性、導電性特異等特性，以同尺寸的鋼比較，其抗張強度比鋼的高 100 倍；楊氏模數高達 1TPa 左右；延伸率達百分之幾，並具有良好的可彎曲性，可承受扭轉形變並可彎成小圓環，應力解除後可完全恢復到原來狀態；壓力不會導致奈米碳管的斷裂，一般預測奈米碳管將是非常好的填充材料，可用來加強複合材料的強度。表 3-2[13-14]為奈米碳管與其他材料之機械性質比較。

奈米碳管在某種意義上可以說是一種高分子材料，從另一個角度講，也可以看作是單分子、超分子材料。因為沒有人說出它的分子量有多大，它應有一些類似高分子的加工性質，奈米碳管本身導電且具有很好的力學性能，另外，一些高分子材料可通過局部嵌入奈米碳管而形成結合較緊密介面不明顯的複合材料。未純化的奈米碳管本身含有催化劑多是一些奈米級的磁性無機微球，將這種材料和高分子複合，可以形成氧化物/奈米碳管/高分子之間的奈米複合材料，這種材料在電磁波防護、吸收、武器隱身、暗室塗料、導電黏結劑及磁性塗料方面有特殊用途。

### 3-1.3 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[10]首先發現多層奈米碳管，接著 Iijima[17]及 Bethune 等人[18]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 3-4[19]、雷射氣化法[20]、一氧化碳氣相觸媒沈積法[21]及碳氫化合物化學氣相沈積法(CVD)[22-23]。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，進而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[22-23]。在以 CVD 成長筆直的奈米碳管陣列方面，Ren 等人[22]指出，基材首先要鍍上鎳觸媒層，然後通以高純度的  $\text{NH}_3$  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。



### 3-1.4 奈米碳管高分子複合材料

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，基材不同複合材料的發展，如高分子基材[24-26]，陶瓷基材[27]，並且討論發展這些新複合材料所遇到的挑戰。

Allaoui等人[4]探討多壁奈米碳管/環氧樹脂的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，以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 $6 \times 10^{-2}$  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，也就是說即時碳管含量在增加，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[6]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 [28]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。估計奈米碳管的軸向應力及彈性模數，Wagner等人[28]推斷奈米管/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 [29]研究奈米管複合材料中張力及壓力破裂現象。

Qian等人[26]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，其彈剛性增加了36-42%，抗拉強度增加了25%。Ruan等人[30]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。

Tang等人[3]以熔解製程做成的MWNT/HDPE複材薄膜，利用小衝壓機測試[15]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[31]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)[32]，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 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ ；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[33]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[34]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[35]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。

### 3-2 高分子機械性質

影響聚合體的機械性質的結構因素包含：

1. 分子量
2. 交聯及支鏈
3. 結晶度及結晶形態學
4. 共聚合(雜亂型、嵌段型、及接枝型)
5. 塑化劑
6. 分子的定向
7. 填充物

環境及外加變數也會決定高分子機械行為

1. 溫度
2. 時間頻率或應力速率
3. 壓力
4. 應力及應變大小
5. 熱處理及熱過程



其中溫度和時間對高分子聚合體的性質的影響較金屬為大，此乃因為高分子聚合體的黏彈體性質。所謂黏彈性即同時具備黏性液體，其變形速率及應力成正比的性質，以及彈性固體，其變形量與應力成正比的雙重性質。在黏性體系統中，所有的功將以熱的形式逸散；然而在彈性體系統中，所有功將以位能的型態儲存起來。由於高分子聚合體具有這兩種特性，才使的他們的行為變的非常複雜。

交聯性或熱固性聚合體會藉著降低溫度來停止內部化學反應時，可能只有部分聚合體硬化而已。此種聚合體的硬化反應，可能緩慢地長期進行，也可能因為聚合體加熱而加速進行[36-37]。



### 3-3 複合材料疲勞性質

「疲勞」定義為材料承受小於極限值的週期性反覆應力或應變，導致材料內部產生漸進式的破壞，研究疲勞破壞旨在對結構體進行壽命的評估。

在西元 1840 年「疲勞」這個名詞首先被提出用來表示循環負載。西元 1852-1870 年間，在學者 Fuch 以及 Stephens[38]的著作中，指出德國科學家 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，並指出施於物件的應力範圍(stress range)為疲勞破壞之主要因素。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。

### 3-4 疲勞破壞機制

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；但是對於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[39-40]。Reifsnider 等人[41]將其破壞機構分為五階段(圖 3-5)[41]：

1. 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。

2. 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)。
3. 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。
4. 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。
5. 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。

### 3-5 應力(S)與破壞週次( $N_f$ )間的關係

當複合材料受疲勞負荷時，所能承受的破壞週次，一般而言會隨著所承受的應力增加而減少，若為高應力等級，則以纖維斷裂的破壞為主導，低應力等級則為緩慢的基材裂縫成長破壞。因為複合材料的破壞模式相當複雜，故大多數學者多建立半經驗公式，來預估應力與破壞週次S- $N_f$ 曲線間的關係。1986年 Hwang與 Han[42]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(3-1)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

### 3-6 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[43-44]，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 3-6。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，主要原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[45]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材料內部粒子產生交互作用，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。重複震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。