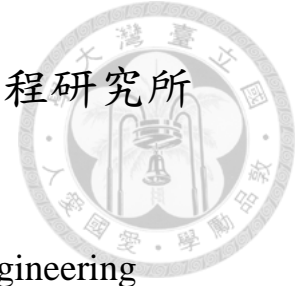


國立臺灣大學工學院工程科學及海洋工程研究所



碩士論文

Department of Engineering Science and Ocean Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

多壁奈米碳管對於聚氨酯塗層之抗蝕及水下吸音特性
影響之研究

The Study of MWCNTs with Polyurethane Coating for
Anti-corrosion and Underwater Acoustic Absorbing Effect

顧寶而

Bao-Er Gu

指導教授：李岳聯 博士

Advisor : Yueh-Lien Lee, Ph.D.

中華民國 106 年 7 月

July, 2017

致謝



承蒙指導教授李岳聯老師在這兩年給予學生在課業及論文研究上之諄諄教誨與指導，並在我的研究方面給予許多寶貴的建議，讓研究從無到有，得以順利完成，學生也敬祝老師您敬意與謝意。

感謝林招松教授、黃心豪教授及王朝正教授百忙之中願意撥空前來參加學生口試，並提供學生寶貴意見，使學生的碩士論文與實驗能更加完善與成熟。

感謝中科院周郁傑博士於水下吸音實驗的鼎力協助，以及願意教導學生在此方面之學問，學生方能完成本文之實驗，學生也敬祝周博士您的研究能順遂如雲，並開啟我國水下科技的新章。

感謝結構實驗室的奕惟一起協助探討阻抗管模擬的研究，也祝福你盡快完成研究。

感謝一同建立實驗室夥伴們的這些日子來的陪伴。忠縈學長雖然已畢業，但是仍會不時前來替我們打氣；介宇與佩穎感謝你們兩位讓我在這兩年來日子裡充滿歡樂，還有念慈、仲堯、哲維、韋瑄、昱彤及千彥，雖然與你們認識時間不多，但是這段與你們的相處日子很歡樂，也祝你們研究能夠順利進展並如期畢業。

最後要特別感謝從小養育我的父母，給予我許多的照顧、關心與鼓勵，謝謝你們的栽培、陪伴與支持，使我從小到大都能夠無憂無慮地學習，使能順利完成學業。

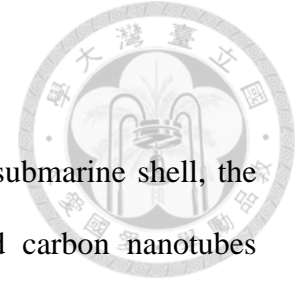
最後再一次敬祝大家永遠健康、平安與順事如意。

摘要

本研究為探討適合塗布於潛艦外殼之抗蝕及吸音塗層，乃採以聚氨基酯 (Polyurethane, PU) 塗料搭配不同重量百分比 (wt%) 之多壁奈米碳管 (Multiwall Carbon nanotubes, MWCNTs) 來評估各塗層之抗蝕與吸音能力，以評估在不同含量之奈米碳管情況下對各塗層之抗蝕及吸音效果的影響。根據文獻顯示，PU 塗層除有良好抗蝕性外，同時也具有與水相匹配之聲阻抗特性，因此本研究中，選用 PU 當作抗蝕及吸音塗層之基材。在實驗中主要可分為塗層抗蝕、附著、物理與吸音之四項主要測驗。在抗蝕測驗中，將各塗層浸泡於 3.5 wt% 氯化鈉 (NaCl) 溶液，並藉由交流阻抗法與動電位極化法檢測不同奈米碳管含量對於塗層之長時間之抗蝕能力表現，另外還以業界常用之鹽霧試驗來加速各塗層之腐蝕，以此判斷各塗層之腐蝕型態的變化，為判斷塗層與底材之附著優劣程度對於抗蝕表現，乃採以百格試驗與拉拔試驗進行檢測，緊接著再以光學顯微鏡及場發射掃描式電子顯微鏡觀察不同奈米碳管含量對於 PU 塗層之表面形貌影響，同時本文為了解具有高物理特性之奈米碳管對於 PU 塗料之材料性質影響，分別再以動態機械分析與拉伸試驗進行實驗驗證，而各塗層於水下吸音能力之優劣，乃將各塗層放置於充水式阻抗管當中，並以 2,000-6,000 Hz 之頻率為各塗層進行水下吸音檢測，然而為實際驗證各塗層之吸音效果，本文最終輔以 COMSOL 軟體進行吸音實驗之佐證。實驗結果證實，添加 0.4 wt% 奈米碳管於 PU 塗層可明顯改善塗層於長時間下之抗蝕能力，而當 PU 塗層添加 1 wt% 奈米碳管後，其附著性、阻尼性質與機械強度皆顯示出最佳特性，而在水下吸音方面，更是近乎減少純 PU 之 20% 的聲波反射，而 COMSOL 模擬更是判斷出與實驗同樣之趨勢。

關鍵字:聚氨基酯、奈米碳管、抗蝕、水下吸音、模擬

Abstract



To study the anti-corrosion and sound-absorbing coating for submarine shell, the Polyurethane(PU) coating with different contents of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) were used to evaluate the effect in anti-corrosion and sound-absorbing. The previous literatures showed that the PU coating not only can against corrode but also absorb acoustic. Therefore, PU was chosen for the coating of anti-corrosion and sound-absorbing in this study. There are four major experiments which were anti-corrosion test, adhesion test, physical test and underwater acoustic absorption test to evaluate the influence by addition of different contents of MWCNT of PU coating. First one was corrosion test. The electrochemistry impedance spectroscopy(EIS), potentiodynamic were used to measure the anti-corrosion properties of composite coatings which were immersed in 3.5 wt% NaCl solution. Salt spray test was utilized to qualified the composite coatings corrosion resistance. The tape test and pull-off test were used to determine the adhesion strength between the coatings and the substrate. The surface morphology of composite coatings was observed by optical microscopy and field emission scanning electron microscopy. The dynamic mechanical analysis and tensile tests were carried out to characterize the material properties of PU. The underwater acoustic test was conducting by putting coatings into impedance tube with the frequency range of 2,000-6,000 Hz to measured underwater reflection coefficient. COMSOL simulation was conducting to verify the underwater sound-absorbing experiment. The results suggested the PU coating with 0.4 wt% MWCNT significantly improved the corrosion resistance over the long period of time. And, the PU coating with 1 wt% MWCNT showed the best properties in the adhesion, damping and mechanical strength. In the underwater acoustic absorption test, the PU coating with 1 wt% MWCNT reduced 20% of the reflection coefficient of PU coating, and the

simulation also shows the same trend as the experiment.

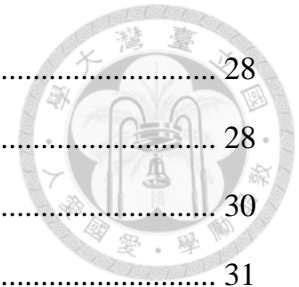
Keyword: polyurethane, CNT, anti-corrosion, underwater sound-absorbing simulation



目錄

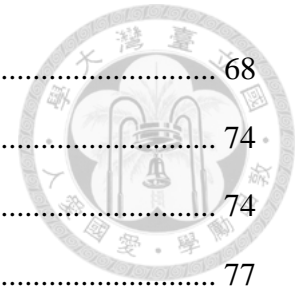


致謝	I
摘要	II
Abstract.....	III
目錄	V
圖目錄	VIII
表目錄	XI
第一章 前言	1
第二章 文獻回顧	3
2-1 腐蝕的介紹與分類	3
2-1-1 腐蝕的介紹	3
2-1-2 腐蝕的分類	6
2-2 高分子塗料介紹	14
2-2-1 環氧樹脂介紹	14
2-2-2 聚氨酯介紹	14
2-3 奈米碳管簡介	15
2-3-1 奈米碳管的起源	16
2-3-2 奈米碳管的性質	17
2-4 奈米複合塗料研究	18
2-4-1 奈米複合塗料之抗蝕	18
2-5 吸音原理與水下吸音材料介紹	23
2-5-1 吸音原理	23
2-5-2 水下吸音材料介紹	23
2-5-3 高分子吸音材料介紹	25
第三章 實驗方法及步驟	28



3-1 材料來源.....	28
3-2 實驗流程.....	28
3-3 塗層製作.....	30
3-4 塗層抗蝕試驗.....	31
3-4-1 交流阻抗量測.....	31
3-4-2 動電位極化法量測.....	33
3-4-3 鹽霧試驗.....	33
3-5 塗層附著性試驗.....	34
3-5-1 百格試驗.....	34
3-5-2 拉拔試驗.....	36
3-6 塗層表面形貌分析.....	37
3-6-1 光學顯微鏡分析.....	37
3-6-2 場發射槍掃描式電子顯微鏡分析.....	38
3-7 塗層物理性質試驗.....	39
3-7-1 動態機械分析.....	39
3-7-2 拉伸試驗.....	40
3-8 水下吸音試驗與模擬.....	41
3-8-1 水下吸音試驗.....	41
3-8-2 水下吸音模擬.....	44
第四章 實驗結果與討論.....	45
4-1 塗層抗蝕試驗.....	45
4-1-1 交流阻抗試驗.....	45
4-1-2 動電位極化試驗.....	55
4-1-3 鹽霧試驗.....	58
4-2 塗層附著性試驗.....	65
4-2-1 百格試驗.....	65

4-2-2 拉拔試驗	68
4-3 塗層表面形貌分析	74
4-3-1 光學顯微鏡觀察與分析	74
4-3-2 掃描式電子顯微鏡觀察與分析	77
4-4 塗層物理性質試驗	81
4-4-1 動態機械分析	81
4-4-2 拉伸試驗	86
4-5 水下吸音材料之特性與水下吸音測試	88
4-5-1 水下吸音材料之材料特性	88
4-5-2 水下吸音測試	91
4-5-3 水下吸音模擬	95
第五章 結論	101
第六章 未來工作	103
參考文獻	104



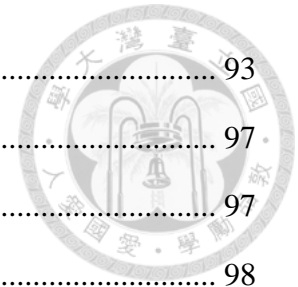
圖目錄



圖 2-1 三豐百貨倒塌圖	4
圖 2-2 阿羅哈航空 243 號班機毀損圖	4
圖 2-3 I-35W 大橋崩塌圖	5
圖 2-4 高雄地下管線氣爆圖	5
圖 2-5 均勻腐蝕圖	7
圖 2-6 孔蝕發生示意圖	8
圖 2-7 間隙腐蝕原理示意圖	9
圖 2-8 304 不鏽鋼之粒間腐蝕簡易圖: (a)晶體結構; (b)晶界腐蝕圖	10
圖 2-9 應力腐蝕流程示意圖	11
圖 2-10 伽凡尼腐蝕示意圖	12
圖 2-11 飯島澄男發現之奈米碳管 TEM 圖	16
圖 2-12 (a)單壁奈米碳管(SWCNT); (b)多壁奈米碳管(MWCNT)圖	17
圖 2-13 奈米碳管對於環氧樹脂之(a)抗蝕; (b)附著力結果圖	19
圖 2-14 不同含量之奈米碳管對於(a)環氧樹脂; (b)聚氨酯之抗蝕結果圖	19
圖 2-15 奈米碳管對於(a)聚氨酯; (b)環氧樹脂之動電位極化結果圖	20
圖 2-16 奈米碳管於聚氨酯之(a)應力-應變試驗圖; (b)動態機械分析圖	22
圖 2-17(a)不同含量之奈米碳管; (b)不同官基化之奈米碳管之吸音實驗	26
圖 2-18(a)C.H. Zhang; (b)C. M. Wu 團隊之於空氣中之吸音實驗	27
圖 3-1 實驗流程圖	29
圖 3-2 滾塗棒圖	30
圖 3-3 恆電位儀圖	32
圖 3-4 恆電位儀架設示意圖	32
圖 3-5 鹽霧試驗機圖	34
圖 3-6 拉拔試驗機圖	36
圖 3-7 鋁釘與塗層之附著圖	37

圖 3-8 光學顯微鏡圖.....	37
圖 3-9 場發射槍掃描式電子顯微鏡圖.....	38
圖 3-10 動態機械分析儀圖.....	40
圖 3-11 Q800-DMA 圖.....	41
圖 3-12 阻抗管圖.....	43
圖 3-13 水下吸音實驗示意圖.....	43
圖 4-1 各塗層浸泡於 3.5 wt% 氯化鈉腐蝕液一天之波德圖.....	48
圖 4-2 PU 塗層之(a)波德圖；(b)奈奎斯特圖；(c)奈奎斯特之放大圖.....	49
圖 4-3 PU/CNT_0.1 塗層之(a)波德圖；(b)奈奎斯特圖(c)奈奎斯特之放大圖.....	50
圖 4-4 PU/CNT_0.4 塗層之(a)波德圖；(b)奈奎斯特圖.....	51
圖 4-5 PU/CNT_0.7 塗層之(a)波德圖；(b)奈奎斯特圖(c)奈奎斯特之放大圖.....	52
圖 4-6 PU/CNT_0.7 塗層之(a)波德圖；(b)奈奎斯特圖(c)奈奎斯特之放大圖.....	53
圖 4-7 複合塗層阻擋腐蝕液滲透機制圖.....	54
圖 4-8 各塗層浸泡於 3.5 wt% 氯化鈉腐蝕液之第 1 天極化曲線圖.....	57
圖 4-9 各塗層浸泡於 3.5 wt% 氯化鈉腐蝕液之第 28 天極化曲線圖.....	57
圖 4-10 百格試驗膠帶(A)純聚氨酯、(B)0.1 wt%、(C)0.4 wt%、(D)0.7wt% 與(E)1 wt% 前；(a)純聚氨酯、(b)0.1 wt%、(c)0.4 wt%、(d)0.7wt% 與(e)1 wt% 撕後圖.....	67
圖 4-11 各塗層未浸泡之附著力圖.....	71
圖 4-12 各塗層浸泡後 28 天之附著力圖.....	71
圖 4-13(a)聚氨酯、(b)0.1、(c)0.4、(d)0.7 與(e)1 wt% 浸泡後 28 天之表面觀察.....	73
圖 4-14(a)底材、(b)聚氨酯、(c)0.1、(d)0.4、(e)0.7 與(f)1 wt% 之光學顯微鏡觀察.....	75
圖 4-15(a)聚氨酯、(b)0.1、(c)0.4、(d)0.7 與(e)1 wt% 之電子顯微鏡觀察.....	78
圖 4-16 高分子材料之儲存能量與損失能量之示意圖.....	82
圖 4-17 各塗層於-20°C 至 40°C 之儲存模數.....	84
圖 4-18 各塗層於-20°C 至 40°C 之損失模數.....	84
圖 4-19 各塗層於-20°C 至 40°C 之損失正切.....	85
圖 4-20 各塗層拉伸試驗之結果圖.....	87

圖 4-21 各塗層於水中實際反射係數之測量結果圖	93
圖 4-22 文獻[97]之實驗與模擬結果圖	97
圖 4-23 本文參照文獻[97]所使用之模擬結果圖圖	97
圖 4-24 本文模擬不搭配底材之各塗層示意圖	98
圖 4-25 各塗層不搭配底材於水中反射係數之模擬結果圖	98
圖 4-26 本文模擬搭配底材之各塗層示意圖	99
圖 4-27 各塗層搭配底材於水中之反射係數結果圖	99
圖 4-28 不同損耗因子之反射係數之模擬結果圖	100



表目錄



表 2-1 常見材料應力腐蝕比較表.....	11
表 2-2 各種金屬元素的標準還原電位表.....	13
表 2-3 奈米碳管與其它常見之材料性質比較表.....	18
表 3-1 聚氨酯與不同含量之奈米碳管命名表.....	30
表 3-2 ASTM D3359-09 百格試驗附著力等級表.....	35
表 4-1 各塗層於不同浸泡時間下之低頻總阻抗值表.....	54
表 4-2 各塗層於不同浸泡時間下之腐蝕電位與腐蝕電流密度表.....	58
表 4-3 各塗層靜至於不同時間之鹽霧試驗之表面情形.....	62
表 4-4 各塗層以 ASTM D3359-09 規範下之百格試驗評定等級表.....	68
表 4-5 各塗層於浸泡前後之拉拔試驗附著力之值表.....	71
表 4-6 各塗層於不同時間之拉拔試驗表面情形.....	72
表 4-7 各塗層於 25°C 下之動態機械分析結果表.....	85
表 4-8 各塗層於室溫下之拉伸試驗結果表.....	87
表 4-9 各塗層之機械性質表.....	89
表 4-10 各塗層經由密度與聲速相乘後之聲阻抗(Z_c)表.....	89
表 4-11 不同材料間之聲阻抗(Z_c)表.....	90
表 4-12 各塗層於 2,000-6,000 Hz 之反射係數表.....	94
表 4-13 各塗層之聲阻抗、損失正切與損失正切下之結果表.....	95
表 4-14 文獻[97]提供之材料參數表.....	97
表 4-15 各塗層不搭配底材於水中之模擬材料參數表.....	98
表 4-16 各塗層搭配底材於水中之模擬材料參數表.....	99
表 4-17 模擬不同損耗因子之反射係數差異表.....	100


第一章 前言



一般身處於嚴苛腐蝕環境之船舶、海洋結構物與水下載具，因長期暴露於海洋環境中，使艦身之鋼構結構物易遭受腐蝕因子攻擊而產生化學反應的交互作用使鋼材結構的腐蝕情形隨時間的演變日益嚴重，進而引發結構之腐蝕破壞，最終導致經濟與人身安全之損失[1]。因此為減緩腐蝕發生之速度並提升船隻之使用壽命，目前艦身外殼表面都會披覆一層高分子塗層使其能屏障海洋環境之腐蝕因子與鋼材之直接接觸，以達到防治與延緩腐蝕發生之對策，其中對於需長時間潛入深海中之潛艦更為必要之防治手段。

潛艦為一款能於海面上航行又能潛至深海中之特殊軍用水下載具，然而也因潛艦必須要能長時間在水下從事任務，也因此潛艦之工作環境屬於腐蝕條件極為嚴苛的海洋環境，同時也因潛艦之特殊的軍用需求，必須具備隱密性以及高匿蹤的作戰能力，使減少潛艦在潛航時被敵方聲納發現的機會。因此對於潛艦而言，除要考慮它外殼表面所塗佈之塗層的抗蝕能力外，更必須要重視它的軍用需求。傳統上，潛艦的艦身會鋪設高分子材料所構成之消音瓦來達到隱蔽及匿蹤的效果，但是消音瓦一般來說較適用於潛艦表面曲率較小的區域，對於曲率較大之艦身，諸如：船尾及船舵等，可能會有難以鋪設或易脫落等問題[2]。

高分子材料中的吸音能力主要是來自於高分子材料特有的黏彈性特性，使聲波在入射之材料中時，發生形變來提供阻尼損耗[3-5]，達到減少聲波反射回去之能量，在此之中聚氨酯(Polyurethane, PU)，乃因具有與水較為匹配之聲阻抗特性[6]，使聲波不易被反射而進入材料外，同時聚氨酯還擁有優異之阻尼性能[7, 8]，也因此其可廣泛當作吸音材料選項之一，而另外聚氨酯還具備優異之耐蝕性、附著性、化學穩定性及優異加工性等綜合性能[9, 10]，讓聚氨酯塗料成為一常用於海洋及工程結構物之抗蝕塗料，然而一般單一性質的有機塗層，因無法長時間的抵擋海洋環境中的腐蝕因子滲透，也因此為改善有機高分子塗料之性質，藉由添加奈米填料之相關研究已被廣泛地被探討[11-15]。在此之中，奈米碳管(Carbon nanotube,



CNT)為一中空管狀之結構，因其具備高抗拉強度、高視徑比和高比表面積之特性[16]，再加上其優異的物理與機械性質[17-19]，讓其可被視為一種加強基材特性之理想奈米添加物[20, 21]。

本文藉由以聚氨酯塗料搭配不同含量之奈米碳管，並藉由相關實驗檢測各塗層之抗蝕、附著、表面微結構、材料物理性質與吸音特性，以此探討不同奈米碳管含量對於塗層之抗蝕及吸音特性之影響分析，藉此改善潛艦難以鋪設消音瓦之區域與艦身曲率變化較大之區域的消音瓦易脫落問題，並能有助於我國潛艦外殼表面之匿蹤塗層之技術發展。

第二章 文獻回顧



2-1 腐蝕的介紹與分類

2-1-1 腐蝕的介紹

腐蝕不但是一種具有自發性且還是緩慢逐步形成，甚至不易在短時間輕易被察覺的現象，也因此時常被忽略，直到發生難以挽回後果之重大災難時，腐蝕現象才會被重視。腐蝕大至材料與環境間發生的化學或電化學作用，進而導致材料受損以致喪失其原有之功能的現象；腐蝕也可小至金屬與環境間的物理與化學變化而使金屬的原性能發生損傷使構造受損的現象。在日常生活周遭常可隨處遇見腐蝕的跡象，諸如校園內的腳踏車、大樓外的冷氣、窗架、公共建設的橋樑、管線，甚至海水中的船舶與潛艦等等，必然皆受到腐蝕的影響。

材料一旦發生腐蝕不但會造成財產的損失，更甚者它會導致材料整體結構之耐久性與安全性大幅下降，進而嚴重危及到大眾的生命安全。根據統計，有關於腐蝕所造成的工業損害甚至能夠高於各類事故與天然災害的總和[22]。2015 年的美國因腐蝕而造成的工業損害高達 2.7 兆美金，佔美國國內生產毛額的 3.2%。2016 年的大陸則同樣也因腐蝕而造成之工業損害高達 2 兆以上之人民幣，佔當年大陸國內生產毛額的 3.3%。由此可知腐蝕所造成的損害是世界各國無一避免的共同問題。腐蝕現象的發生雖然緩慢且難以在短時間內發現，但是腐蝕所造成的每件重大工業損害卻總是能深深地刻印在你我心中。以下將逐步介紹每件由腐蝕所造成之重大悲劇事件。

例一：西元 1995 年 6 月 29 號，南韓首爾瑞草區的知名三豐百貨發生建築物自行倒塌的事件。該起事件不但造成上千名觀光客的傷亡，也連帶造成龐大財產損失，甚至成為當時建築物自行倒塌造成傷亡最慘烈的案例。根據事後調查報告分析，該建築物因使用未經處理的海沙當作填料，使得混凝土中的鋼筋受到強烈的腐蝕侵蝕[23]，以至於無法再承受住大樓重量，最終自行崩塌。如圖 2-1 所示。



圖 2-1 三豐百貨倒塌圖[24]

例二：西元 1988 年 4 月 28 號，一班由夏威夷希洛起飛至檀香山的阿羅哈航空 243 號班機在飛行高空中因機身前半部上方之機殼破裂，導致部分機組人員死亡外，還造成其餘乘客與機組人員的輕重傷。根據事後飛安調查報告提及該班機前半部之機艙天花板，因本身存有些微裂縫而導致水分子滲透並進而產生機殼腐蝕與金屬疲勞[25]。如圖 2-2 所示。

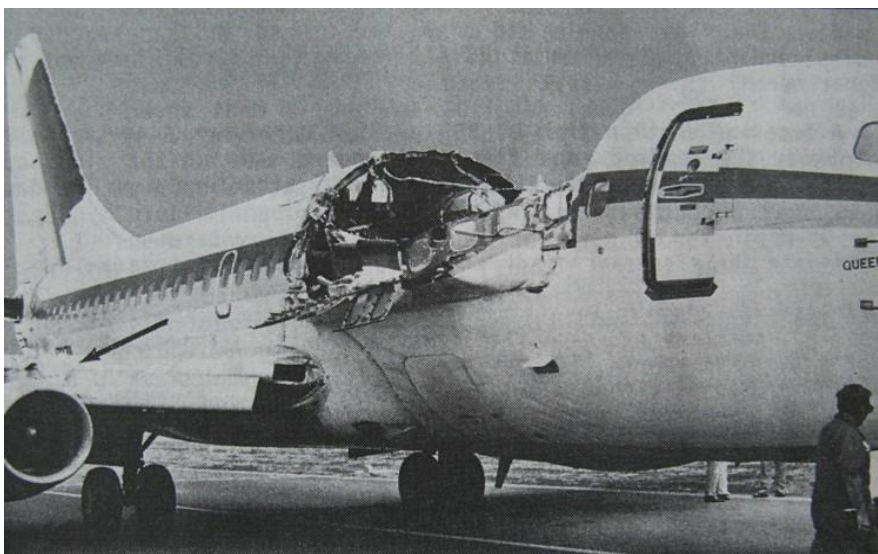


圖 2-2 阿羅哈航空 243 號班機毀損圖[24]

例三:西元 2007 年 8 月 2 號,在美國明尼蘇達州境內的 I-35W 大橋突然發生崩塌事故,該起事件造成高達數十輛車輛掉落至密西西比河,同時還造成 6 人以上的傷亡。根據事後調查報告的紀錄,該起意外之所以發生乃因橋墩的結構發生腐蝕現象[26],以至於橋墩無法在負荷橋面上方重量,使得 I-35W 大橋最終崩垮。如圖 2-3 所示。

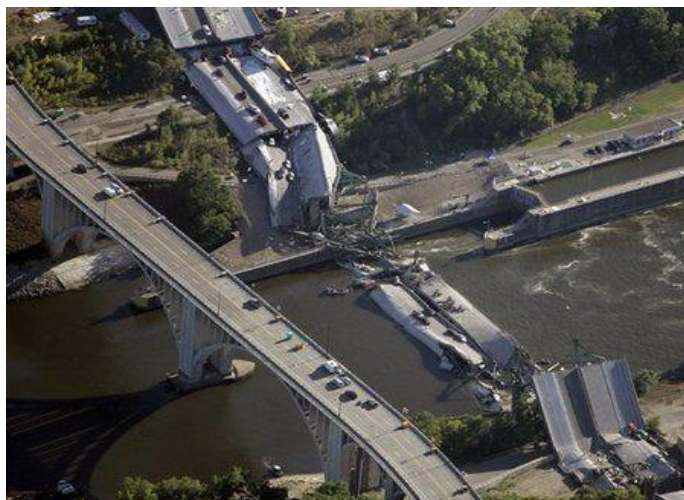


圖 2-3 I-35W 大橋崩塌圖[27]

例四:西元 2014 年 7 月 31 號,高雄市苓雅區的石化管線爆炸事故,其因於地下天然氣管線洩漏引起爆炸事故,不但造成上百名人員傷亡,並也造成該區嚴重財產損毀。根據事後調查報告,該起事件乃因地下管線日漸腐蝕以至於管壁厚度變薄,最終導致無法負荷管內之氣壓,最終也因而產生此次悲劇。如圖 2-4 所示。



圖 2-4 高雄地下管線氣爆圖[24]

上述所呈現出的各式因腐蝕所造成之重大事故，可見得腐蝕所造成之危害是不可小覷的，也因此各行各業對於如何防治腐蝕乃為一重要之任務。

傳統上，海洋工業為防治腐蝕所進行最常用之措施為藉由在結構外殼表面塗抹一保護層來保護其不受惡劣嚴苛的腐蝕侵蝕，而藉由塗層的屏障來防止鋼材表面與周遭環境的直接接觸而造成的材料劣化現象。同樣地對於長時間處於惡劣嚴苛環境威脅下的潛艦而言，其因作戰需求使得潛艦必須能長時間在水下從事任務，也因此有效的預防腐蝕發生同樣屬於其重要之課題。

2-1-2 腐蝕的分類

對於一般金屬腐蝕而言，按腐蝕機制可別分成均勻腐蝕和局部腐蝕。在日常生中常見的鐵鏽蝕現象就可歸類為均勻腐蝕，均勻腐蝕對於底材之金屬的損毀是可以預期的，而對於其他材料的腐蝕行為而言，其腐蝕現象則是屬於局部腐蝕。局部腐蝕因難以用肉眼判斷，也因此腐蝕對於底材之破壞難以進行預測，也因而腐蝕所造成之重大災難多半是由局部腐蝕所造成的。下列將分別介紹均勻腐蝕及局部腐蝕之定義。

均勻腐蝕(General Corrosion)[28]

微觀上可將均勻腐蝕視為當一金屬放置於電解液時，其中金屬會有部分之區域因環境的關係而表現出相對陽極，金屬的各個部位將會不斷地循環發生此現象，並且造成金屬表面有均勻的電化學腐蝕行為；巨觀上通常視金屬厚度均勻的變薄所呈現出的破壞機制。最為常見的均勻腐蝕例子即為鐵生鏽。均勻腐蝕在腐蝕過程中因緩慢且危害性較小，加上可易於觀察，也因此容易防範均勻腐蝕。通常為防範均勻腐蝕的發生，可藉由在金屬表面塗抹保護層或使用陰極保護等相關方法來達到防治效果。如圖 2-5 所示。



圖 2-5 均勻腐蝕圖[24]

孔蝕(Pitting Corrosion)[29]

孔蝕另稱點蝕，屬於一種局部的腐蝕形態。氯離子是引發孔蝕發生的主要原因，其中鈍化金屬為最常見到孔蝕現象。當材料所屬環境發生氧濃度的差異、氯離子充足與 pH 值降低的，這三個條件便會引發材料發生孔蝕現象。藉由圖 2-6 可顯示在海水中的金屬自行催化孔蝕現象。在金屬表面凹陷處因液體流動不順暢而缺少氧氣，相比於周遭富含氧氣的區域而言將形成一氧的濃度差之電池行為，也就是說在凹陷處是陽極，而富氧區為陰極，陽極區因金屬缺氧而產生分解反應導致帶正電之離子聚集，並吸引環境中帶負電的氯離子，同時金屬離子在水中又發生水解作用而導致氯離子也被凹陷處織帶正電金屬離子吸引，使得凹陷處的 pH 值下降，最終使得凹陷處聚集氯離子與氫離子，加劇了腐蝕的行為，同時又受到氯離子的影響，凹洞內之金屬加速水解作用，使其脫離金屬表面而加大揚及反應的行為，此一連串的現象便導致凹洞內惡性循環的腐蝕行為，進而造成金屬底材損壞。

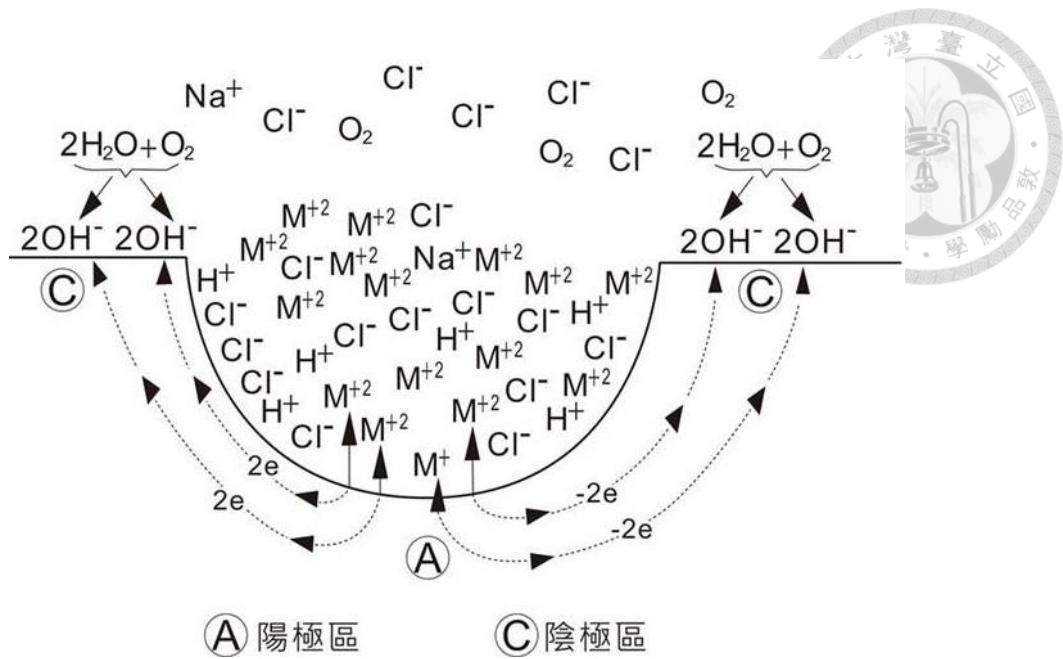
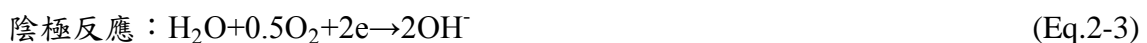


圖 2-6 孔蝕發生示意圖

間隙腐蝕(Crevice corrosion)[30]

間隙腐蝕屬局部腐蝕之一，其常發生於金屬組織之縫隙內。間隙腐蝕發生之條件，必須滿足當材料組織縫隙內有足夠之液體進入，且該縫隙內部之空間能使液體留滯而不流出。其原因為當金屬在進行均勻腐蝕時，由於金屬組織之縫隙因滯留不通，造成氧濃度的差異而使 pH 值減少，並使富氧區引發陰極反應，而缺氧區發生陽極反應，因此形成濃度差所造成的電化學反應，最終再加上金屬組織之縫隙內的氧無法補充，導致缺氧區的陽極會持續反應，加劇腐蝕所造成之破壞。在金屬組織之縫隙內的陽極反應與縫隙外的陰極反應式如下：



一般來講，間隙腐蝕常發生於材料之合成孔隙、焊接時之焊接縫隙與附著汗泥的汽車底盤等。間隙腐蝕原理之示意圖如圖 2-7 所示。

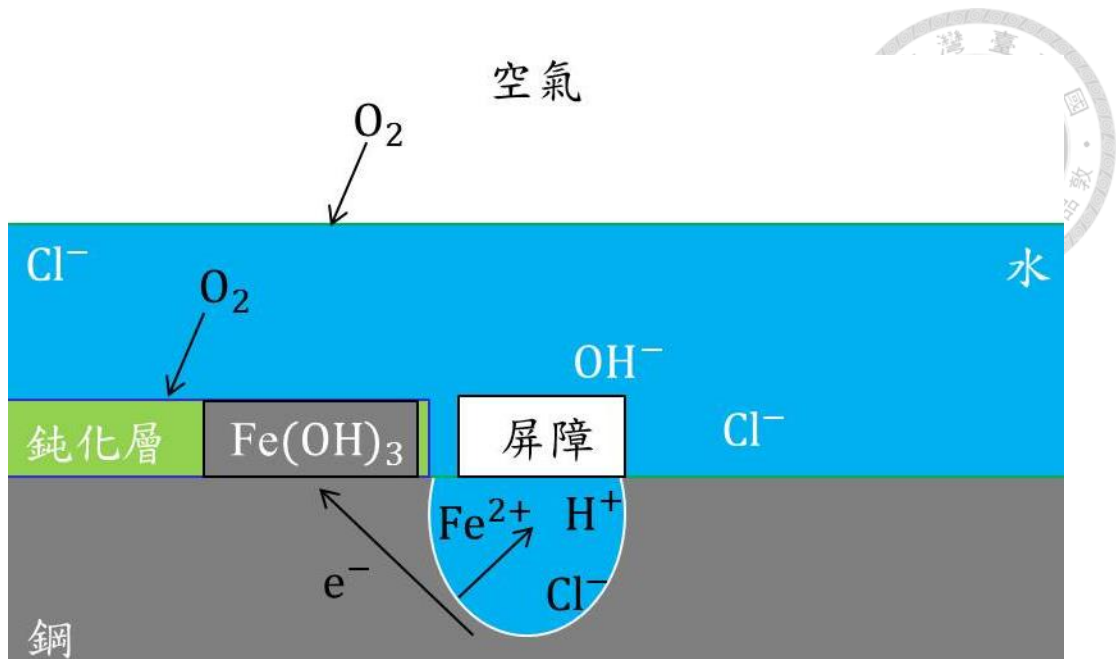


圖 2-7 間隙腐蝕原理示意圖

粒間腐蝕(Intergranular corrosion)[31]

粒間腐蝕也同屬於局部腐蝕之一，其發生在合金中之晶界與晶界間的腐蝕現象。大多數之金屬或合金皆為多晶結構的材料所構成，晶體結構中的晶粒可被視為陰極區，而晶界則可被視為陽極。當一合晶材料於特定腐蝕環境中發生沿晶界與晶界間的腐蝕時，其晶界的融解速率高於晶粒，也就造成晶粒之間的結合力下降。粒間腐蝕發生後，雖然金屬材料表面仍能保持一定之金屬色澤，且外型與尺寸也幾乎都能保持不變，也因此幾乎無法從材料外觀觀察出晶界間的腐蝕現象，但是晶粒間的結合力必定會有所下降，也因此當材料受到外力作用時，材料之表面將會產生破裂現象。

最明顯之例子即為 304 不鏽鋼合金。當 304 不鏽鋼合金在熱處理與燒結等加熱過程中，使金屬溫度達到 425-815°C 的敏感化溫度時，晶界處便會析出碳化鉻 (Cr₂₃C₆)，導致晶界間缺少鉻(Cr)而成為缺鉻區。在缺少鉻的保護之下，304 不鏽鋼合金的晶界處防蝕能力將為此而大幅滑落，也因此晶界處便相當容易在腐蝕環境下發生粒間腐蝕。如圖 2-8 所示。

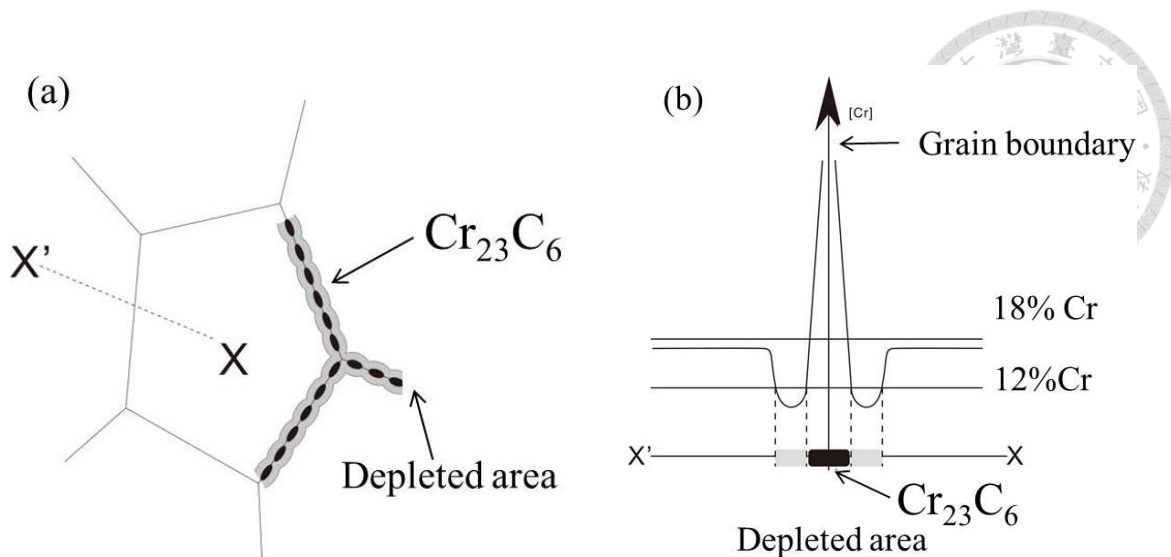


圖 2-8 304 不鏽鋼之粒間腐蝕簡意圖:(a)晶體結構；(b)晶界腐蝕圖[24]

應力腐蝕(Stress Corrosion Cracking)[32]

應力腐蝕泛指材料身處於腐蝕環境中且持續受到外力施加，當材料因同時遭到外力與腐蝕因子的兩者共同攻擊下，使得材料發生脆性的斷裂現象。應力腐蝕所發生的條件必須包含特定的敏感材料、持續性的外力作用與腐蝕因子的三者條件，此三者條件必須同時作用才會引發應力腐蝕的現象。下列所呈現為應力腐蝕之特性：

- (1) 特定材料對應於特定環境下的作用下，應力腐蝕才會發生，也就是所謂的材料與環境間有一定之選擇性。表 2-1 呈現出常見之合晶材料與其相對應之應力腐蝕對照表。由此表可發現材料並非一定要處於惡劣的腐蝕環境中才會發生應力腐蝕，反而是在某些非腐蝕環境中卻也有應力腐蝕發生的行為。
- (2) 材料受到遠低於降伏強度之持續性外力作用所發生之應力腐蝕現象，且該外力。不管是拉伸或壓縮皆能引發應力腐蝕所需之應力。
- (3) 材料因應力腐蝕所造成的破壞形式可分為沿晶與穿晶兩者。

目前有相當多的研究學者與業界對應力腐蝕進行更多相關研究，諸如各式材料、腐蝕環境與外力大小之組合系統。如表 2-1 呈現。

材料表面的缺陷往往都是造成應力腐蝕的裂縫起始處，諸如材料表面因腐蝕環

境而造成表面凹痕與蝕孔等，都是可被視為應力腐蝕破裂的起始處，並隨時間下而導致缺陷茁壯，最終導致材料整體破壞。如圖 2-9 所呈現出之應力腐蝕流程圖。

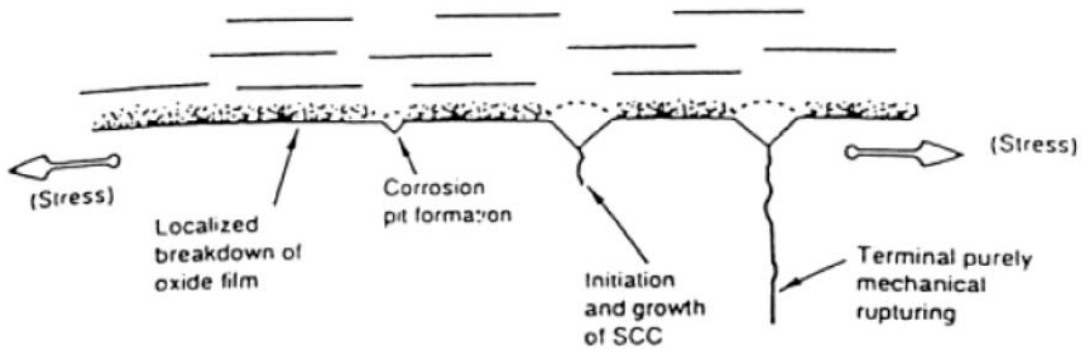


圖 2-9 應力腐蝕流程示意圖[33]

表 2-1 常見材料應力腐蝕比較表[34]

Chemical species	Alloy	Temperature
Chlorides in aqueous solution	Austenitic stainless steels	Above room temp.
	High-strength steels	Room temp.
	High-strength aluminum alloys	Room temp.
Fluoride ions	Sensitized austenitic stainless steel	Room temp.
Fused chloride salt	Titanium and Zr alloys	Above m.p. of salt.
O ₂ dissolved in water	Sensitized stainless steels	300°C
Hydroxides(NaOH, KOH)	Carbon steels	100°C
Nitrates in aqueous solutions	Carbon steels	100°C
H ₂ S gas	High-strength low alloy steels	Room temp.
N ₂ O ₄ liquid	Titanium Alloys	50°C
Nitrogen oxides plus moisture	Copper alloys	Room temp.
Aqueous NH ₃ and ammonium salts in aqueous solution	Copper alloys	Room temp.

加凡尼腐蝕(Galvanic Corrosion)[35]

當兩種不同金屬碰觸在一起且同時浸泡於腐蝕環境中時，電位較低或化學活性較高者，該金屬將會加速腐蝕，而電位較高或化學活性較低者則是會降低其腐蝕速率。金屬的活性可藉由金屬元素之標準還原電位表得知，如表 2-2 所示。當兩種不同電位之金屬共同在同一電解液進行碰觸時，電位之差異將會導致金屬局部形成微電池(Micro Cell)，也就是電位較低者會變成陽極，電位較高者則會成為陰極。藉由陽極端金屬的加速腐蝕保護了陰極端的金屬，也因此造成局部腐蝕的現象。如圖 2-10 呈現加凡尼腐蝕之示意圖。

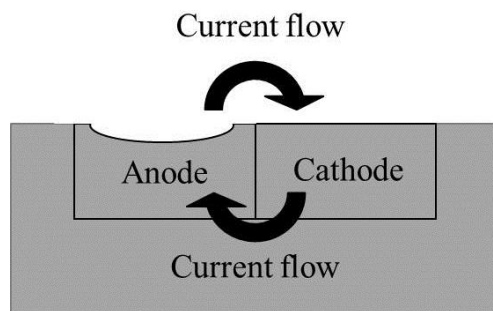


圖 2-10 伽凡尼腐蝕示意圖

表 2-2 各種金屬元素的標準還原電位表[36]

反應式	標準還原電位
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	1.498
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	1.358
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pt}$	1.118
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pd}$	0.951
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	0.800
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}$	0.797
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	0.536
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	0.342
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0.000
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$	-0.126
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	-0.138
$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Mo}$	-0.200
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-0.257
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$	-0.277
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$	-0.403
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0.447
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}$	-0.744
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0.762
$\text{Nb}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Nb}$	-1.099
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ti}$	-1.630
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	-1.622
$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Be}$	-1.847
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	-2.372
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2.711
$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2.931
$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	-3.040



2-2 高分子塗料介紹

根據上節腐蝕的介紹，金屬若發生腐蝕必然是因與水分子、氧分子與氯離子等腐蝕因子與其接觸的關係。傳統上一般海洋工業用之結構皆為鋼材所構成，而為提升鋼材之壽命，防止金屬與周遭環境相互接觸而發生腐蝕行為，需要採用相關之腐蝕防治技術[37-39]。目前防蝕技術主要包括犧牲陽極法[40]、外加電流法[41, 42]、表面處理法[43]以及防蝕塗料。


防蝕塗料又可再細分為無機塗層與有機塗層：無機塗層含括水泥塗料與矽酸鹽等[44]，另外還可藉由化學方法在金屬底材表面鍍上一層保護薄膜，以增加底材之抗蝕能力；有機塗層則是以環氧樹脂與聚氨脂等高分子聚合物作為保護塗層[45]。有機塗層之主要防蝕機制著重於物理的阻絕性，也就是保護金屬底材與外界之腐蝕因子接觸，以延緩底材之腐蝕速率，並進而達到有效保護底材之效果。因有機塗層具有優異之抗蝕能力，且易於施工的加工特性，使其成為海洋工業防治腐蝕所最常應用之手段。以下將分別介紹目前海洋工業最常見之兩種防蝕塗料。

2-2-1 環氧樹脂介紹

環氧樹脂為一種熱固性形樹脂，自西元 1950 年代以來常應用於航太、電子與船舶海洋工業，由於其具有易於加工特性、良好之機械性質、塗層與金屬結合率高、延性大[46]，以及可以屏障腐蝕因子滲透，防止底材發生腐蝕現象等優點。目前環氧樹脂可廣泛應用於各類鋼結構的防蝕工程上，尤其對於海洋工業而言更是不可或缺之防蝕塗料。

2-2-2 聚氨脂介紹

聚氨基甲酸酯(Polyurethane, PU)屬於一種高分子聚合物，其組成分乃由二異氰酸鹽(Diisocyanate)與二醇(Diol)兩者所進行聚合反應而得到之組合物。聚氨脂材料



是由兩大部分之二異氰酸酯和鏈延長劑所構成的硬質鏈段(Hard segment)與多元醇軟質鏈段(Soft segment)所組成的聚合物[47]，為此可利用聚氨酯結構中的兩大部分，也就是軟質鏈段與硬質鏈段的比率和種類來影響聚氨酯的機械性質[47]，諸如包括：軟硬程度、強度，彈性與阻尼(Damping)性質，其中阻尼特性乃因高分子材料特有之黏彈性(Viscoelastic)特性，可使一部分之外力被高分子材料之鏈段的相對運動及內摩擦來消耗掉，以至能達到消耗外加能量之特性，而此特性即可應用於吸音材料，另外聚氨酯塗料也因具有良好之耐蝕性、附著性、與化學穩定性等優點，因此使聚氨酯塗層成為目前海洋工業最為廣泛使用之防蝕塗料。

2-3 奈米碳管簡介

一般長時間在海水中從事任務的潛艦，為保護其結構不受惡劣嚴苛腐蝕環境的腐蝕因子攻擊，必然都會在其表面塗抹一保護層來保護其外殼，以藉此來防止鋼材表面與周遭環境的直接接觸而造成的材料劣化現象。為使它們能維持一定程度的使用壽命，因此必須具備足夠之抗蝕性質來達成此一條件。然而對於一般單一性質的有機塗層而言，因其無法長時間的抵擋腐蝕因子的滲透[48]，也因此為改善有機高分子塗料之性質，藉由添加奈米填料之相關研究已被廣泛地被探討[11-15]。

近年來奈米碳管(Carbon nanotube, CNT)自研究發展以來，因其具備高抗拉強度、高長徑比與高比表面積的特性[16]，再加上其優異的物理與機械性質[17-19]，讓其可被視為一種加強基材特性之理想奈米添加物[20, 21]。下一節之重點將逐步介紹奈米碳管之特性與用途，並以奈米碳管為主的複合塗料相關文獻呈現出其研究進展。



2-3-1 奈米碳管的起源

奈米碳管(Carbon nanotube, CNT)，在西元1991年由任職於日本電氣公司(Nippon Electric Company, NEC)的日本科學家飯島澄男(Sumio Iijima)[49]博士以高解析度穿透式電子顯微鏡(High-Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM)觀察電弧蒸發石墨時，其陰極沉積物出現的微針狀物影像[49]，該影像顯示這些奈米級針狀物為一種長形中空纖維，屬於一種繼石墨(Graphite)、鑽石(Diamond)、巴克明斯特富勒烯(Buckminster Fullerene, C_{60})後，另一碳的同素異形體。

根據CNT結構之管壁層數的差異，可再區分為由一層碳原子所捲成的單壁奈米碳管(Single Walled Carbon nanotube, SWCNT)與兩層以上的碳原子所組成的多壁奈米碳管(Multi-Walled Carbon nanotube, MWCNT) [50, 51]。

而因CNT具備特殊的結構與特性，也因此其在數十年來引起世界各地的研究學者不曾間斷對於此相關領域的研究，並持續探討與挖掘CNT的相關特性[52-54]，並將其歸類為重要的奈米材料之一。

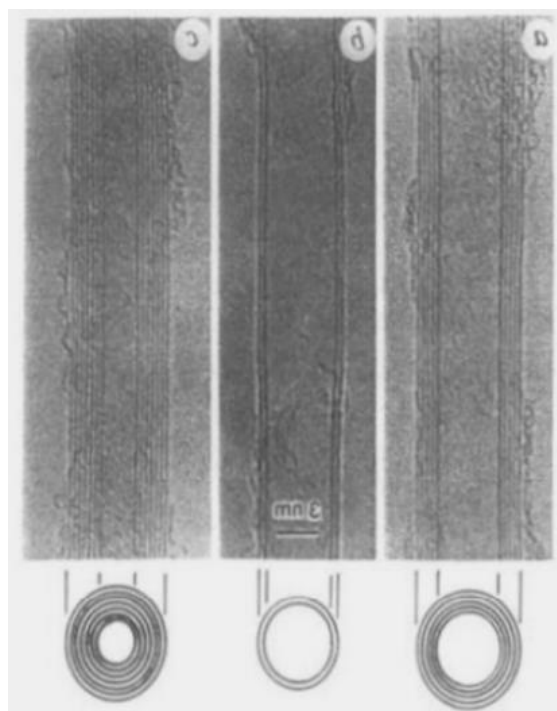


圖 2-11 飯島澄男發現之奈米碳管 TEM 圖[49]

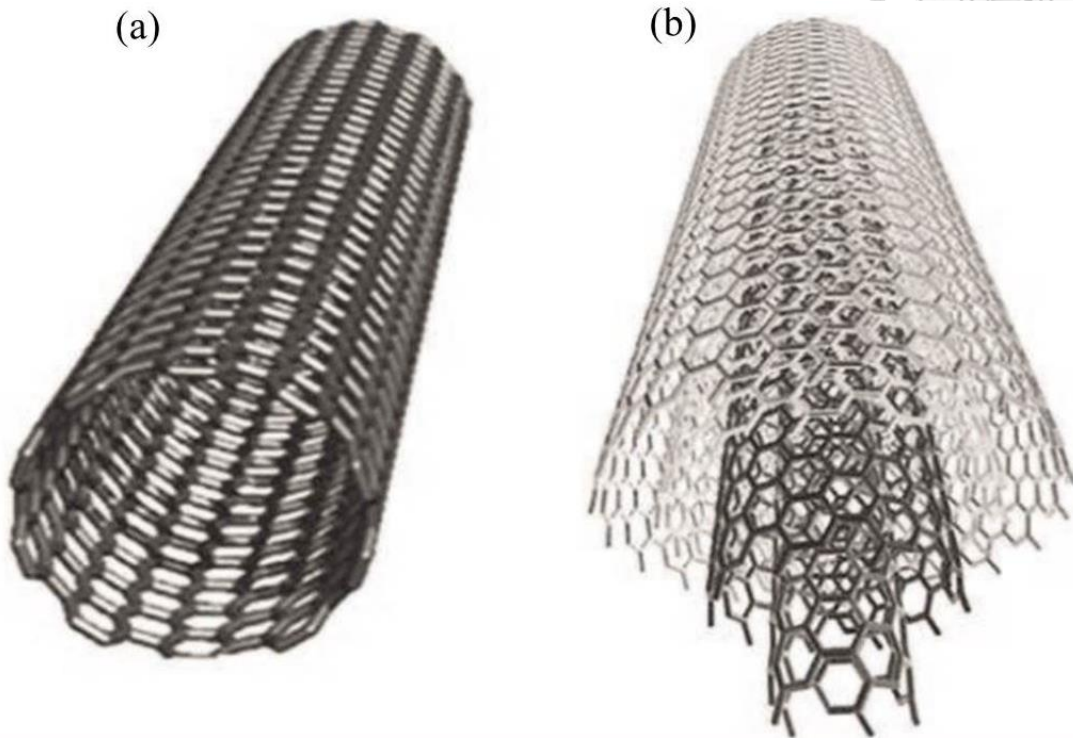


圖 2-12 (a)單壁奈米碳管(SWCNT)；(b)多壁奈米碳管(MWCNT)[51]

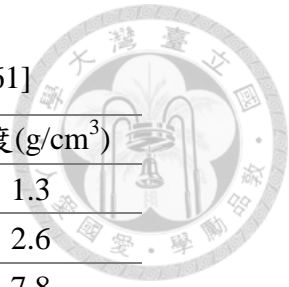
2-3-2 奈米碳管的性質

奈米碳管自研究發現以來已超過數十年之久，由於其獨特的原子結構，使其具備直徑小、高長徑比與高比表面積的特性[16]，並且因其優異的物理性質[17-19]，使其成為一種應用多廣之奈米材料。

在物理性質方面，奈米碳管的理論彈性係數(Elastic module, E)與抗拉強度(Tensile strength)分別高達1.5 TPa以及200 GPa[55-57]，如表2-3所示。由表2-3可發現奈米碳管的彈性係數與抗拉強度都遠高於碳纖維(Carbon fiber)與鋼材，同時其熱傳導特性則能達到鑽石之2倍[58]，導電特性甚至能超過銅的1000倍之多[59]。這乃因於奈米碳管的獨特結構是由碳原子以共價鍵相互結合而成，使奈米碳管在機械、熱傳與光電的性質上都有相當優異之表現。綜合上述可得知奈米碳管為一具有很大大發展潛力與應用之奈米材料，其中之一就是作為複合材料之補強材料，並在相關研究範疇裡以奈米碳管為主的複合材料是極具研究與經濟價值的主题[60]。

表 2-3 奈米碳管與其它常見之材料性質比較表[61]

材料	彈性係數(GPa)	抗拉強度(GPa)	密度(g/cm ³)
奈米碳管	1500	200	1.3
碳纖維	350	2.5	2.6
鋼	208	0.4	7.8
環氧樹脂	305	0.05	1.25
木材	16	0.08	0.6



2-4 奈米複合塗料研究

複合材料為基材與補強材料所構成之組合物，藉由補強材料的添加與混入，可創造出不同於原有基材之材料性質[62]。在許多高分子材料所構成之複合材料研究範疇裡，憑藉著奈米碳管本身之各項優異性質，使其能成為一種與其他材料合成的理想添加物，可望創造出符合各種需求的複合材料。以下將逐步介紹目前高分子塗料添加奈米碳管之研究進展。

2-4-1 奈米複合塗料之抗蝕

在 2013 年 HaeRi Jeon[63]的團隊利用熱循環方式(Hygrothermal cyclic tests)，加速含有不同含量之奈米碳管的環氧樹脂塗層腐蝕並以交流阻抗測試(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)評估其腐蝕狀況。研究發現塗層之抗蝕能力會隨奈米碳管含量增加而明顯改善，在此之中，當環氧樹脂塗層含有 0.5 wt%之奈米碳管，其明顯延緩腐蝕液體滲透進塗層，顯示該塗層抗蝕性最為良好。

在 2014 年的 SungMo Park[64]則更進一步評估鋅粉與奈米碳管對於環氧樹脂塗層的整體抗蝕性能影響研究，他們除同樣施以加速腐蝕與交流阻抗測試檢視各塗層之抗蝕特性外，同時還對塗層進行附著性試驗。該研究顯示出對於環氧樹脂塗層而言，不管添加任何鋅粉與奈米碳管含量皆能有效改善塗層之抗蝕與附著能力，如圖 2-13 所示。

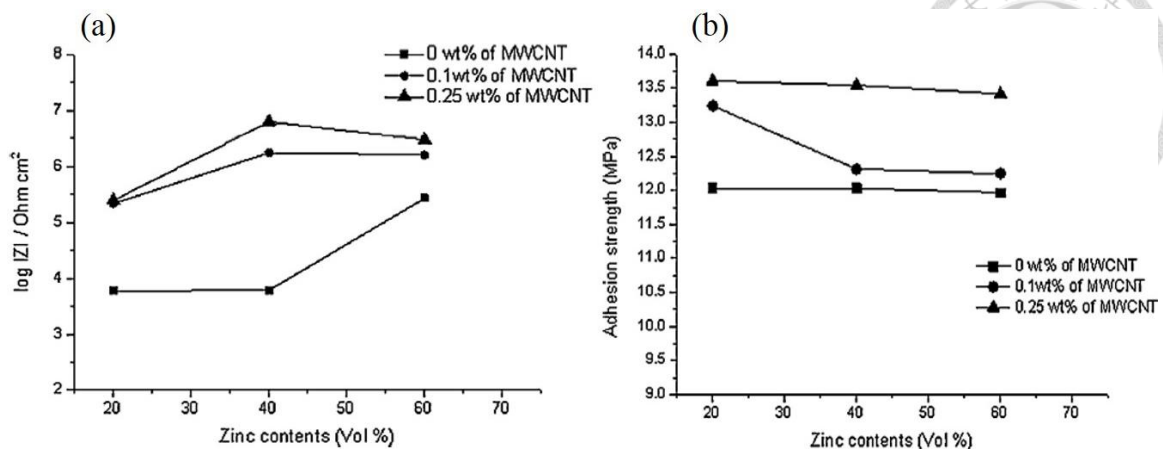


圖 2-13 奈米碳管對於環氧樹脂塗層之(a)抗蝕；(b)附著力結果[64]

同樣在 2014 年 Khun[65]則以環氧樹脂塗層加入 0.1 wt% 與 0.5 wt% 之兩種多壁奈米碳管含量對各塗層進行抗蝕、附著性與耐磨耗等整體試驗。研究結果同樣顯示出越高含量之奈米碳管越有助於提升塗層之長時間抗蝕、附著性與耐磨耗的性能提升，如圖 2-14(a)所示。

在 2016 年時 Khun[66]則更進一步採用相同添加物與含量的方式加入聚氨酯塗層進行抗蝕評估。實驗同樣採以將各塗層浸泡於 3.5 wt% 之氯化鈉腐蝕液並以交流阻抗測試塗層之抗蝕性，實驗結果呈現出對於聚氨酯塗層而言，添加 0.1 wt% 與 0.5 wt% 的兩種奈米碳管含量皆能有助於提升塗層之初始與長期浸泡於腐蝕液中之抗蝕能力，如圖 2-14(b)所示。

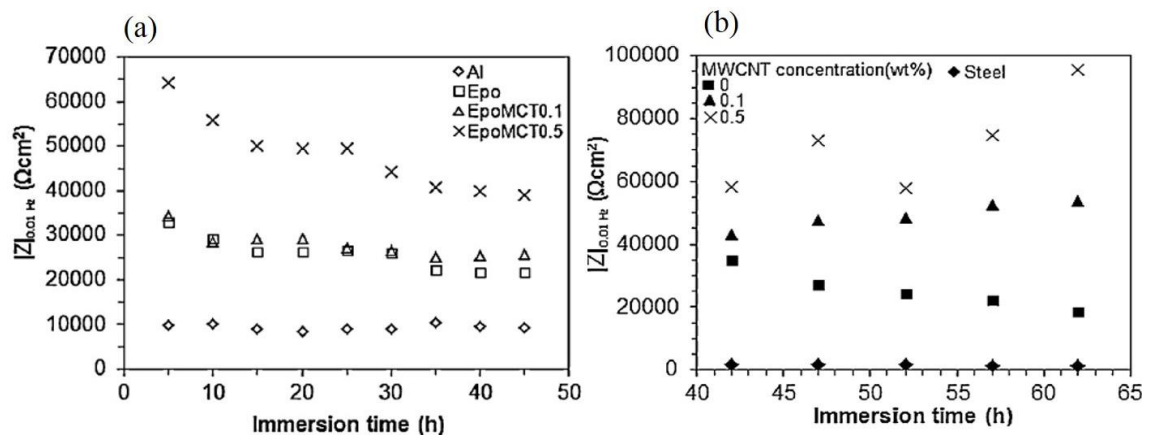


圖 2-14 不同含量之奈米碳管對於(a)環氧樹脂[65]；(b)聚氨酯之抗蝕結果[66]

在 2015 年時 Deyab[67] 等人則是在醇酸樹脂當中添加 0.2 wt% 到 0.5 wt% 等共 4 種多壁奈米碳管含量，並對各複合塗層進行腐蝕測試。研究發現不同含量之多壁奈米碳管對於塗層之表面形貌將會有所影響，在此之中，當塗層添加至 0.5 wt% 時，原本較容易裂解之醇酸樹脂將會變成更為緻密，也因此提升塗層長時間浸泡於腐蝕環境中之抗蝕能力。

在 2016 年 Guangzhao Li[68] 藉由動電位極化法來評估聚氨酯塗層加入 2 wt%、4 wt%、6 wt% 與 8 wt% 以上之奈米碳管之塗層抗蝕性質，惟研究卻顯示出與上述所有文獻相反的結果。該團隊之實驗呈現當奈米碳管含量逐漸提升之時，各複合塗層之腐蝕電位將逐漸減少，同時腐蝕電流密度會隨之增加，這代表著添加奈米碳管含量越多之塗層，其抗蝕能力會隨之減弱，如圖 2-15(a)[68]。推測原因乃當塗層添加過多奈米碳管之時，將引起塗層表面的微結構缺陷，並進而造成塗層的劣化，也因此難以抵擋腐蝕液之滲透。同樣的研究也可驗證在 2016 年的 Wenning Shen[69] 團隊，他們同樣採用相同檢測之方式來評估相同的奈米碳管含量對於環氧樹脂塗層的抗蝕影響。該實驗同樣呈現出各塗層因奈米碳管含量的增加，使得各塗層抗蝕能力減弱，實驗推論也是因添加過多之奈米碳管引發塗層表面的微結構缺陷，進而造成越高含量之奈米碳管塗層的抗蝕能力減弱，如圖 2-15(b)[69]。

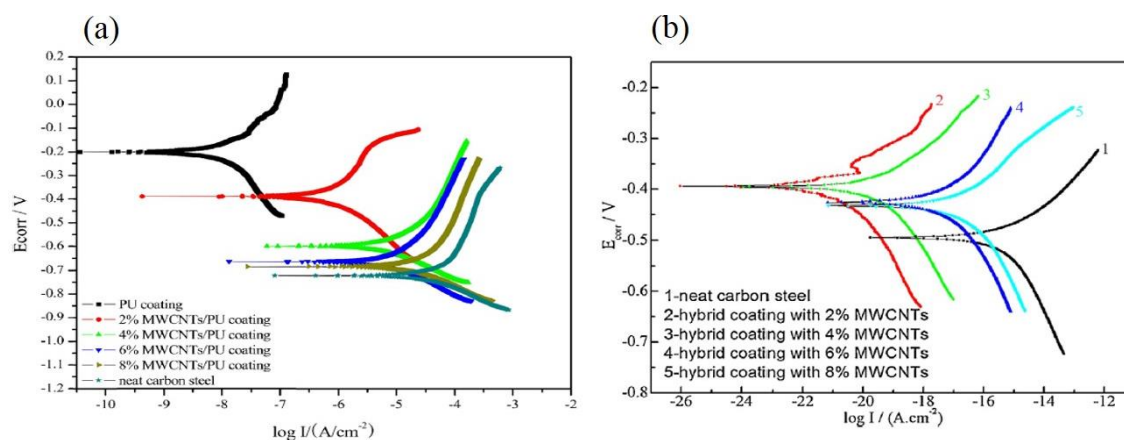



圖 2-15 奈米碳管對於(a)聚氨酯[68]；(b)環氧樹脂之動電位極化結果[69]



高物理之奈米碳管除可影響高分子材料之抗蝕性能外，部分研究指出奈米碳管同樣也可影響高分子材料之機械性質，例如在2005年Wei Chen[70]團隊利用拉伸試驗測試含有0.5 wt%之奈米碳管的聚氨酯複合物。實驗呈現出當聚氨酯添加奈米碳管時，複合物的楊式係數(Yung's modulus, E)可從7.7 GPA提升至14.5 GPA，而抗拉強度(Tensile strength)也能從12.4 MPA提高至13.3 MPA，這意味添加具有優異機械性質的奈米碳管能夠有助於改善高分子塗料的機械性質。

在2006年Jiawen Xiong[71]等人更比較聚氨酯在添加2 wt%的奈米碳管下時，其機械與熱穩定性質的影響，如圖2-16(a)呈現。實驗顯示出在相同的應變下，聚氨酯與奈米碳管所形成之複合物所能承受的應力遠高於單一性質的聚氨酯，同時該實驗也顯示出複合物的斷裂點的強度高出聚氨酯，此乃因具有高機械特性之奈米碳管在高分子塗料中扮演負荷轉移的重要角色[72]；另外該團隊也進行動態機械分析(Dynamic mechanical analysis, DMA)評估高分子材料之黏彈性特性，如圖2-16(b)所示。該實驗明顯呈現出複合物的玻璃轉換溫度(Glass transition temperature, T_g)從-5.4°C顯著地提升到6.2°C，該團隊認為這乃因於奈米碳管的良好熱傳導特性與聚氨酯的硬鍊段良好結合所造成的改變，同時損失因子(loss factor, damping factor, tanδ)也因填充物的添加使得複合物的損失因子大小提升，這意味著複合物的分子鍊段移動可有一定程度的改善。同樣也可發現到在玻璃轉換溫度以下，含有奈米碳管的複合物顯著地影響聚氨酯的儲存模數(Storage modulus, E')，這乃因為具有優異機械性質的奈米碳管所提供之效果。然而也有部分相關文獻指出在含量越高之奈米碳管，其分散於高分子塗料的不均勻性反而會比含量較少之複合塗料的機械性質還差[73]；另外還有研究提到隨著奈米碳管的管徑越小，其會有越大之潛力改善高分子塗料的強度與楊氏係數，意味著高分子基材所增加之強度會與奈米碳管的管徑大小成反比[74, 75]。

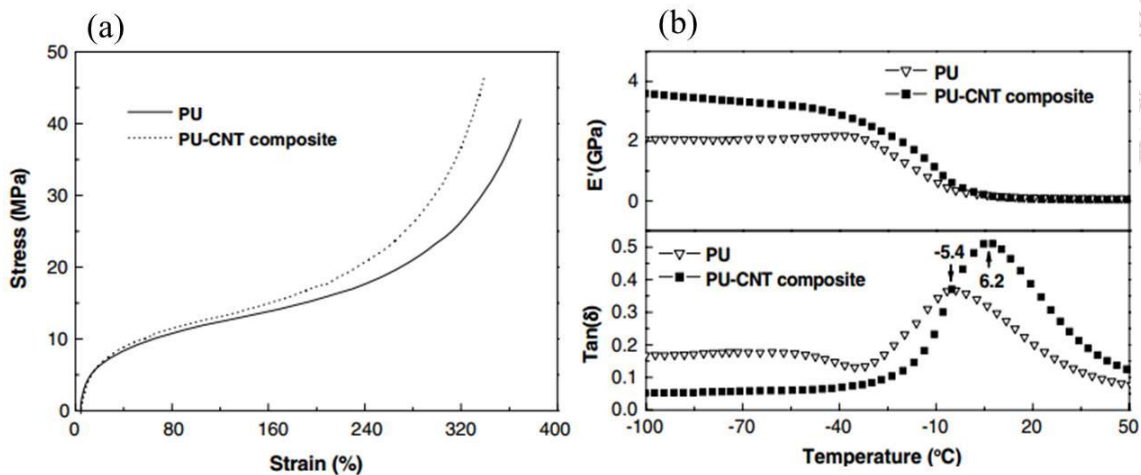


圖2-16 奈米碳管於聚氨酯之(a)應力-應變試驗圖；(b)動態機械分析圖[71]

綜合以上相關高分子塗料搭配奈米碳管的研究，可推論出添加奈米碳管可明顯改善聚氨酯塗層與環氧樹脂塗層之抗蝕能力。藉由奈米碳管的優異特性使高分子塗料能形成更為緻密的保護塗層以防止腐蝕因子滲透進底材，使底材能夠更長時間浸泡於腐蝕環境而不需要擔心材料劣化的問題。但是同樣也有文獻指出當奈米碳管加入高分子塗料過多之時，例如含量超過 1 wt% 以上，實驗結果將會呈現隨奈米碳管含量的增加，而導致複合塗層之抗蝕能力隨之減弱的特性，意味著添加過多之奈米碳管反而會弱化複合塗層之抗蝕能力；同樣地當高分子塗料添加適當含量的奈米碳管時，塗層整體的機械性質將會更加優越，並且影響高分子材料的阻尼性質，進而連同改善高分子材料之吸聲能力。

藉由上述文獻，可曉得為達到有效提升潛艦外殼防蝕及吸音塗料，並改善單一性質之高分子塗料，必須尋找適當奈米碳管添加的含量，才能有助於提升潛艦外殼之防蝕及吸音塗料之整體性質。下節將進一步介紹目前相關之吸音文獻與研究進展。



2-5 吸音原理與水下吸音材料介紹

2-5-1 吸音原理

聲波可歸類於一種機械波的種類，其必然要藉由介質才能將能量傳遞至遠方。當聲波傳遞至材料表面之時，一部分之聲波會反射回原來入射之空間中，而剩餘之部分則會持續進入材料內部，而當聲波進入材料內部後，其過程將會使得部分聲能被衰減，並進而將聲能轉換成其他能量，諸如熱能、振動能或電能等其他能量形式釋放。藉由將材料使聲波能量損耗於內部的過程，可稱之為吸聲。一般材料將聲波能量損耗的機制可歸類為兩種[76]:

(1)黏滯摩擦耗損(Viscous Friction Losses)

黏滯摩擦耗損的原理為將吸音材料以多孔結構的方式呈現。當聲波傳遞至材料孔隙進而造成分子震動，以致增加孔洞與孔壁間的摩擦機率，也因而使振動能轉換成熱能的比率增加，最終損耗入射波之聲能。

(2)阻尼耗損(Damping Losses)

當聲波傳遞至材料內部之時，將會造成材料結構的膨脹或收縮等形變，也因此材料內部間的分子鏈段相對運動，使所產生之內摩擦可將外部振動能轉化為熱能，也因此能量的損失可藉由材料自身將一部分之彈性能轉變為不可逆之熱能，進而達到損耗入射之聲能。

2-5-2 水下吸音材料介紹

自二次世界大戰起，潛艦之軍事重要性逐漸提升，由於潛艦在水下航行時能藉由海水做為掩護，一般電磁波因受限於水中環境，無法使用，傳統上難以發現潛艦行蹤，但是當潛艦航行時所產生的噪音與艦身對聲波的反射，使其容易被敵方聲納系統所捕獲，以致於暴露出所在位置，而為避免被敵方聲納所發現，在潛



艦外殼表面覆蓋一層具有能吸收聲波之吸收層也因此逐步發展起，並隨時間演變下，水下吸音材料之發展已可區分成高分子聚合物、微粒填充型、空腔共振型及多孔吸音材料等類型。

高分子聚合物的水下吸聲材料常以合成橡膠為主，諸如氯丁橡膠與丁苯橡膠等，此乃因高分子材料具有特殊的黏彈特性，且還擁有優越之阻尼特性，再加上可藉由不同成份與調配劑的種類與比例來獲得所需之特性，以此改變材料之吸音特性，使高分子材料為基底的吸音材料為目前最主要應用之方向[77]。

微粒填充型則是在高分子材料中添加金屬粉粒與中空小球等散射體，藉由散射體來改變入射波之傳播方向，以此達到波形轉換之目的，提升材料之吸音能力[78]，但是因填料於材料內部的分布無法預測，以及填充粒子需要很大的尺寸才能提升吸音功效，以致於此類型之應用往往受限[77]。

空腔共振型採用在高分子材料內部中添加球型及圓柱形等結構體，主要利用金屬球體的共振來吸收入射聲波之部分頻段，以此達到吸收聲波之目的，其中最為廣為人知的就是二次世界大戰期間，納粹德國科學家 Alberich[79]所設計之利用丁苯橡膠搭配圓柱形的空氣腔體，並以此利用共振之方式來達到吸收聲能之目的，其主要可改善低頻吸聲的問題，然而此類型之吸聲方式需要在高分子材料中預留空心結構，使得此類型之材料的強度降低，無法適應於深水壓下[77]。

多孔吸聲材料主要以纖維及高分子泡棉材料為主，藉由材料結構內部同時存在流體與結構體，使聲波在材料內部傳遞時與孔洞的摩擦來達到損耗聲能的目的，此類型材料之優點為吸聲效率高與質量小等，惟因多孔性材料的特殊結構會導致腐蝕因子穿過孔洞直達底材，使其無法直接應用於水下吸聲，也因此目前有關多孔材料之吸聲研究多以空氣中為主。

由上述分類可得知藉由高分子材料來當作吸音材料之主要基質為目前廣泛應用之方向，此可歸因於一般高分子材料的聲阻抗以較金屬與陶瓷材料來的與海水接近[2]，且能藉由改變高分子材料的組成份和其他外在填加物來獲得所需之特性，



但是因純高分子材料內部並無孔洞或其他結構物的存在，使其吸音機制只有阻尼耗損[3-5]，也因此為提升高分子材料的吸音能力必須在材料內添加具有提升損耗聲能的填加物，以達到提升吸收聲能之目的。

目前水下吸音材料之研究範疇與國防軍事息息相關，以至於目前少有相關文獻能提供資訊，也因此下節將以單純介紹利用奈米添加物改善高分子材料之吸音研究為主，藉此輔助本文以高分子塗層所構成之抗蝕及吸音新穎塗層。

2-5-3 高分子吸音材料介紹

在 2009 年 R. Verdejo 等人[80]利用聚胺脂與奈米碳管所組成之多孔性材質來評估其吸音效果，研究發現只需在含有微量的奈米碳管添加物下，即能提升純聚胺脂的百分之 30 之吸音能力，如圖 2-17(a)所示。該團隊認為此結果可歸因於奈米碳管提升聚胺脂材料之損耗模數，以致提升材料之損耗外力之能力，進而提升吸音之效果。

在 2011 年 Bandarian 團隊[81]則同樣利用聚胺脂所構成之多孔材質，並評估 3 種不同官基化後之各含 0.1 wt% 奈米碳管於空氣中之吸音實驗，如圖 2-17(b)所示。藉由該實驗呈現出，吸音頻譜並不會因為添加其他填加物下就有大幅改變的趨勢，意即添加相同成份的填加物只會單純提升聚胺脂的吸音效果。實驗結果同樣可歸因於不同官基化之奈米碳管可影響聚胺脂之阻尼性質，進而改善整體材料之吸音能力。

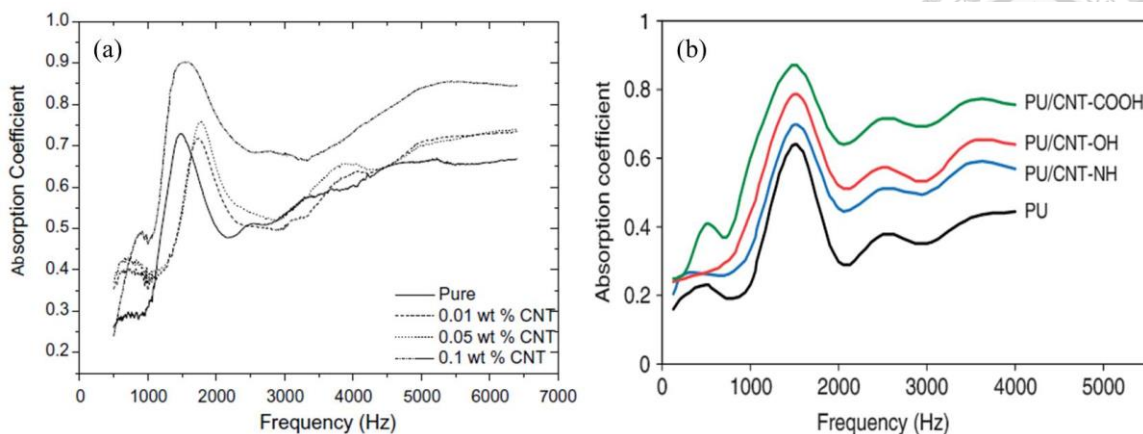


圖 2-17 (a)不同含量之奈米碳管[80]；(b)不同官基化之奈米碳管之吸音實驗[81]

在 2012 年 C.H. Zhang 等人[82]利用聚氨酯添加 3 種不同高含量之鋇鈦酸鉛陶瓷(PZT)以評估材料在空氣中之中低頻範圍內之吸音表現，如圖 2-18(a)所示。此文獻展示除可藉由聚氨酯來提供阻尼吸聲方式外，還可依靠鋇鈦酸鉛陶瓷所提供的特殊壓電轉換特性，使入射波之部分聲能轉換成電能的方法來進一步減少反射波之能量，另外也因發揮壓電特性與分流效應(Shunt Damping)[83]的影響，使其在低頻區有較高之優勢，同樣地研究也可展示在 2016 年 C. M. Wu 的團隊上[84]。

2016 年 C. M. Wu 的團隊上[84]同樣利用壓電模式來提升聲能轉換成熱能及電能的方式，惟該團隊採用靜電紡絲製備壓電的高分子聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)與石墨烯混合(Graphene, Gp)的方法，進而更進一步提升吸收聲能之能力，如圖 2-18(b)所示。其實驗結果顯現低頻區的 ES PVDF/Gp 比 ES PVDF 有更佳的吸音效果，該團隊認為這乃因於添加石墨烯後，使材料之導電特性提升，因此更進一步使壓電特性發揮，因而改善吸音效果。

Christian [85]曾歸納出壓電特性材料之發展，並指出此種單純依靠聲能轉換成電能的方式，其轉換效率相當差，另外還必須額外塗層內部搭配感測器或者具有壓電特性的材料才能達到此種特殊轉換方式，反而會增加塗層額外成本與重量。

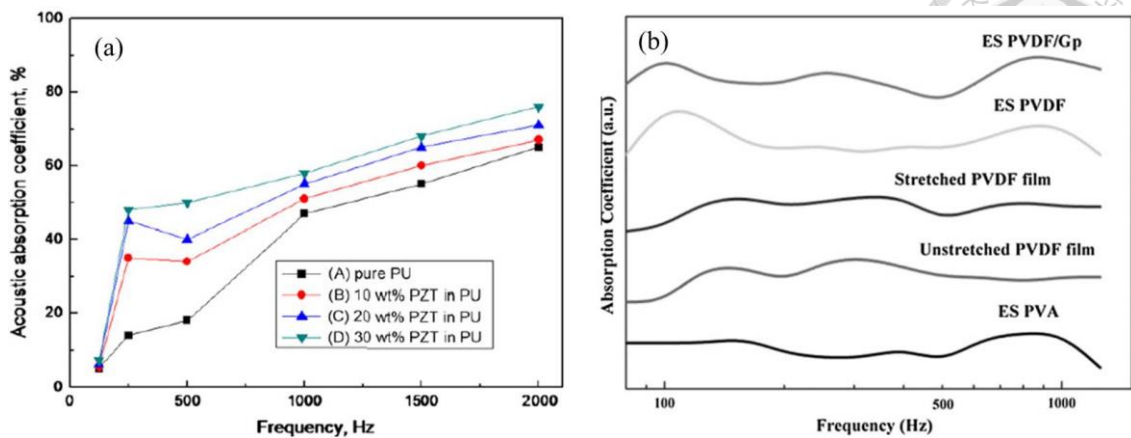


圖 2-18 (a) C.H. Zhang[82]；(b) C. M. Wu 團隊之於空氣中之吸音實驗[84]

綜合上述相關文獻可得知高分子材料因具有獨特之黏彈性特性，使其成為各種吸音材料之首選，在此當中聚氨酯更因具備優異加工性、使用多樣化與優異之阻尼特性，成為廣泛應用之吸音材料[86]。對於水下吸音而言，聚氨酯同樣也因與水有較為匹配之聲阻抗特性[6]，另外還具備優異之耐蝕性及附著性等抗蝕性能[9, 10]，使聚氨酯成為各研究之主要對象。

本文為改善潛艦難以鋪設消音瓦之區域與艦身曲率變化較大之區域的消音瓦易脫落問題，採用具有黏彈特性之聚氨酯搭配不同含量之奈米碳管合成複合塗料，以此探討不同奈米碳管含量對於塗層之抗蝕及吸音特性之影響分析，藉此期望有助於我國潛艦外殼表面之匿蹤塗層之技術發展。

第三章 實驗方法及步驟



3-1 材料來源

在本研究中所選之底材皆以 Q-lab 公司(弗羅里達, 美國)所提供之磷酸化皮膜鋼板(R-46-I), 原試片之大小皆為 $152 \times 102 \text{ mm}^2$ 。在本研究中, 不同實驗之需求皆以該原材切出所需要之實驗形狀, 剪切機器乃為國立臺灣大學材料科學及工程學系之剪床。

本研究所選用之有機高分子塗料為永記造漆股份有限公司(高雄, 臺灣)所生產之聚氨酯塗料, 該型號為 751-N 型。菘凱奈彌科技公司(新北, 臺灣)所具有之優異塗漆與分散技術, 使能夠將奈米碳管混和分散於各種有機塗料的能力。因此本研究乃以永記造漆所生產之聚氨酯塗料為主要之基材, 並進而再委託菘凱奈彌科技公司進行聚氨酯塗料與多壁奈米碳管的混和分散, 最終形成聚氨酯/奈米碳管奈米複合塗料。

在本文中依照不同奈米碳管所佔聚氨酯塗料的含量可區分為純聚氨酯、0.1 wt%、0.4 wt%、0.7wt%與 1 wt% 共 5 種奈米複合塗層。

3-2 實驗流程

本文為評估不同含量之奈米碳管對於聚氨酯塗料之影響, 乃進行七大實驗, 包括塗層製作、抗蝕性試驗、附著性試驗、表面形貌分析、物理性質試驗、水下吸音量測以及水下吸音模擬, 實驗流程圖如圖 3-1 所示。塗層製作包含兩部分: 底材之切割與利用滾塗棒以滾塗之方式塗抹塗料於底材上, 並使厚度控制於 $50\mu\text{m}$ 下之單層塗層; 抗蝕性試驗則是將各塗層放置於腐蝕環境中, 評估各塗層於長時間下之抗蝕能力, 此部分包含交流阻抗量測、動電位極化法與業界廣用之鹽霧試驗; 附著性試驗則是為判斷塗層附著於底材之強弱程度, 此分析則是包含兩部分, 分別為測試塗層側向附著力之百格試驗與測試塗層正向附著力之拉拔試驗; 表面形

貌分析則是為判斷各塗層之型態差異，在此方面以光學顯微鏡與掃描式電子顯微鏡來分別進行；物理性質分析則是為評估各塗層之阻尼特性與機械性質，在此方面，分別以動態機械分析與拉伸試驗來測試；水下吸音量測則是為評估各塗層之水下吸音之特性，在此實驗，乃委以國家中山科學研究院將各塗層靜置於充水式阻抗管，並以 2,000~6,000 Hz 之進行量測；水下吸音模擬則是採以 COMSOL 軟體進行模擬驗證水下吸音量測之正確性並判斷影響吸音之因由。

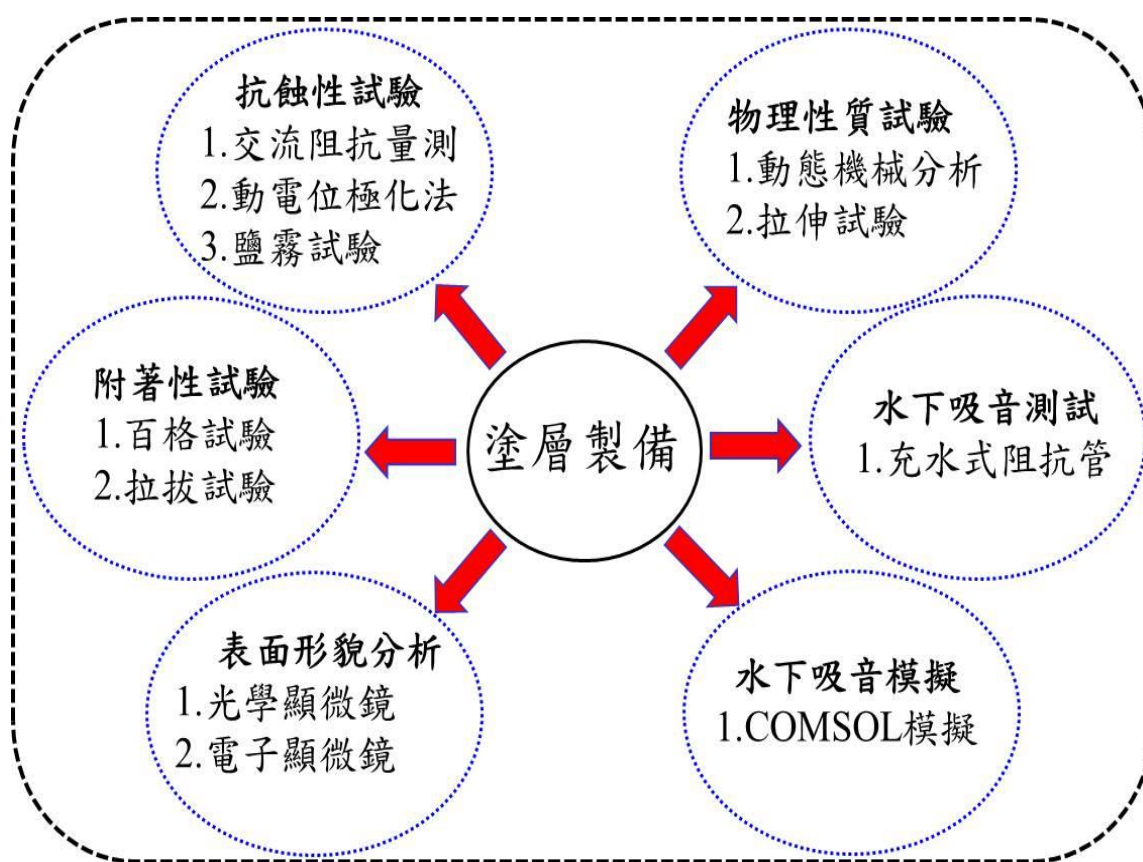


圖 3-1 實驗流程圖



3-3 塗層製作

在進行塗抹之前，各底材需先放置於丙酮中並以超音波震盪器清洗 10 分鐘，以達到去除底材之油污，使確保各塗層能夠完整附著於底材之表面。各塗料之主劑(聚氨酯與聚氨酯/奈米碳管)與硬化劑以重量百分比 3:1 之相同比率下進行混和攪拌，塗抹方式則利用滾塗棒將塗料迅速與均勻地塗佈於底材上，塗抹完後將試片以室溫靜置於抽風櫃中 24 小時，並於隔天將試片放入攝氏溫度 100 度烘箱中，烘烤 60 分鐘，以確保塗層完全乾燥，待塗層烘烤完後並以室溫冷卻後，隨即以膜厚計(Elcometer 456)對各塗層進行厚度之量測，控制塗層厚度為 50 μm ，塗層製作工具圖，如圖 3-2 所示。各塗層之命名，如表 3-1 所示。



圖 3-2 滾塗棒圖

表 3-1 聚氨酯塗料與不同含量之奈米碳管命名表

塗層成分	奈米碳管佔聚氨酯含量(wt%)	簡稱
聚氨酯	0	PU
聚氨酯 + 0.1 wt% 奈米碳管	0.1	PU/CNT_0.1
聚氨酯 + 0.4 wt% 奈米碳管	0.4	PU/CNT_0.4
聚氨酯 + 0.7 wt% 奈米碳管	0.7	PU/CNT_0.7
聚氨酯 + 1 wt% 奈米碳管	1	PU/CNT_1



3-4 塗層抗蝕試驗

3-4-1 交流阻抗量測

電化學阻抗頻譜(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)又稱交流阻抗測試。交流阻抗測試的作用原理為藉由在系統中輸出微小交流正弦電壓對電極擾動的訊號，以測定出系統的交流阻抗數據。交流阻抗測試因可敏略地觀察到塗層表面所發生的細微變化，再加上系統所施以微小交流電壓訊號並不會破壞塗層整體表面結構，使其成為一種非破壞性檢測的優點，因此成為目前電化學量測技術中重要且廣為使用之技術。

交流阻抗測試之架設方法乃藉由傳統式 3 電極法下分別由參考電極(Reference Electrode, RE)、輔助電極(Counter Electrode, CE)和工作電極(Working Electrode, WE)所構成。實驗中飽和甘汞電極(Saturated calomel electrode, SCE)為參考電極(RE)，石墨棒為輔助電極(CE)，待測試片則為工作電極(WE)。

本實驗所有待測試片面積皆為 7.6 cm^2 ，而在進行電化學量測之前，各塗層會先浸泡於 3.5 wt% 氯化鈉腐蝕液 24 小時，待塗層於腐蝕溶液中達到開路電位後，使用 Gamry 公司所生產之恆電位儀(Gamry Ref 600)進行電化學量測，如圖 3-3 所示，過程中施以振幅為 10 mV 之正弦波的訊號，而測試頻率的範圍是 $10^5 \sim 10^{-2} \text{ Hz}$ ，溫度則為室溫。實驗儀器架設如圖 3-4 所示。

交流阻抗測試所量測到之電化學數據分別繪製成波德圖(Bode)和奈奎斯特圖(Nyquist)，藉由前者來顯示出阻抗與頻率的關係，以判定在不同頻率下所呈現之阻抗值；後者則是以實部阻抗(Z_{real})對應虛部阻抗(Z_{imag})作圖。在本實驗中藉由電化學數據來判斷出各塗層在不同浸泡時間下之表現抗蝕表現，其中阻抗值越高者代表有較佳之抗蝕能力[87]。



圖 3-3 恆電位儀圖[24]

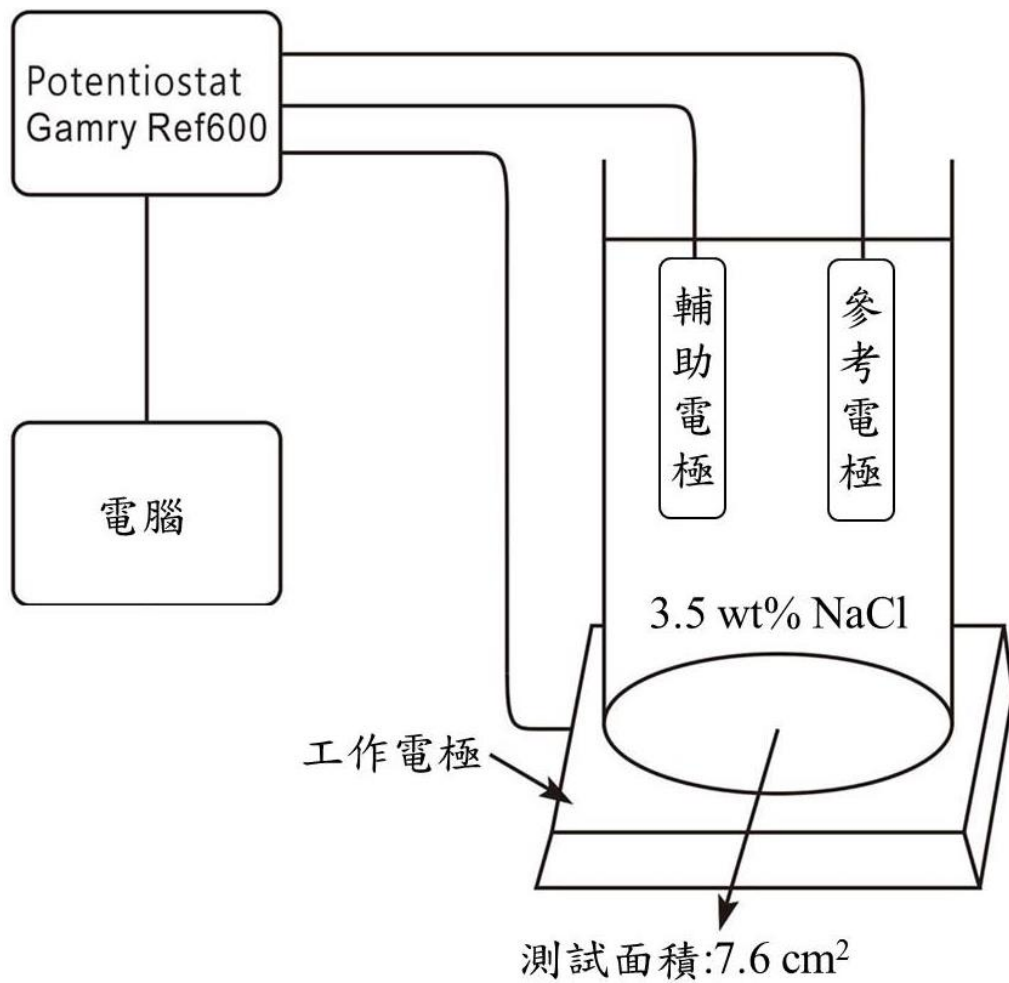


圖 3-4 恆電位儀架設示意圖



3-4-2 動電位極化法量測

動電位極化法(Potentiodynamic)為一種施以直流電壓於塗層之檢測電化學量測法，藉由此量測方式可獲得塗層於當下測試環境的腐蝕電位(E_{corr})與腐蝕電流密度(I_{corr})。

在本實驗中將塗抹完成之各塗層浸泡於 3.5 wt% 氯化鈉腐蝕溶液中 24 小時，當塗層於腐蝕溶液中達到開路電位(Open circuit potential, OCP)後，利用 0.5 mV/s 掃瞄速率進行掃瞄，再開始外加電壓，分別量測陰極極化曲線及陽極極化曲線，掃瞄的範圍為：在標準還原電位下，由相對於開路電位-0.2 V 掃瞄至+0.5 V。

在本實驗中的量測儀器同樣以相同架設方式之恆電位儀(Gamry Ref 600)進行相關量測。工作電極為待測試片、參考電極為量測環境中之電位以及輔助電極形成迴路使電流導通。實驗後所得到的極化曲線可區分為陰極極化曲線(Cathodic Polarization)與陽極極化曲線(Anodic Polarization)，當兩曲線相交之時，此系統之反應速率即達到最大，其交點之電位代表腐蝕電位，其意涵為越低之腐蝕電位表示活性越低，較不易被腐蝕；越高之腐蝕電位則代表活性越高，意即腐蝕較容易發生。腐蝕電流密度則可藉由塔弗外插法(Tafel Extrapolation)獲得。塔弗外插法乃在低於腐蝕電位 50 mV 區域附近得出一線性區，此稱之塔弗直線區，並以切線外插相交於橫軸，即得出腐蝕電流。藉由兩電化學數據可判斷出塗層於當下時間之抗蝕優劣表現，其可歸論為越低之腐蝕電位與越大之腐蝕電流對代表塗層有較快之腐蝕速率，意味塗層易於發生腐蝕；較高之腐蝕電位與較小之腐蝕電流則代表塗層有較慢的腐蝕速率[88, 89]。

3-4-3 鹽霧試驗

鹽霧試驗(Salt Spray Test, SST)為利用鹽霧試驗機針對塗層在恆定之溫度下噴灑鹽霧，藉此創造出一個比海洋環境更加嚴苛的腐蝕環境，藉由鹽霧試驗能夠快

速縮短塗層於腐蝕環境中所需要之劣化的時間。

在試驗過程中，依照 ASTM B-117[90]所訂定之規範下，鹽霧試驗機所使用之腐蝕溶液為含有濃度為 5 wt% 氯化鈉，塗層放置角度為 30°，溫度設定為 35°C 之進行高濕、高溫、高鹽度之加速腐蝕試驗。在實驗過程中，觀測之重點乃根據 ASTM D610[91]規範量測塗層所產生之腐蝕面積以及塗層有無鏽蝕、凸起與剝離等現象產生，藉此評估各塗層的腐蝕等級。鹽霧試驗機呈現於圖 3-5 所示。



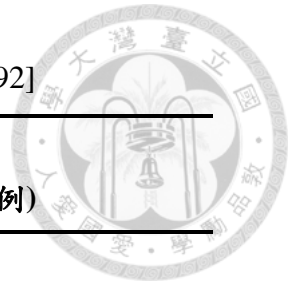
圖 3-5 鹽霧試驗機圖

3-5 塗層附著性試驗

3-5-1 百格試驗

各塗層之附著性試驗乃根據 ASTM D3359-09[92]相關規範以進行百格試驗。在本實驗中藉由百格刮刀在各塗層進行十字切割，最後再藉由專用膠帶(3M 610, 美國)黏起塗層後之殘留面積判斷各塗層之附著力等級，而 ASTM D3359-09 的規範等級如表 3-2 所示。藉由百格試驗可評估塗層與底材之間的附著優劣，並以此判斷當腐蝕液滲透進塗層後，腐蝕因子是否會沿塗層與底材之間的界面而擴散，進而導致塗層剝落。

表 3-2 ASTM D3359-09 百格試驗附著力等級表[92]



等級	脫落面積百分比	表面脫落情形 (以六條平行刮痕為例)
5B	0%	
4B	小於 5%	
3B	5-15%	
2B	15-35%	
1B	35-65%	
0B	大於 65%	



3-5-2 拉拔試驗

拉拔試驗(Pull-off test)所使用之儀器為台灣中油公司所擁有之附著力試驗機，此儀器為美國 PosiTest 公司所生產之設備，如圖 3-6 所示。拉拔試驗為利用一根鋁釘(Dully)利用黏著劑與塗層進行垂直接合，如圖 3-7 所示。

在本實驗中按照 ASTM D4541-09[93]相關規範進行拉拔試驗。在試驗開始前，鋁釘與塗層皆需要以 400 號之砂紙進行研磨，使兩者表面積增加，以提升兩者間之附著力，緊接者混合相同體積之 A 劑與 B 劑黏附於鋁釘及塗層，然而為確保黏著劑冷卻，試片需靜置於室溫 24 小時，待測驗開始後以 0.2 MPa 之一定之速率往上拉，直到塗層與底材完全分離，此時儀器會停止施力並顯示施力之大小值，此值即為塗層附著力之值。在拉拔試驗中分別量測塗層尚未浸泡於 3.5 wt% 氯化鈉腐蝕溶液以及浸泡後 28 天之值。在本實驗中所獲得之各塗層附著力之值皆試驗 3 次以此取得平均值。



圖 3-6 拉拔試驗機圖

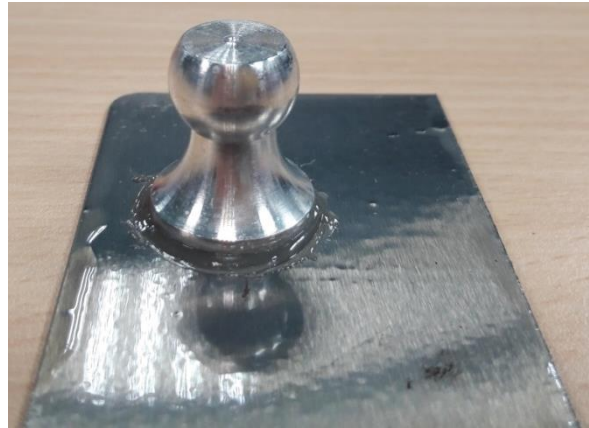


圖 3-7 鋁釘與塗層之附著圖

3-6 塗層表面形貌分析

3-6-1 光學顯微鏡分析

光學顯微鏡(Optical Microscope, OM)為一種利用不同倍率之透鏡使入射光聚焦於試片之表面並以此觀察試片在微米等級下之表面形貌。在本實驗中所使用之光學顯微鏡為國立臺灣大學材料科學及工程學系之型號 ZEISS SCOPE A1，如圖 3-8 所示。

在本實驗中將塗抹完後之各塗層利用光學顯微鏡觀察不同奈米碳管含量對於塗層表面微結構之樣貌影響。

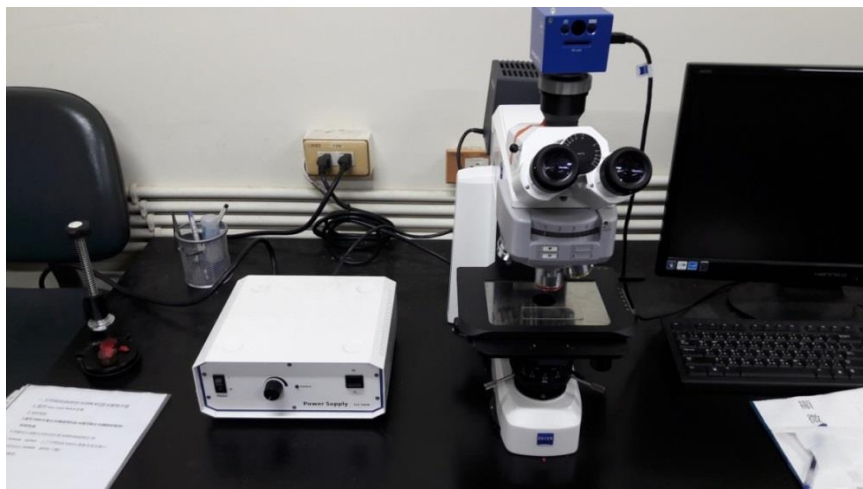


圖 3-8 光學顯微鏡圖



3-6-2 場發射槍掃描式電子顯微鏡分析

場發射槍掃描式電子顯微鏡(Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy, FEGSEM)的作用原理乃藉由發射經過柵極所聚焦之電子束，以此形成約數十微米之大小光源，並藉由陽極加速電壓作用下，再經過電磁透鏡所組成之電子光學系統，最後匯聚於試片之表面。當電子束聚焦至試片表面時，試片之表面電子因被撞擊而釋放，藉由收集被發散之電子來顯示試片之表面圖像。在本研究所使用之場發射槍掃描式電子顯微鏡為國立臺灣大學材料科學與工程學系所擁有之型號 JEOL JSM-7800F，如圖 3-9 所示。

在實驗過程中由於掃描式電子顯微鏡僅能拍攝具有導電特性之材料，然而聚氨酯塗層與含有奈米碳管之複合塗層皆非良好導體，因此在拍攝掃描式電子顯微鏡前需先在試片之表面鍍鉑以使塗層帶有導電特性。藉由掃描式電子顯微鏡之協助，觀測塗層表面之高解析度的微觀結構及物理特徵影像，藉此來判斷不同奈米碳管含量對於聚氨酯塗料之影響。



圖 3-9 場發射槍掃描式電子顯微鏡圖



3-7 塗層物理性質試驗

3-7-1 動態機械分析

動態機械性分析實驗為一種可評估高分子材料在溫度、力量或頻率改變下所呈現之機械性質變化，並能了解材料在週期性的外力施加下，所表現出的韌性及阻尼性質。在本實驗中所使用之儀器型號為 Q800-DMA，如圖 3-10 所示，此儀器為國立臺灣大學材料科學與工程學系所擁有之。動態機械性分析儀為一種將試片以類似於拉伸試驗的架設方式，藉由馬達控制施加應力與位移感測器量測應變，並液搭配態氮與爐子所組成之設備。

在動態機械分析實驗中可獲得高分子材料的粘彈特性資訊，諸如分子運動的方法、交聯密度及玻璃轉移溫度等性質。藉由此實驗能得到出高分子材料的儲存模數(Storage Modulus, E')、損失模數(Loss Modulus, E'')及損失正切(Loss Tangent, $\tan\delta$)或稱阻尼因子(Damping Factor)等描述高分子材料的特性，其中儲存模數代表著高分子材料的彈性特性與儲存能量的能力，也就是所謂當材料抵抗變形的能力；損失模數則代表著高分子材料的粘彈特性與消耗能量的能力，意即外加能量所被材料損耗之阻尼性質；儲存模數與損失正切的曲線形態則可用來判斷材料內部的交聯密度與結晶度之分析。

在動態機械分析實驗所進行之各塗層試片尺寸大小為 $15 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$ ，將試片架設於儀器內，再以液態氮將測試環境溫度降至 -20°C ，當達到設定之 -20°C 後，再施以固定之 10 Hz 頻率搭配 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 開始測試至 40°C 。



圖 3-10 動態機械分析儀圖

3-7-2 拉伸試驗

拉伸試驗為一種常用之機械實驗，在實驗中藉由對材料施加拉伸力，並以此獲得材料之楊氏係數、抗拉強度及伸長率等機械性質。在本實驗中所使用之儀器為一種適用於強度較低之高分子材料適用之試驗機，其由馬達控制施加應力與位移感測器量測應變所組成之系統。在拉伸試驗中所使用之儀器為國立臺灣大學材料科學與工程學系所擁有之 Q800-DMA，如圖 3-11 所示。

在拉伸試驗中，若聚氨酯與奈米碳管皆均勻分布，則可將各塗層視之為等向性材料，並依序求出材料之楊氏係數、抗拉強度及伸長率，然而目前並未有相關規範制定油漆類之測驗標準，也因此本實驗之各試片尺寸大小皆為 $15 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$ ，並統一以 3 N/min 對各材料進行拉伸。

在實驗中，藉由應變規讀取材料在破壞時所獲得之軸向最大應變。材料在破壞過程中所讀取之最大軸向應變即為最大伸長率，而在該點所量測出之最大外力，即得出材料之抗拉強度，最後透過電腦紀錄負荷與位移，將試片所量測到之軸向

力除以截面積後換算成應力，再與軸向應變即可繪製出應力-應變圖，並藉由此直線之斜率即得出材料之楊氏模數。在量測過程中，各組試片皆測試 3 片，以此取得各項材料機械性質之平均值及標準差。

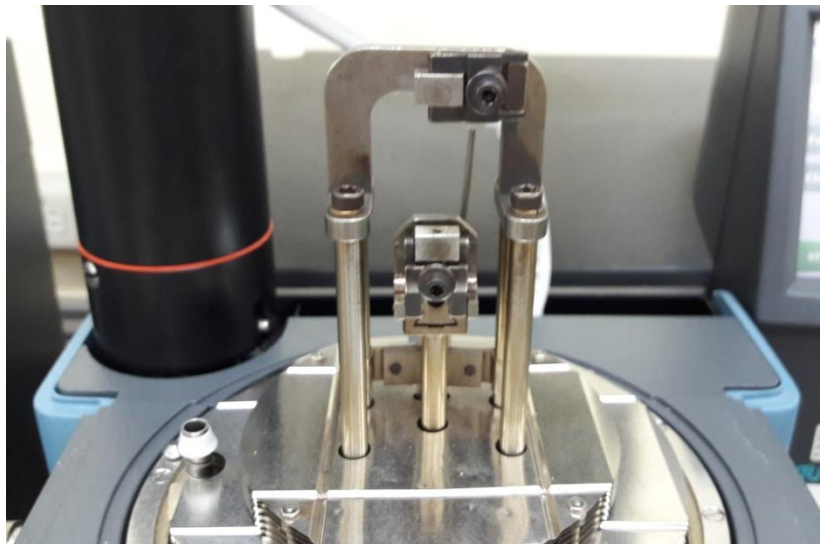


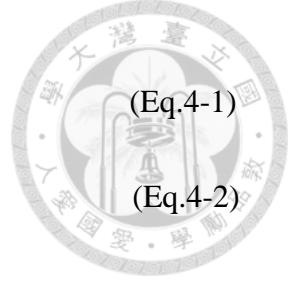
圖 3-11 Q800-DMA 圖

3-8 水下吸音試驗與模擬

3-8-1 水下吸音試驗

水下吸音量測方面乃藉由充水式阻抗管搭配水下雙麥克風，以測定各塗層於水下對正向入射之聲波的吸音特性。本實驗委由國家中山科學研究院代為進行各塗層之水下吸音試驗。在本實驗中所使用之阻抗管長 100 公分，如圖 3-12 所示。

在實驗中所使用之阻抗管乃根據 ASTM E 1050-98-R06 規範下，以雙麥克風接收反射波之聲源，並以轉換函數法[94]計算各塗層之反射係數。實驗架設示意圖，如圖 3-13 所示。在實驗過程中，藉由訊號產生器產生入射波之訊號，緊接著以功率放大器將入射波之訊號放大，並以聲波為平面波之假設下，經由光滑無孔之阻抗管傳遞至待測物，並藉由水中雙麥克風接受待測物所反射回來之聲壓，得出麥克風 1 的 $P(x_1,t)$ 與麥克風 2 的 $P(x_2,t)$ ，將兩聲壓做傅立葉轉換後得出：



$$P(x_1; \omega) = Ae^{ikx_1} + Be^{-ikx_1}$$

(Eq.4-1)

$$P(x_2; \omega) = Ae^{ikx_2} + Be^{-ikx_2}$$

(Eq.4-2)

再將上述兩式進行轉移函數得出[95]:

$$H_{12} = \frac{P(x_1; \omega)}{P(x_2; \omega)} = \frac{Ae^{ikx_1} + Be^{-ikx_1}}{Ae^{ikx_2} + Be^{-ikx_2}} \quad (\text{Eq.4-3})$$

為消除反射波的相位角改變，可利用兩麥克風之位置調換，並採同樣方式得出調換後之頻率響應函數 H_{21} 。再將 H_{12} 與 H_{21} 進行相乘開根號，即可得出兩麥克風相除之靈敏度:

$$H_c = \sqrt{H_{12} \times H_{21}} \quad (\text{Eq.4-4})$$

$$H = \frac{H_{12}}{H_c} \quad (\text{Eq.4-5})$$

再將消除兩麥克風之相位及靈敏度[96]，帶入反射係數公式，即可得到反射係數(R)，其中反射係數為反射波與入射波之比值:

$$R = \frac{B}{A} = \frac{H - e^{iks}}{e^{-iks} - H} e^{j2k(x_1)} \quad (\text{Eq.4-5})$$

最後如要獲得吸音係數，可將公式 4-5 轉換成公式 4-6:

$$\alpha = 1 - |R|^2 \quad (\text{Eq.4-6})$$

在水下吸音實驗中，採用之頻率範圍為 2,000-6,000 Hz，並以每 200 Hz 為一量測點。各塗層之試片厚度皆為 300 μm ，以此比較在單一厚度下不同奈米碳管添加量對於聚氨酯塗料之吸音特性與頻譜之影響。



圖 3-12 阻抗管圖

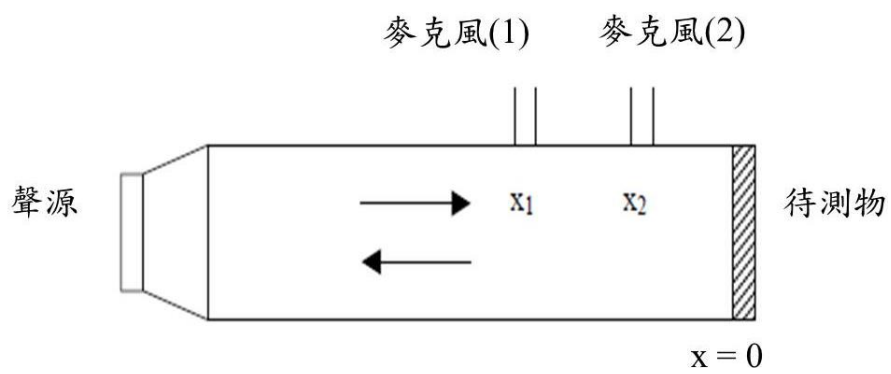


圖 3-13 水下吸音實驗示意圖



3-8-2 水下吸音模擬

本文為評估中科院代為協助之水下吸音實驗與實際之各塗層於海水中之吸音效果之差別，乃利用COMSOL Mmltiphysics 5.2模擬相關實驗，以此進行水下吸音實驗驗證。COMSOL軟體為一廣用且較為人性化之操作特性的有限元素分析工具，可利用其內建之模組進行電學、機構學與聲學等實驗之模擬。本文所操作之模型乃參考文獻[97, 98]以及皮托科技公司所編著之COMSOL Multiphysics 聲學應用有限元素分析書籍。

本文所使用之模擬乃按照各塗層材料之實際機械性質，模擬環境則以水下阻抗管之吸音實驗之環境建立，而模擬頻率之範圍同樣採以2,000-6,000 Hz，並每200 Hz為一量測點。藉由模擬判斷實際水下吸音實驗之差異，以及判斷不同材料性質對於吸音特性之影響。

第四章 實驗結果與討論



本文藉由研究添加不同含量之奈米碳管對於聚氨酯塗料之抗蝕及吸音影響，以探討出適合塗布於潛艦外殼之保護塗層。

本章將於第一節介紹利用交流阻抗法、動電位極化法、鹽霧試驗與附著試驗來評估不同奈米碳管含量下之複合塗料對於嚴苛腐蝕環境下之抗蝕能力；第二節則以光學顯微鏡與掃描式電子顯微鏡觀察各塗料之表面形貌；第三節敘述各複合塗料之動態機械分析、拉伸試驗與水下吸音實驗與模擬之結果。

4-1 塗層抗蝕試驗

4-1-1 交流阻抗試驗

在本研究之測試方法為將各塗層浸泡於 3.5 wt% 氯化鈉腐蝕液中，並在開位電路(OCP)施以 10 mV 的外加擾動電壓，使其對塗層進行量測，並藉由交流阻抗法測驗所量測之各待測物之電化學阻抗值之大小來判斷塗層抗蝕優劣的表現。根據文獻[99]表示塗層在 0.01 Hz 下的低頻阻抗值($|Z|_{0.01}$)為常用於代表塗層整體阻抗值之好壞，也因此在本文中所提之低頻總阻抗值皆是取 0.01 Hz 下之阻抗值，另外根據文獻[100, 101]表示一道能抵抗腐蝕環境並給予底材保護能力之塗層，其低頻阻抗值應高於 10^8 歐姆，而較差或已無保護能力之塗層則低頻總阻抗值會小於 10^6 歐姆。

圖 4-1 呈現未有任何塗層庇護之底材直接暴露於 3.5 wt% 氯化鈉腐蝕液 24 小時後，其低頻阻抗值落在 2.5×10^3 歐姆，明顯低於其它有塗層隔絕腐蝕液與底材直接接觸之阻抗大小。在同樣第 24 小時之有塗布保護塗層中之式樣，未添加奈米碳管之純聚氨酯塗層，其總阻抗值可達到 3.4×10^9 歐姆，遠高於其他含有奈米碳管之複合塗層。從圖 4-1 也可觀察到當複合塗層之奈米碳管的含量逐漸增加下，各塗層之總阻抗值也會隨之逐步減少，例如含有 0.1 wt% 奈米碳管之複合塗層，其總阻抗

值落在 6.5×10^8 歐姆，而含有 1 wt% 奈米碳管之複合塗層的總阻抗值則是 2.4×10^6 歐姆。由此可見，在各塗層浸泡 3.5 wt% 氯化鈉腐蝕液 24 小時後，純聚氨酯塗層有最高之總阻抗值。惟這並非代表純聚氨酯塗層有最佳之抗蝕能力，仍須將各塗層以更長時間之觀察才能判斷出塗層之抗蝕優劣能力。

圖 4-2 呈現不同時間下之純聚氨酯塗層浸泡於 3.5 wt% 氯化鈉腐蝕液之情形。從圖 4-2a 的波德圖可見當浸泡時間拉長至第 7 天時，聚氨酯塗層之總阻抗值已大幅滑落至 1.06×10^6 歐姆，而此值正為一般用於判斷塗層是否裂解損壞之臨界值 [102, 103]，由此可見聚氨酯塗層之劣化速度相當快速，顯見其不善於長時間浸泡下之抵抗腐蝕液體的能力。圖 4-2b 所呈現之奈奎斯特圖可用來判斷塗層浸泡於腐蝕液中的狀況，從圖中可見，在長時間浸泡下聚氨酯塗層之半圓大幅縮小之情形，並可從圖 4-3b 發現到聚氨酯塗層在第 7 天時明顯出現遠小於第一天之半圓，並呈現出兩個半圓也就是兩個時間常數，此情形乃因腐蝕液中之腐蝕因子諸如：氧分子、水分子或氯離子等已滲透進塗層與底材之界面，並開始造成底材腐蝕破壞。當聚氨酯塗層浸泡時間逐漸增加至 28 天後，其總阻抗值已落至 3.68×10^4 歐姆，而此值代表聚氨酯塗層已無法抵擋腐蝕因子攻擊底材，底材已遭受嚴重破壞之情形。

圖 4-3 顯示不同時間下之 0.1 wt% 奈米碳管之複合塗層浸泡於 3.5 wt% 氯化鈉腐蝕液之情形。從圖 4-3a 的波德圖可見與純聚氨酯塗層之相同趨勢，那就是含有 0.1 wt% 奈米碳管之複合塗層的初始總阻抗值高達 6.5×10^8 歐姆，然而當浸泡腐蝕液時間拉長至 7 天後，其總阻抗值會大幅度滑落至 1.01×10^7 歐姆，也就是說總阻抗值會整整降低近 1 個數級，惟總阻抗值之下降速度較緩，顯見添加奈米碳管有減緩聚氨酯塗料之劣化速度。另外圖 4-3b 可清晰地見到當複合塗層浸泡時間拉長至第 7 天時，其半圓也明顯地大幅縮小，而圖 4-3c 的插圖更能顯示塗層在第 7 天出現第 2 個半圓，這同樣意味著當塗層浸泡於腐蝕液長達 7 天後，腐蝕液中的腐蝕因子已滲透進塗層與底材之界面，因而產生出第 2 個時間常數。當複合塗層浸泡時間長達 28 天後，其總阻抗值也同樣降低至 2.56×10^4 歐姆，此總阻抗值與純聚氨

酯塗層已無太大之差別。顯而易見地對於在聚氨酯塗層中添加 0.1 wt% 之奈米碳管隨有減緩塗層劣化之速度，但仍不足以有效地提升塗層之整體抗蝕能力。

圖 4-4 顯示不同時間下之 0.4 wt% 奈米碳管之複合塗層浸泡於 3.5 wt% 氯化鈉腐蝕液之情形。由圖 4-4a 的波德圖可見到，雖然複合塗層之浸泡第一天的總阻抗值只有 7.61×10^7 歐姆，低於純聚氨酯塗層與含有 0.1 wt% 之奈米碳管的複合塗層，但卻可發現到縱然將其持續浸泡於腐蝕環境中長達 28 天，仍不會有隨浸泡時間增加而使阻抗值減少的情形，其總阻抗值仍能維持於 7.95×10^7 歐姆，而此值與第一天之總阻抗值並無太大之區別，意味該複合塗層並未因長時間浸泡於腐蝕環境中而有任何劣化之趨勢。圖 4-4b 所呈現之奈奎斯特圖雖可見浸泡第一天時有出現類似第 2 個半圓的情況，然而當浸泡時間經過 28 天後，仍未有任何第 2 個時間常數出現的變化。此實驗結果代表當聚氨酯塗層添加 0.4 wt% 奈米碳管後，該複合塗層具有遠比純聚氨酯塗層更能抵抗浸泡於腐蝕環境而不被腐蝕液滲透的保護能力。

圖 4-5 顯示不同時間下之 0.7 wt% 奈米碳管之複合塗層浸泡於 3.5 wt% 氯化鈉腐蝕液之情形。從圖 4-5a 的波德圖可再次見到因奈米碳管的含量增加下而使複合塗層浸泡第一天之初始總阻抗值減少至 4.12×10^7 歐姆，然而不同於 0.4 wt% 奈米碳管之複合塗層的情況，該複合塗層會隨浸泡時間增加下逐漸劣化，此也可從圖 4-3b 的半圓逐漸縮小下發現。並可於圖 4-3c 發現在第 7 天時，塗層已出現第 2 個時間常數。當複合塗層在浸泡時間長達 28 天後也已喪失保護底材之能力，使其第 28 天之總阻抗值只剩 3.55×10^4 歐姆。

圖 4-6 顯示於含有 1 wt% 奈米碳管之複合塗層浸泡於 3.5 wt% 氯化鈉腐蝕液之情形。該複合塗層之初始總阻抗值同樣也可見到因添加更多的奈米碳管，而使複合塗層在浸泡第一天的總阻抗值落至 2.47×10^6 歐姆，但是不同於其他含有奈米碳管的複合塗層會出現長時間浸泡後的劣化趨勢，那就是在第 28 天後，其總阻抗值約落在 1.22×10^5 歐姆，相比於第 1 天而言，只有降低 1 個數級左右。在此推論可能是因複合塗層之奈米碳管的添加量高達 1 wt%，其有可能代表此含量足以在塗

層中堆疊並產生更曲折的通道，使腐蝕因子更難以進入底材並進而屏障腐蝕液滲透[104]，最終有助減緩底材腐蝕的速度，如圖 4-7 示意圖所示。

本節之交流阻抗實驗顯示，當聚氨酯塗層與含有奈米碳管之奈米添加物混合成奈米複合塗層時，初始總阻抗值會隨著奈米碳管的添加量增加而降低，但是卻能夠有助於延緩腐蝕液滲入塗層當中，進而延緩底材受到腐蝕因子攻擊，意味當塗層含有奈米碳管之時可減少複合塗層之裂解速度，並能改善複合塗層之長時間浸泡於腐蝕液的抗蝕能力。本文另將各塗層之浸泡於腐蝕液之不同時間之詳細低頻總阻抗值繪整於表 4-1。

在本研究中將各塗層浸泡於 3.5 wt% 氯化鈉腐蝕溶液，得到當聚氨酯塗層含有 0.4 wt% 奈米碳管之複合塗層能維持在最佳之抗蝕能力，此乃因在塗層當中添加具有高比表面積和高視徑比之奈米碳管，藉由奈米碳管與聚氨酯的更緊密結合，使能改變塗層之表面整體型態，以此抵擋腐蝕因子的滲透並進而改善塗層抗蝕能力 [67]。為此本文待後續將利用表面微結構來分析各塗層以驗證此番推論。同時為更深入評估奈米碳管對於聚氨酯塗料的抗蝕能力影響，本文在 4-1-2 節將以動電位極化試驗來測試各塗層之抗蝕能力。

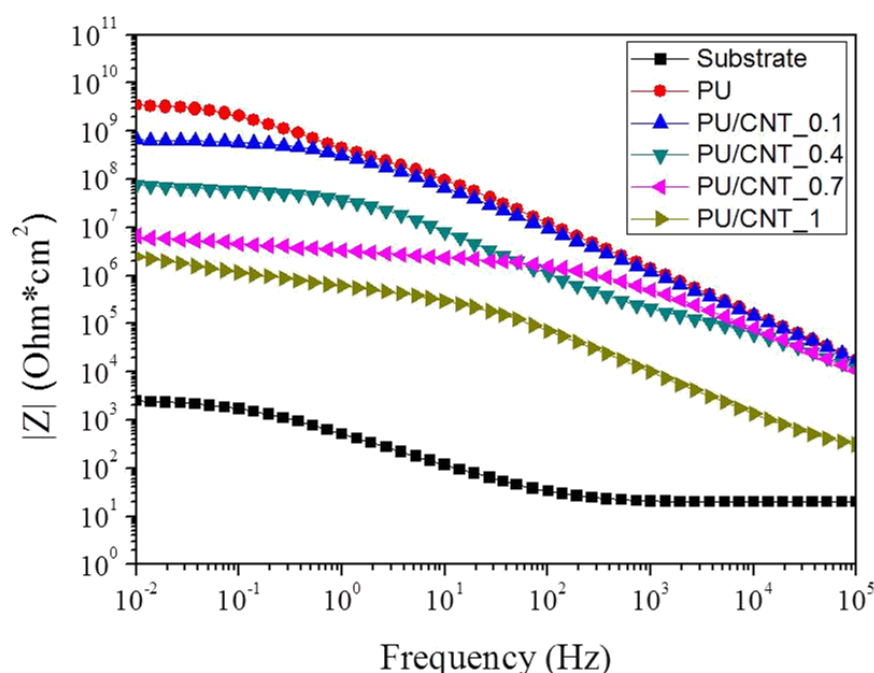


圖 4-1 各塗層浸泡於 3.5 wt% 氯化鈉腐蝕液一天後波德圖

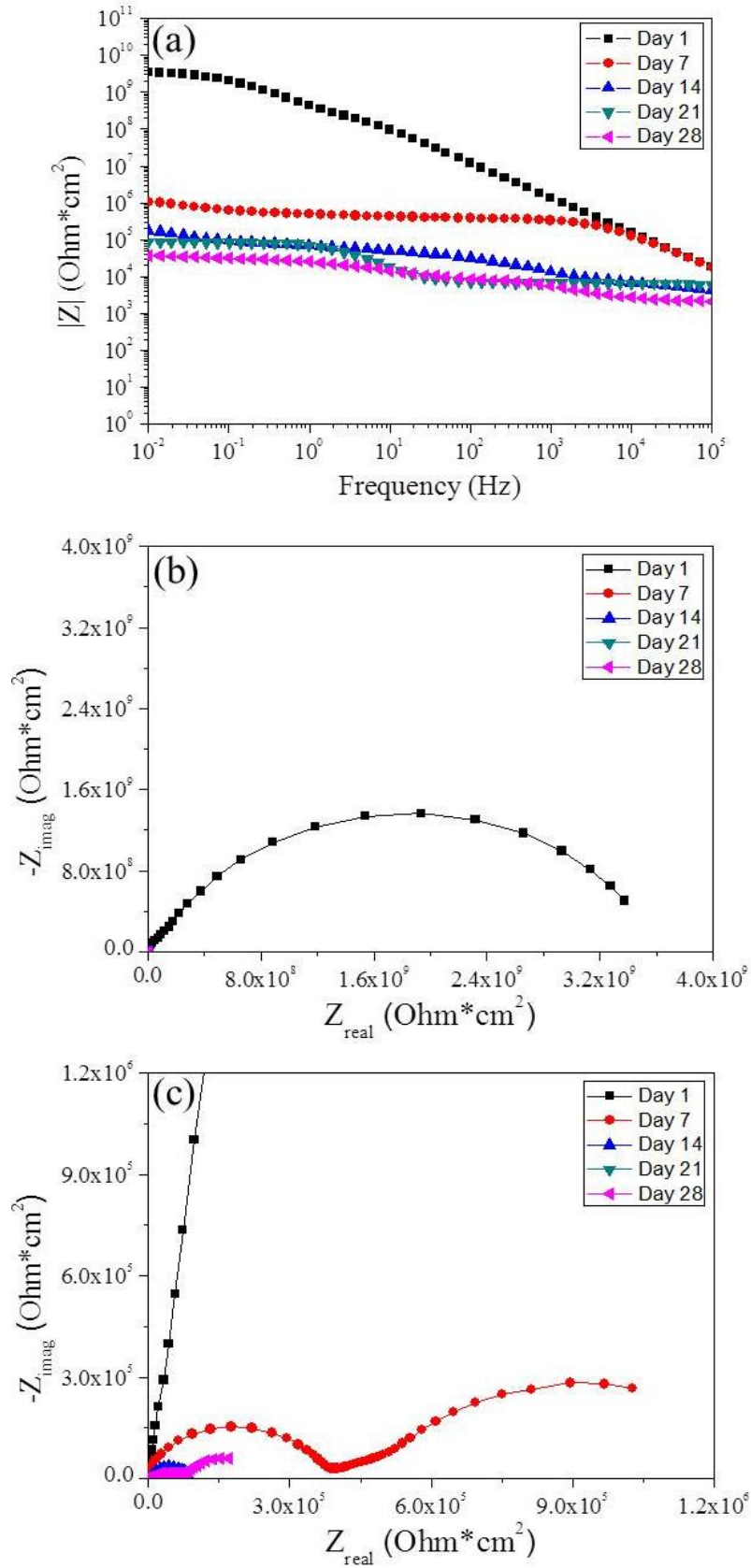


圖 4-2 PU 塗層之(a)波德圖；(b)奈奎斯特圖；(c)奈奎斯特之放大圖

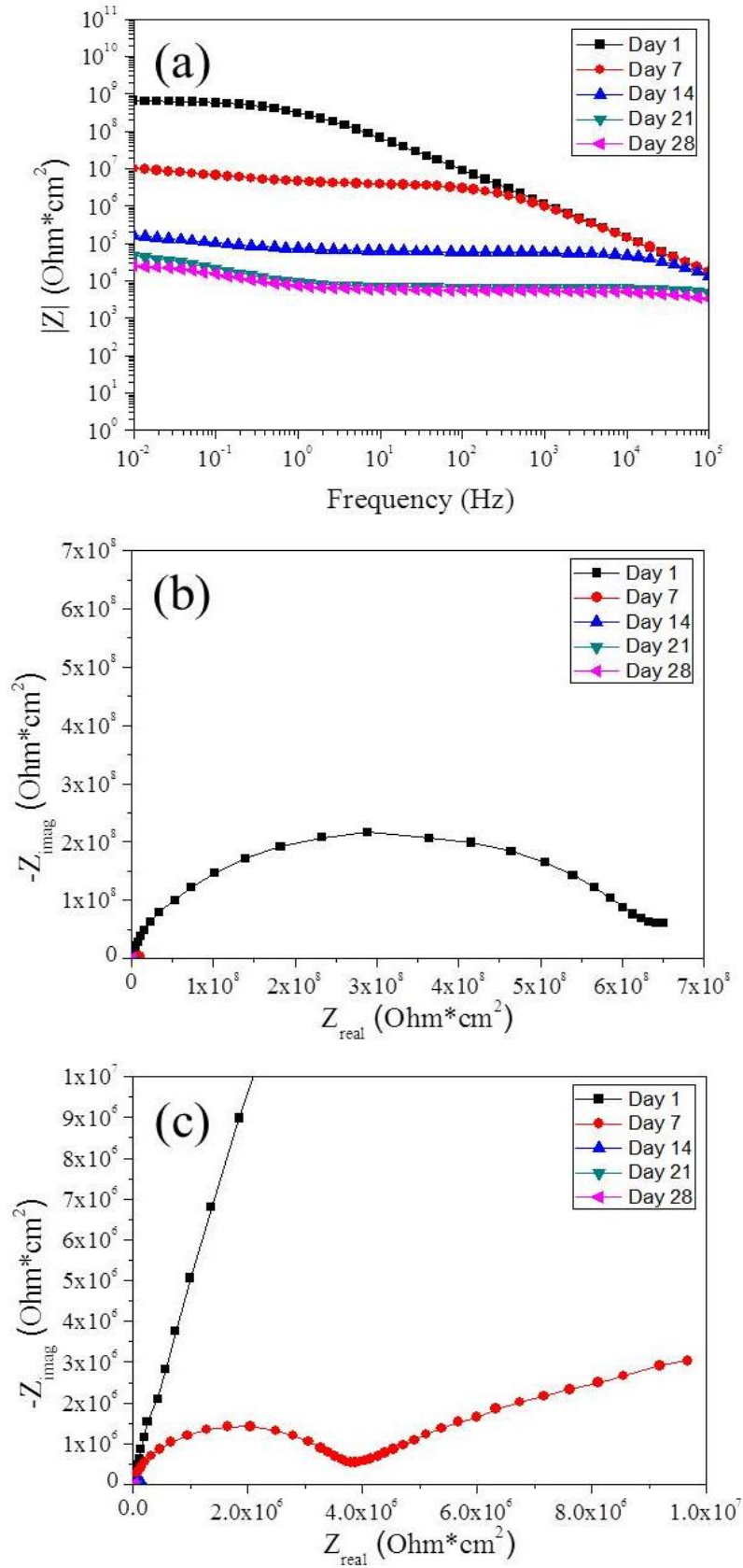


圖 4-3 PU/CNT_0.1 塗層之(a)波德圖；(b)奈奎斯特圖；(c)奈奎斯特之放大圖

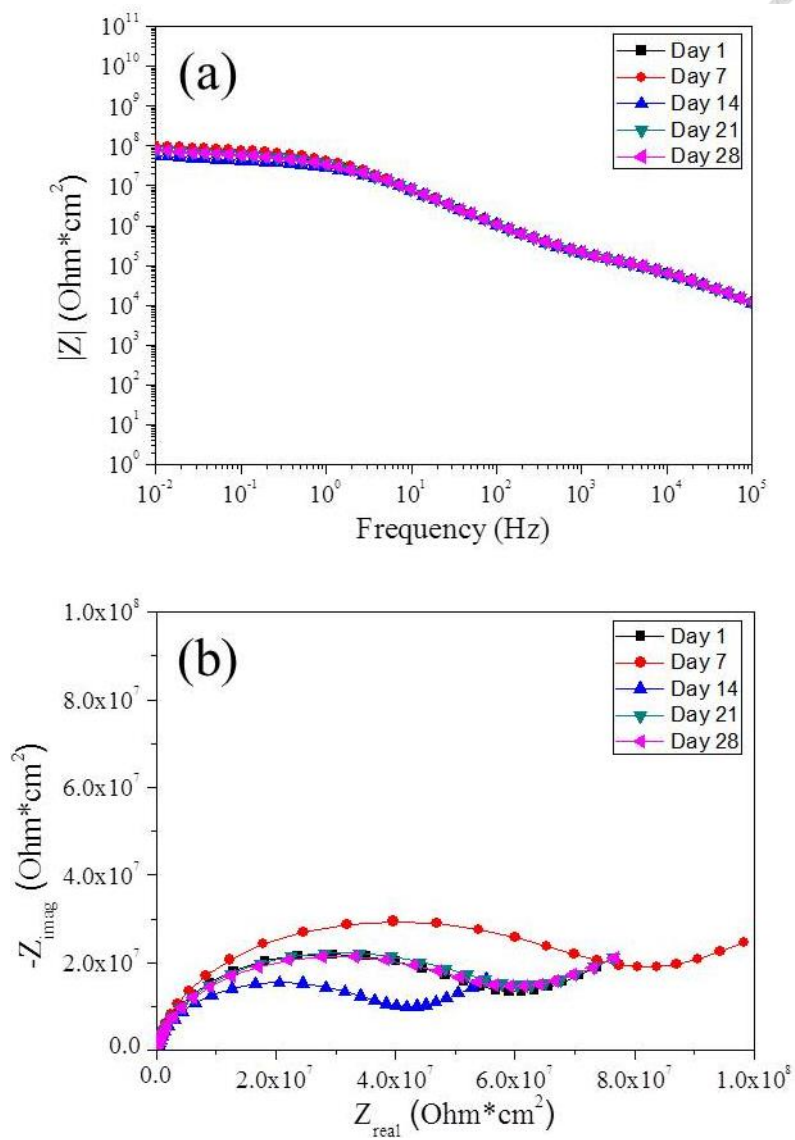


圖 4-4 PU/CNT_0.4 塗層之(a)波德圖；(b)奈奎斯特圖

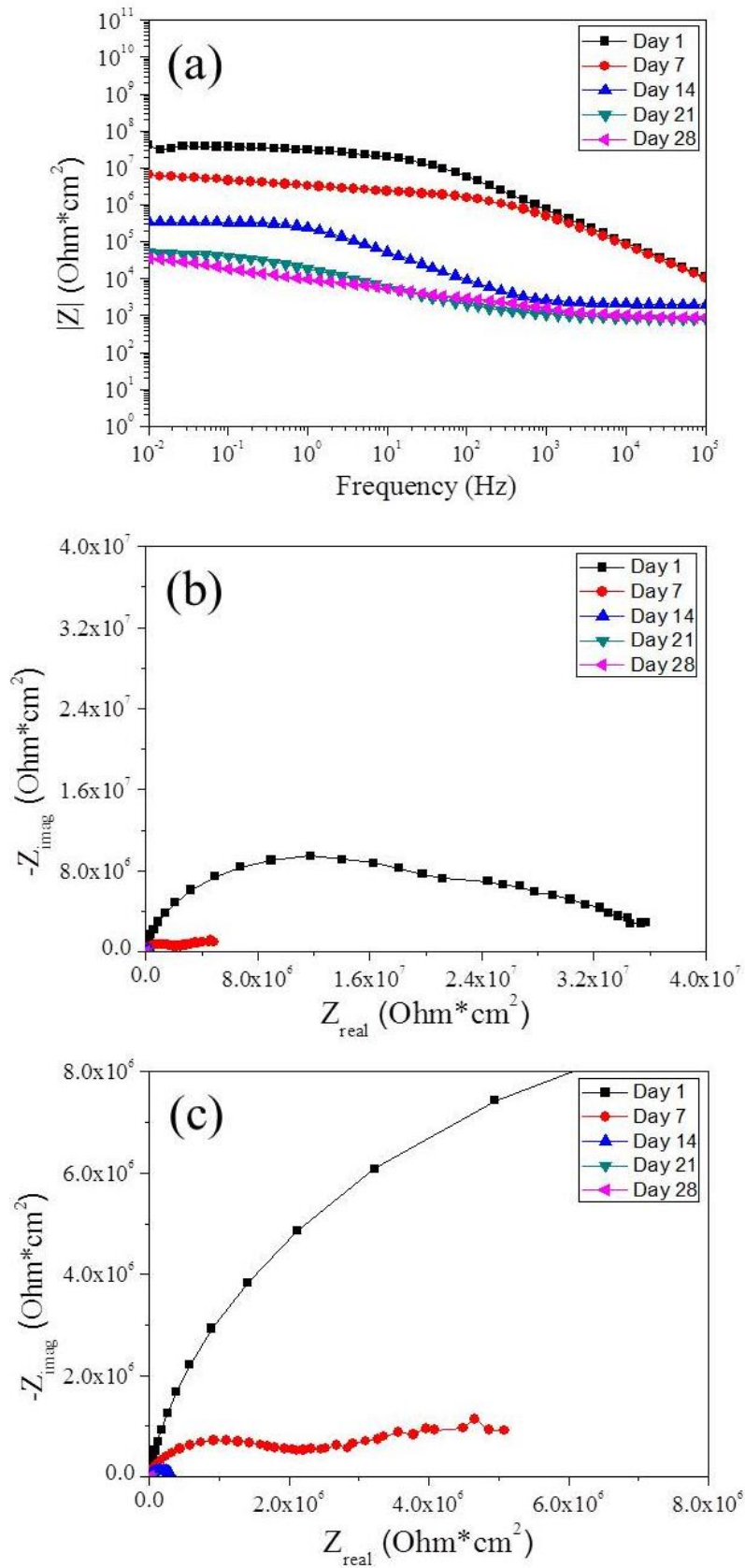


圖 4-5 PU/CNT_0.7 塗層之(a)波德圖；(b)奈奎斯特圖；(c)奈奎斯特之放大圖

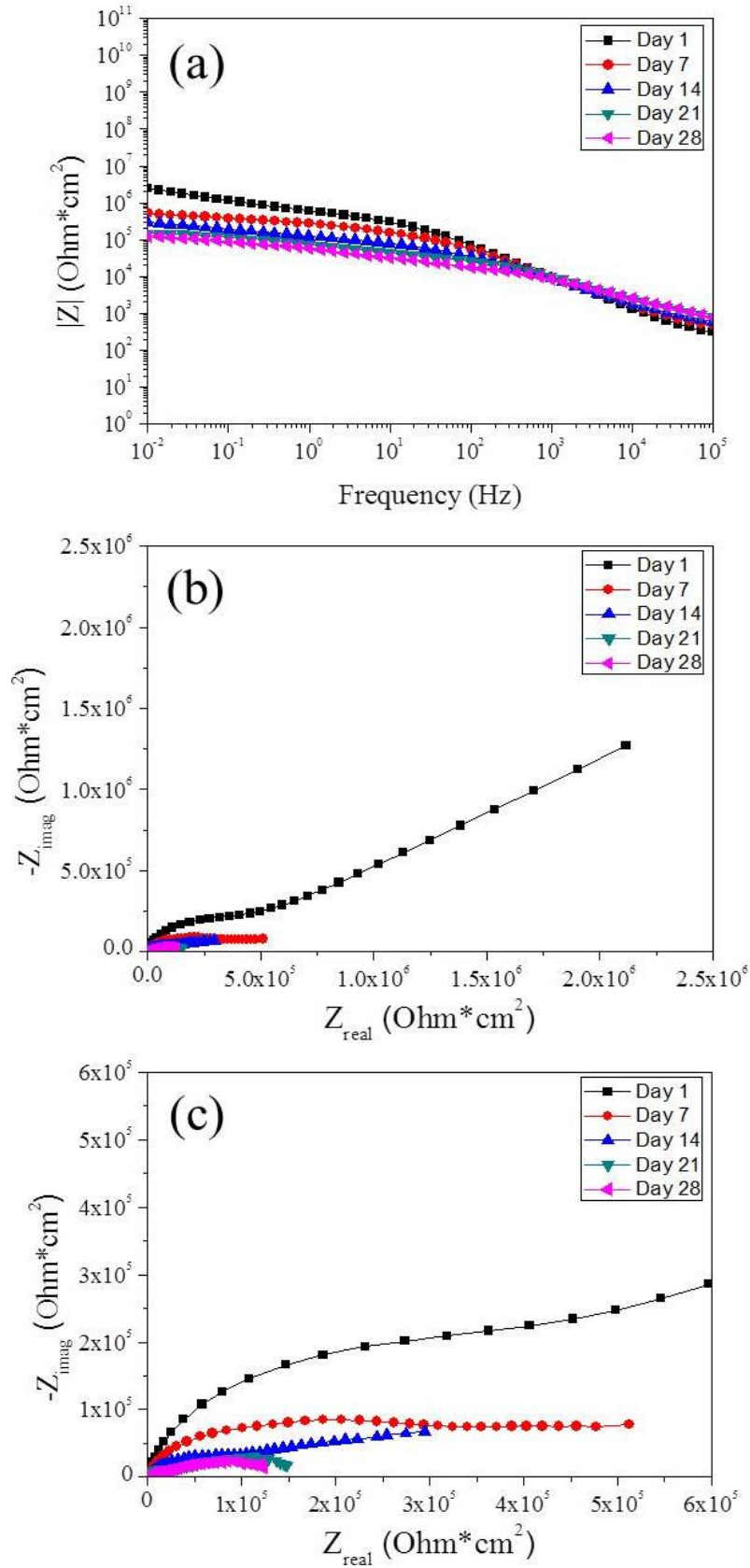


圖 4-6 PU/CNT_1 塗層之(a)波德圖；(b)奈奎斯特圖；(c)奈奎斯特之放大圖

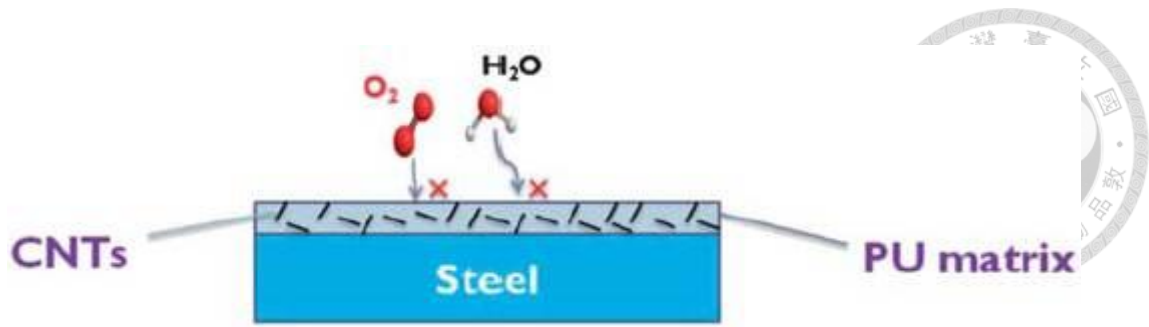


圖 4-7 複合塗層阻擋腐蝕液滲透機制[104]

表 4-1 各塗層於不同浸泡時間下之低頻總阻抗值

時間	低頻總阻抗值($ Z _{0.01}$, M Ohm*cm ²)				
	第 1 天	第 7 天	第 14 天	第 21 天	第 28 天
PU	3410	1.06	0.181	0.086	0.036
PU/CNT_0.1	653	1.01	0.163	0.047	0.025
PU/CNT_0.4	76.1	101	57.6	79.3	79.5
PU/CNT_0.7	41.2	6.63	0.344	0.051	0.035
PU/CNT_1	2.47	0.518	0.302	0.149	0.122



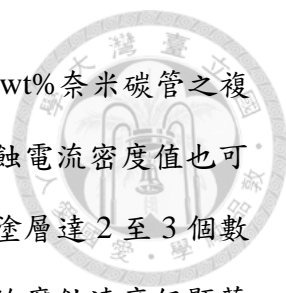
4-1-2 動電位極化試驗

藉由動電位極化試驗我們可判斷出聚氨酯與添加不同含量之奈米碳管複合塗料於當下所受到的腐蝕情形，而典型的極化曲線量測乃由施加不同電流密度下所獲得的電位來繪製出電位-電流密度曲線圖[105]。在本實驗中將各塗層分別浸泡於 3.5 wt% 氯化鈉腐蝕溶液中第 1 與 28 天，並利用 0.5 mV/s 掃瞄速率進行掃瞄，分別量測陰極極化曲線及陽極極化曲線，掃描的範圍為：在標準還原電位下，由相對於開路電位-0.2 V 掃描至+0.5 V。

圖 4-8 與圖 4-9 分別表示各塗層於浸泡腐蝕環境中第 1 與 28 天，其所繪製出的極化曲線圖。表 4-2 則呈現出利用塔佛外插法所取得之各塗層於浸泡腐蝕環境中第 1 與 28 天的腐蝕電位(E_{corr})與腐蝕電流密度(I_{corr})之詳細電化學數據。兩數據之意涵為越低之腐蝕電位與越大之腐蝕電流密度對應著較快之腐蝕速率，代表塗層保護能力較差；較高之腐蝕電位與較小之腐蝕電流密度代表著較慢的腐蝕速率，其則意謂塗層有較佳之抗蝕能力[88, 89]。

圖 4-8 可見除含有 1 wt% 奈米碳管之複合塗層外，另四者塗層的腐蝕電位並未明顯地隨奈米碳管含量的增加而有顯著地改變，其可推測是因高分子塗料的本身固有的保護能力，使得微量的奈米碳管添加對於塗層之腐蝕電位而言，並未有太大影響。相比於奈米碳管對於腐蝕電位的影響，各塗層之腐蝕電流密度值則會隨奈米碳管的含量增加而提升，亦即添加奈米碳管進入聚氨酯塗層，其似乎會使得各塗層之腐蝕速度加快，而不利於塗層之保護能力，惟對比於 4-1-1 節的交流阻抗法所獲得的抗蝕實驗結果，在動電位極化試驗中，聚氨酯塗層在腐蝕電位與腐蝕電流密度似有較佳之抗蝕表現，然而此兩者實驗的意涵尚有些差異存在，那就是動電位極化試驗是判斷塗層當下所受到之腐蝕情形，而交流阻抗法所呈現的則為長時間觀察下之塗層細微的變化，也因此我們須將各塗層再度浸泡 28 天後，才能確定塗層在長時間浸泡於腐蝕環境中的優劣。

圖 4-9 可見到相比於第 1 天之表現，各塗層在第 28 天的腐蝕電位皆有明顯下



降之趨勢，而腐蝕電流密度則都有大幅提升之現象，惟含有 0.4 wt% 奈米碳管之複合塗層的腐蝕電位並未因長時間浸泡下而有顯著地改變，而腐蝕電流密度值也可發現到在 0.4 wt% 奈米碳管的複合塗層，其值近乎遠低於另四塗層達 2 至 3 個數級之多，意味縱然經過長時間浸泡於腐蝕環境下，該複合塗層的腐蝕速度仍顯著地比起其它四者塗層來的更加緩慢，顯示出該塗層具有良好之化學穩定性[104]，同時也因為有較高之腐蝕電位代表含有 0.4 wt% 奈米碳管之複合塗層擁有較佳之抗蝕能力。

在本研究中將各塗層浸泡於 3.5 wt% 氯化鈉腐蝕溶液，顯示出相同於交流阻抗法所獲得的實驗結果，那就是縱然添加奈米碳管於聚氨酯塗層當中會有導致塗層於初始狀態下的劣勢，但是再經過交流組試驗與動電位極化法之長時間下的實驗測試後，含有 0.4 wt% 奈米碳管之複合塗層都再再顯示出優於其它四者塗層的抗蝕優異表現，然而為更加了解不同含量之奈米碳管對於塗層的腐蝕影響，本文將於下節以業界廣為使用之鹽霧試驗來測試各塗層受到高溫、高濕及高鹽度之加速腐蝕測驗所呈現之腐蝕型態，並以此再次驗證交流阻抗與動電位極化試驗之結果。

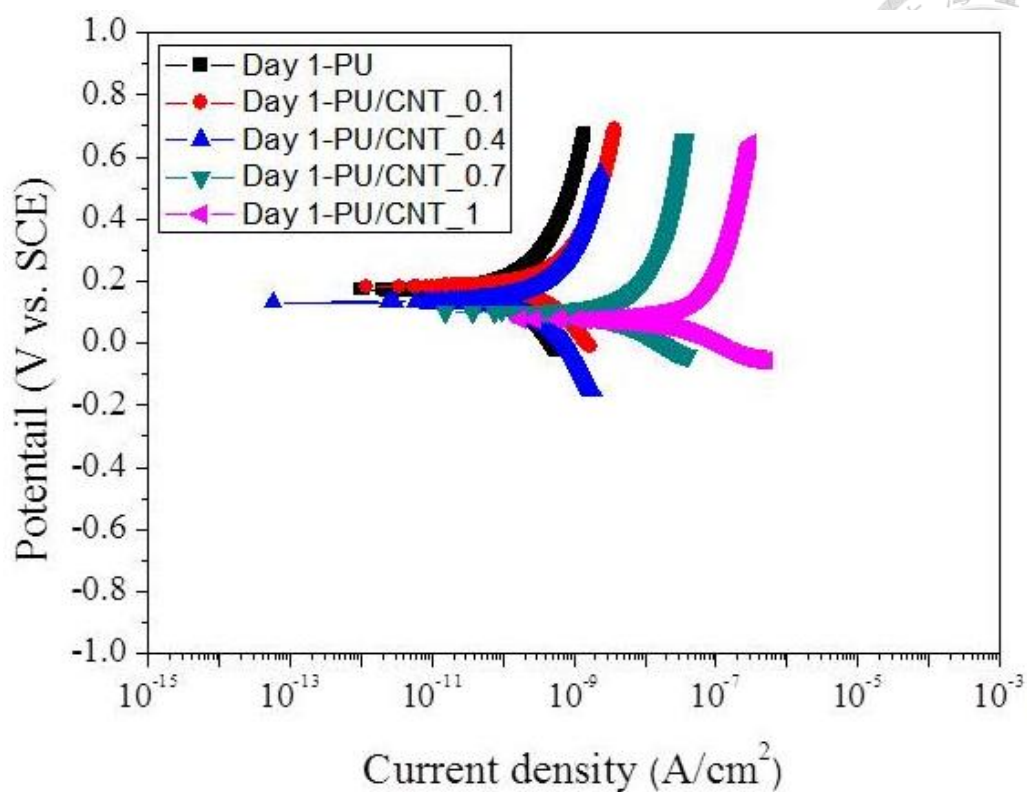


圖 4-8 各塗層浸泡於 3.5 wt% 氯化鈉腐蝕液之第 1 天極化曲線

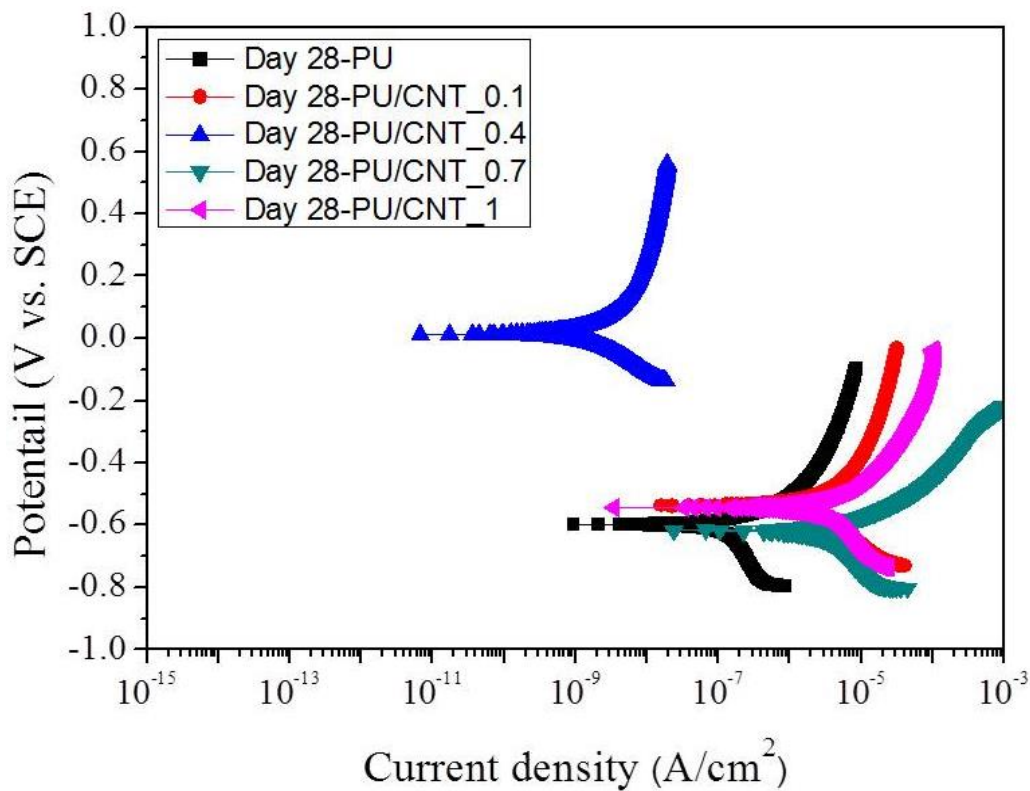


圖 4-9 各塗層浸泡於 3.5 wt% 氯化鈉腐蝕液之第 28 天極化曲線

表 4-2 各塗層於不同浸泡時間下之腐蝕電位與腐蝕電流密度表

塗層	第 1 天		第 28 天	
	Ecorr(V)	log(Icorr, A/cm ²)	Ecorr(V)	log(Icorr, A/cm ²)
PU	0.14 ± 0.04	-10.21 ± 0.18	-0.65 ± 0.01	-6.95 ± 0.03
PU/CNT_0.1	0.18 ± 0.01	-9.9 ± 0.04	-0.54 ± 0.02	-5.82 ± 0.11
PU/CNT_0.4	0.13 ± 0.01	-10.21 ± 0.13	0.04 ± 0.03	-8.9 ± 0.1
PU/CNT_0.7	0.11 ± 0.02	-8.59 ± 0.01	-0.69 ± 0.01	-5.55 ± 0.06
PU/CNT_1	0.07 ± 0.01	-7.79 ± 0.15	-0.54 ± 0.01	-5.8 ± 0.16

4-1-3 鹽霧試驗

本實驗為探討不同含量之奈米碳管對於聚氨酯塗層之腐蝕型態影響，乃利用鹽霧試驗將各塗層進行長達 28 天之高溫、高濕及高鹽度之加速腐蝕測驗，並在不同時間下觀察各塗層之腐蝕變化。

表 4-3 分別呈現純聚氨酯、0.1 wt%、0.4 wt%、0.7 wt% 與 1 wt% 奈米碳管之塗層靜置於鹽霧試驗下所進行之表面形貌觀察。在放置前，可見各塗層表面皆完好無缺，而含有 0.4 wt% 塗層會出現橫紋線乃因塗層製作皆以滾圖棒所造成之結果，而 0.7 wt% 與 1 wt% 兩塗層則因碳管濃度較高以至於難以觀察出此情形。

當各塗層靜置於 1 天，純聚氨酯塗層顯示出底材有蝕點現象，此意謂腐蝕因子滲透進塗層之缺陷並接觸至底材所引發之腐蝕現象；0.1 wt% 塗層則顯示出表面有裂紋之情形，然而底材並無明顯之鏽蝕產生；其它三者塗層則無出現太大之變化。

當暴露時間至第 3 天，純聚氨酯塗層顯示出更多蝕點情形，並可發現蝕點周遭的鏽蝕會隨塗層與底材之界面擴散至其他區域；0.1 wt% 塗層之底材已顯示出明顯之鏽蝕情形，顯見腐蝕因子已經由塗層之表面裂紋而滲透進底材；0.4 wt% 與 0.7 wt% 塗層之兩塗層仍舊保持；1 wt% 塗層則可清晰見到蝕孔處產生腐蝕產物的情況，



顯示該塗層之底材也已經遭受腐蝕因子破壞。

當暴露時間至第 5 天，純聚氨酯塗層的原蝕孔處顯露出更為明顯之腐蝕產物，另外也可見到蝕孔處之底材周遭的鏽蝕情形有增加之趨勢，顯見腐蝕因子已逐漸擴散造成底材損壞；0.1 wt% 塗層明顯可清晰見到有裂痕產生，意謂塗層發生裂解現象，顯示出該塗所遭受之破壞相當嚴重；0.4 wt% 塗層並無顯示出清晰可見的腐蝕情況，意謂塗層仍具有良好之保護能力；0.7 wt% 塗層表面上顯示出多個不明顯之腐蝕處，顯見塗層已逐漸有被侵蝕之趨勢；1 wt% 塗層明顯可見腐蝕產物從塗層破壞處大量流出，同時也可見到氣泡之範圍隨蝕孔處而增大，顯示出腐蝕因子已由蝕孔處沿塗層與底材之界面而擴散進去。

當暴露時間至第 7 天，可發現到純聚氨酯塗層的底材因腐蝕因子沿塗層與底材之界面擴散而出現更大面積之鏽蝕情形；0.1 wt% 塗層則可見到塗層有更大面積之裂解行為，並生成更多腐蝕產物；0.7 wt% 塗層則是顯示出較為明顯之腐蝕產物。1 wt% 塗層則顯示出大面積的塗層起泡現象；0.4 wt 塗層依舊顯示出無太大變化的行為，顯見其抗蝕能力遠優於其它四者塗層。

當暴露時間至第 10 天，除可觀察到純聚氨酯塗層與 0.1 wt% 塗層都有大量腐蝕產物生出外，也可見到兩試片出現塗層脫落的裂解現象，此代表塗層因長時間處於富含水分的腐蝕環境下，因吸收水分子而發生膨脹導致部分區域脫落，另外也因腐蝕液沿塗層與底材之間擴散，使塗層附著力下降進而引發塗層與底材分離；0.4 wt 塗層則開始顯示出輕微之蝕點現象。對於含量較高之 0.7 wt% 與 1 wt% 塗層則可明顯見到環繞於塗層蝕孔處的周遭開始有起泡現象，而其中 1 wt% 塗層除腐蝕產物增多外，起泡情況更為顯著，而範圍也佈滿整體塗層表面。

當暴露時間至第 14 天，純聚氨酯塗層因塗層脫落而大幅出現腐蝕產物，而此相同情形也顯示於 0.1 wt% 塗層；0.4 wt% 塗層則顯示出更加明顯之蝕點情形，惟塗層表面並無有任何擴大腐蝕現象發生；0.7 wt% 塗層的起泡範圍隨著破壞處擴大；1 wt% 塗層的表面則已完全充滿氣泡，顯見腐蝕因子已完全滲透進塗層與底材之界面，




然而該塗層卻仍無出現任何脫落的情形，顯見塗層仍與底材間保持一定能力之附著。

當暴露時間至第 21 天，純聚氨酯塗層再度顯示出新的脫落區，意謂腐蝕液的擴散的確會導致附著力較差之塗層脫落，並進而使底材直接遭受腐蝕因子的攻擊；0.1 wt% 塗層則有更多因塗層脫落而生成之腐蝕產物生成；0.4 wt% 塗層則可明顯見到蝕孔處所生成之腐蝕產物，顯見腐蝕因子已造成底材部分受損；0.7 wt% 塗層除可見到更多之腐蝕產物流出外，也呈現出氣泡範圍開始增大之趨勢；1 wt% 塗層雖起泡行為最為嚴重，卻仍無任何塗層脫落之情形可見。

當暴露時間至第 28 天，純聚氨酯塗層的腐蝕產物大量從塗層脫落區溢出，並佈滿整片塗層；0.1 wt% 塗層也同樣因塗層薄弱之附著力而造成脫落區產生大面積之腐蝕產物；0.4 wt% 塗層則因暴露時間的增加而有生成新的蝕點，然而比起其它四者塗層而言，該塗層仍舊保持一定之抗蝕能力；0.7 wt% 塗層則顯示出更大面積之起泡情形，然而卻無像 1 wt% 塗層依樣有佈滿整面塗層之行為，顯見腐蝕因子仍未完全擴散至塗層與底材之界面；1 wt% 塗層除衍生新的氣泡外，也可見到更大量之腐蝕產物沿蝕孔處流出，然而該塗層卻仍呈現有任何脫落之現象，顯示出此塗層仍與底材保持一定能力之附著。

綜合以上鹽霧試驗的觀察可再次證明經由交流阻抗與動電位極化試驗所獲得之塗層抗蝕優劣表現，也就是經由此試驗的幫助下，含有 0.4 wt% 奈米碳管之複合塗層仍展現出最有效之延緩腐蝕發生的塗層，惟須注意之處，乃鹽霧試驗之天數不同於室溫環境下之交流阻抗試驗的天數，此乃因鹽霧試驗為高濕、高溫及高鹽度之腐蝕環境，可加速塗層之劣化速度，也因而塗層之變化不同於交流阻抗法所量測之塗層阻抗值。

本實驗也可歸納出塗層發生腐蝕的順序：從腐蝕因子經由塗層缺陷處滲透進底材，緊接著造成底材破壞並產生腐蝕產物，隨後腐蝕因子經由塗層與底材之界



面而擴散，最終造成塗層裂解脫落或產生氣泡，也就是所謂滲透、破壞、擴散、裂解並脫落或產生氣泡。塗層裂解與起泡之起因，可歸因腐蝕液體滲透進金屬與塗層之界面時會發生電化學反應，造成塗層附著的破壞，並導致腐蝕產物的加速與塗層發生氣泡與脫落。在本實驗之中，隨塗層之奈米碳管的含量增加下，塗層之腐蝕型態會從裂解脫落轉變成起泡現象。本此之中，可明顯觀察出純聚氨基酯與 0.1 wt% 之塗層裂解脫落最為明顯，而起泡行為則是 1 wt% 最多，其次是 0.7 wt%，而會造成如此之差異，可推論是因添加奈米碳管提升塗層與底材之附著力，使含量較高之塗層仍未有明顯之脫落現象。

因鹽霧試驗並無法經由數據量化而精確分出塗層之優劣表現，只能單純以目視來判斷各塗層之表面狀況，以藉此評斷塗層之抗蝕表現，也因而在本實驗中推測純聚氨基酯塗層與 0.1 wt% 塗層因附著力薄弱而發生塗層易脫落之情形，乃經由下節之附著力試驗來獲得各塗層之實際附著能力。

表 4-3 各塗層靜至於不同時間之鹽霧試驗之表面情形(續)












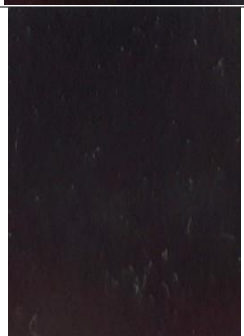
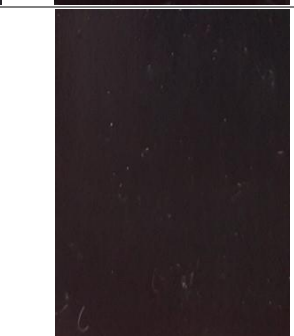
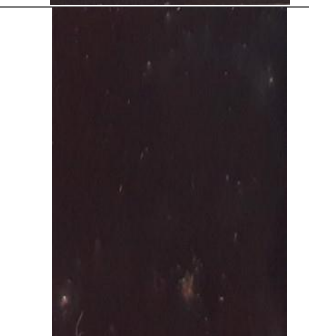
塗料	測試前	第一天	第三天
PU			
PU/CNT_0.1			
PU/CNT_0.4			
PU/CNT_0.7			
PU/CNT_1			

表 4-3 各塗層靜至於不同時間之鹽霧試驗之表面情形(續)



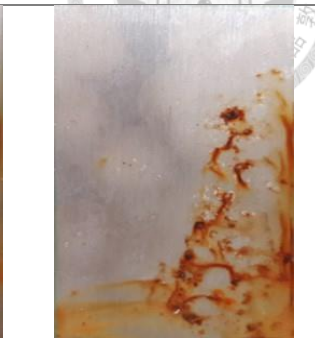






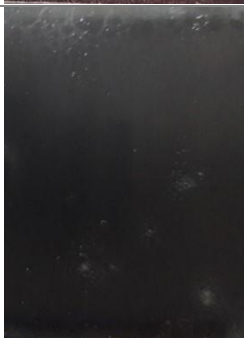
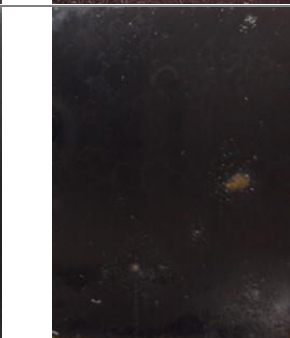
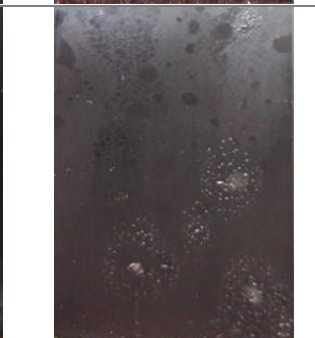


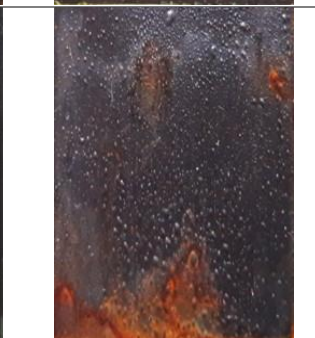










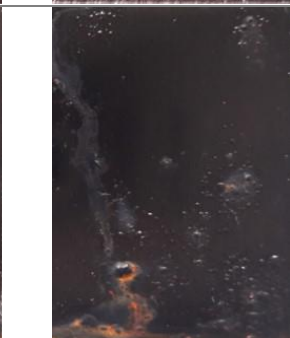
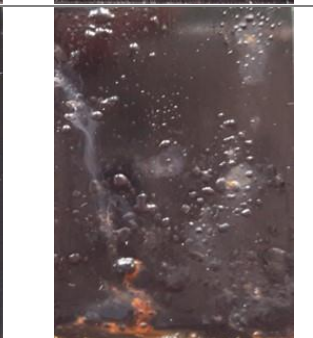


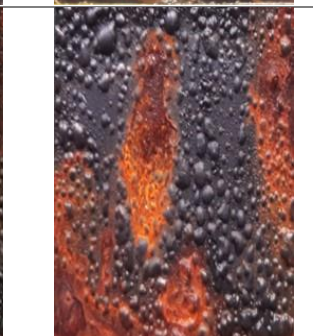
塗料	第五天	第七天	第十天
PU			
PU/CNT_0.1			
PU/CNT_0.4			
PU/CNT_0.7			
PU/CNT_1			

表 4-3 各塗層靜至於不同時間之鹽霧試驗之表面情形

塗料	第十四天	第二十天	第二十八天
PU			
PU/CNT_0.1			
PU/CNT_0.4			
PU/CNT_0.7			
PU/CNT_1			



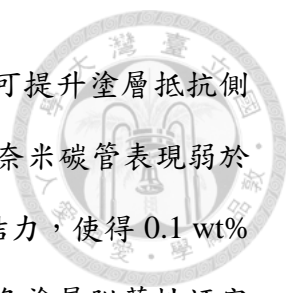
4-2 塗層附著性試驗

塗層附著力為塗層與底材之間相互結合的能力，藉由塗層與底材之間良好的附著力來防止腐蝕因子藉由塗層與底材之界面的擴散，以此達到保護底材之目的，為此塗層之附著力大小會影響到塗層的保護力及耐久性。在本文中，將分別以百格試驗與拉拔試驗來測試塗層側向與正向之附著力優劣。

4-2-1 百格試驗

圖 4-10 為各塗層在百格試驗之實驗前後的表面情形。圖 4-10(A-E)為各塗層經百格刮刀進行切割後，但尚未用膠帶進行撕離前之表面形貌；圖 4-10(a-e)則為各塗層經百格刮刀進行切割後，且已用膠帶進行撕離後之表面形貌。

圖 4-10(A-a)顯示出純聚氨酯塗層再經過百格刮刀切割後，塗層完整存留於底材表面上方，但再用膠帶撕離後，純聚氨酯塗層出現部分剝落但並不明顯的特徵，因此按照 ASTM D3359-09[92]的規範下，純聚氨酯塗層等級可歸類為 4B 級；圖 4-10(B-b)則呈現出含有 0.1 wt% 塗層在尚未用膠帶撕離前就已有一部分被百格刮刀給剝離出，顯示出該塗層之內部彼此間之薄弱的鍵結，而再以膠帶撕離後，其殘留面積明顯大於 35%，但約莫小於 65%，因此按照同樣規範下，可將該複合塗層之附著力等極評比為 1B 級；圖 4-10(C-c)顯示出含有 0.4 wt% 塗層之百格試驗的情形，由圖中可見到儘管經過膠帶撕離的動作下，該複合塗層的切口邊緣與切口交叉處所受之影響的面積近乎等於 0，意味著塗層之附著力相當良好並能完整留存於底材之表面上，而按照規範等級下可視之為 5B 級；圖 4-10(D-d)呈現 0.7 wt% 塗層經百格試驗之情形，由圖中可見再經膠帶撕後，塗層顯示出近乎無剝落之情形，仍能完整留存於底材之表面上，顯示該塗層之附著力相當良好，而按照規範等級下可視之為 5B 級；圖 4-10(E-e)呈現含有 1 wt% 奈米碳管之複合塗層的百格試驗情形，由圖中可見到複合塗層再經過膠帶撕離後，有部分之切口邊緣出現塗層剝落之情形，但是整體所受影響之面積遠小於 5%，因此按照規範下仍評定其為 4B 級。



藉由百格試驗可評斷出，當聚氨酯塗層添加奈米碳管後，可提升塗層抵抗側向拉力之能力，提升塗層對於底材之附著能力，惟含有 0.1 wt% 奈米碳管表現弱於聚氨酯，可能是因添加極微量之添加物破壞純聚氨酯原有之鍵結力，使得 0.1 wt% 塗層產生出極大之破壞形情。綜合百格試驗之結果可判彙整出各塗層附著性評定等級，如表 4-4 所示。塗層之附著優劣排序： $0.4 \text{ wt\%} = 0.7 \text{ wt\%} > 1 \text{ wt\%} > \text{聚氨酯} > 0.1 \text{ wt\%}$ 。

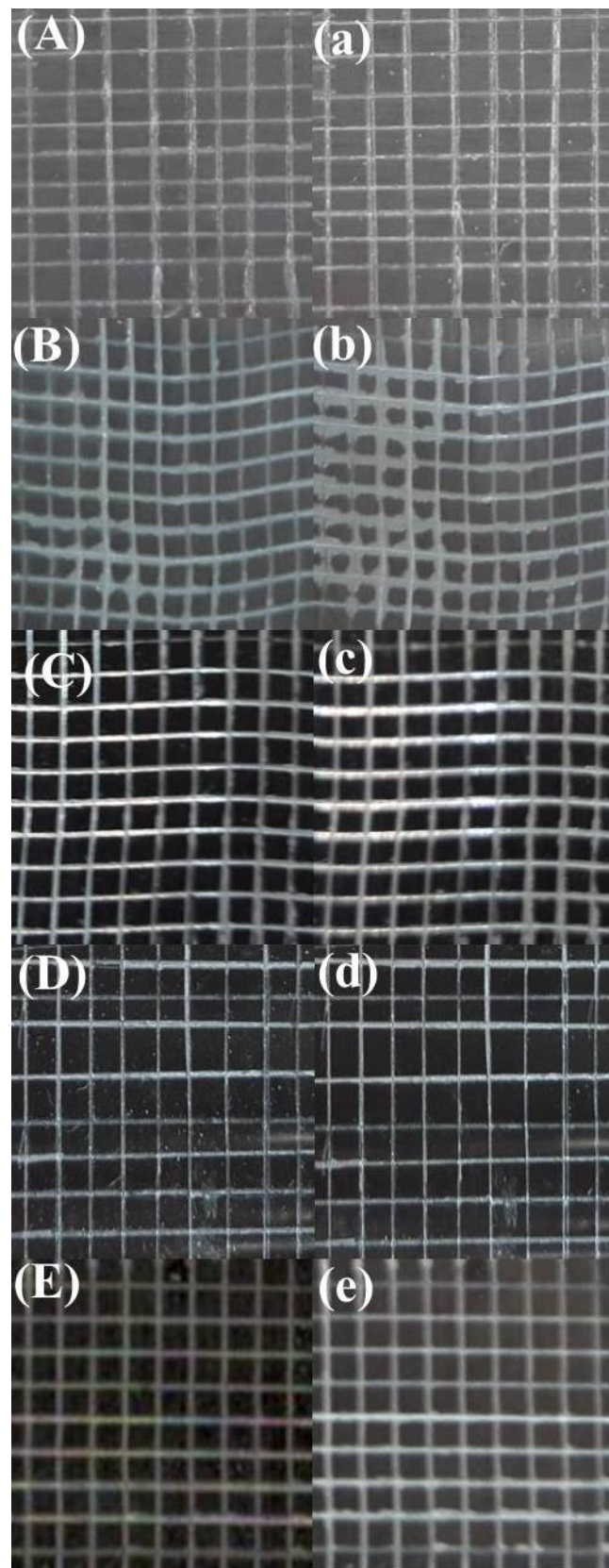


圖 4-10 百格試驗膠帶(A)純聚氨酯、(B)0.1 wt%、(C)0.4 wt%、(D)0.7wt%與(E)1 wt% 撕前；(a)純聚氨酯、(b)0.1 wt%、(c)0.4 wt%、(d)0.7wt%與(e)1 wt%撕後圖



表 4-4 各塗層以 ASTM D3359-09 規範下之百格試驗評定等級

塗料	受測後之脫落面積(%)	評定等級
PU	0~5	4B
PU/CNT_0.1	35~65	1B
PU/CNT_0.4	0	5B
PU/CNT_0.7	0	5B
PU/CNT_1	0~5	4B

4-2-2 拉拔試驗

拉拔試驗為另一種附著性試驗之測試方法，相比與百格試驗的側向力破壞，其破壞機制為正向力破壞。圖 4-11 表示各塗層在浸泡前所實施之拉拔試驗之數據；圖 4-12 則呈現各塗層在浸泡 3.5 wt% 氯化鈉腐蝕溶液 28 天後所實施之拉拔試驗之數據。各塗層之詳細附著力之值、破壞型態與附著力損失呈現於表 4-5。

由圖 4-11 可見到與百格試驗相同之趨勢，那就是當純聚氨酯塗層添加 0.1 wt% 奈米碳管後會有些微降低塗層附著力之現象，然而當奈米碳管含量提升至 0.4 wt% 後，塗層之附著力則會再度提升，並高於純聚氨酯塗層，而隨著奈米碳管含量持續提高至 0.7 wt% 與 1 wt% 下，複合塗層之附著力也因添加量的增加而逐漸提升，此意謂添加奈米碳管的確有助於塗層與底材之間的附著改善，造成之原因可從文獻[67]提出因添加奈米碳管提升塗層之機械性質，進而使得塗層不易從底材拔起，進而使塗層附著力改善，而此推測將待後續之拉伸試驗驗證。

塗層破壞型態也因奈米碳管的含量增加而從純聚氨酯的附著力破壞(Adhesive Failure)轉變成共聚力破壞(Cohesive Failure, 或稱凝聚力破壞)，而此兩者之破壞差異可根據文獻[106]所引述 ASTM D4541-09 的規範了解。當破壞型態發生於塗層材料內部之時，可稱之為共聚力破壞；而當破壞型態發生於塗層與底材之界面時，則稱之附著力破壞。塗層之破壞型態的改變，可歸因於奈米碳管含量越高之塗層，



其塗層內部彼此間之結合力越高，也因而使塗層在破壞時，不易完全從底材撥離，在此之中 1 wt% 塗層之表面殘留最多，緊接著為 0.7 wt% 與 0.4 wt%。各塗層浸泡前之拉拔試驗完表面情形，如表 4-6 呈現。


圖 4-12 則呈現聚氨酯、0.1 wt%、0.7 wt% 與 1 wt% 塗層因長時間浸泡過後皆產生附着力下降之情形，此乃因腐蝕液滲透進塗層並沿界面擴散，使得塗層難以附著於底材上，導致塗層附着力明顯下降，然而 0.4 wt% 塗層並無太大改變，此可歸因於該複合塗層良好的抗蝕表現，使得腐蝕液難以滲透進塗層與底材之界面，然而附着力之值仍有部分下降，此或因於塗層在長時間的浸泡下導致塗層表面吸附液體，使得附着力表現不如浸泡前。

各塗層浸泡後之拉拔試驗完表面情形呈現於表 4-6，由圖中可見純聚氨酯與 0.1 wt% 塗層之底材皆已產生明顯之大面積蝕孔，其破壞型態仍顯示出附著破壞之情形，表面並無殘留塗層；0.4 wt% 塗層之底材則顯示出並無腐蝕產物的生產，而其破壞型態仍屬共聚力破壞；0.7 wt% 與 1 wt% 塗層在長時間浸泡下，底材皆已產生明顯之腐蝕，惟塗層之破壞型態卻仍與浸泡前相似，此意謂儘管腐蝕液已滲透進底材，但是因兩塗層內部有較佳之結合力，導致塗層之破壞型態仍屬共聚力破壞。

藉由拉拔試驗可獲得相比於百格試驗所無法獲得之更為準確且可量化之塗層附着力大小，藉此實驗還能獲得塗層在浸泡過後之附着力之值，並以此可計算出塗層因浸泡過後的附着力損失(Adhesion Loss)。附着力損失之公式，如下式：

$$\text{附著損失(Adhesion loss)} = \frac{\text{浸泡前}-\text{浸泡後}}{\text{浸泡前}}(\%) \quad (\text{Eq.4-1})$$

上述公式可計算出各塗層因浸泡 3.5 wt% 氯化鈉腐蝕溶液 28 天後所造成之附着力損失的情形。



相同的情形也可發現於圖 4-14。圖 4-14 白色環狀內為各塗層在浸泡於腐蝕液後 28 天之電化學試驗表面觀察。圖 4-14(a)顯示當聚氨酯塗層在浸泡 28 天後，腐蝕因子已滲透進塗層與底材界面並造成底材部分鏽蝕，但將聚氨酯塗層手動剝離後，仍有部分之塗層附著於底材；圖 4-14(b)則為 0.1 wt% 塗層在浸泡 28 天後，嘗試將該塗層剝離後，其底材並未有任何殘存之塗層，並可明顯觀察出底材有部分蝕孔現象產生，推論乃因於腐蝕因子滲透進塗層後，其會沿底材與塗層之界面擴散，進而造成塗層與底材間之附著力下降，由此可見塗層與底材之間的附著力相當薄弱，才因此造成底材上並未有任何殘存之塗層；圖 4-14(c)呈現含有 0.4 wt% 奈米碳管之複合塗層在浸泡 28 天內並未有任何腐蝕產生及變化，其仍表現出最佳結果；圖 4-14(d)表示含有 0.7 wt% 奈米碳管之複合塗層在 28 天後之情形，由圖中呈現出塗層表面上存有腐蝕產物的出現，但是塗層並未如純聚氨酯塗層與含有 0.1 wt% 奈米碳管的複合塗層有剝落之現象，但是該塗層仍發生腐蝕因子滲透進塗層造成底材鏽蝕的跡象；圖 4-14(e)為含有 1 wt% 奈米碳管之複合塗層在 28 天後情形，縱然嘗試將 1 wt% 塗層剝離後，其雖能完全附著於底材，並不會有脫落現象，但是卻能觀察出已有部分腐蝕產物生成，意味著蝕因子滲透進塗層，其抗蝕能力已明顯弱化，無助於保護底材。

附著力試驗可評斷出塗層與底材之界面附著情形，並依此來判斷出塗層抗蝕能力的優劣。通常附著力越佳之塗層，其抗蝕表現越好，但是經由上述實驗發現到，縱然塗層在初始狀態下有較佳之附著力表現，但是當塗層經過長時間浸泡下，一旦腐蝕液滲透進塗層並開始沿塗層與底材之間的界面擴散，此情形必然會造成塗層脫落並導致底材發生腐蝕，也因此對於長時間處與腐蝕環境中的塗層而言，提升塗層緻密度以此來防止孔蝕現象發生，更有利於塗層長期抗蝕表現。

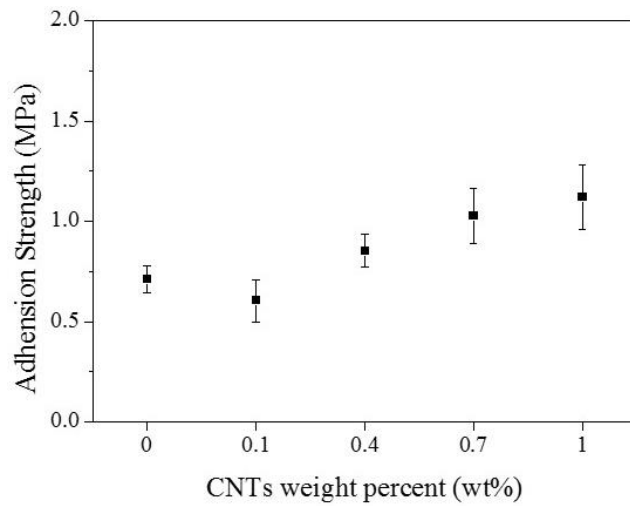


圖 4-11 各塗層未浸泡之附著力

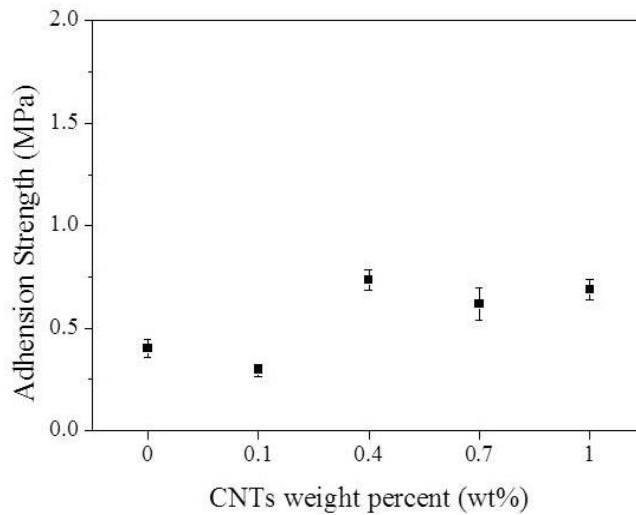
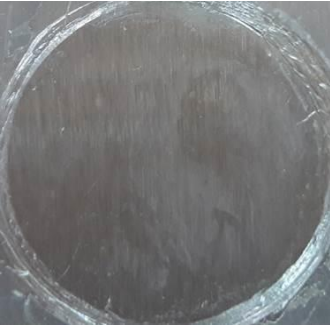
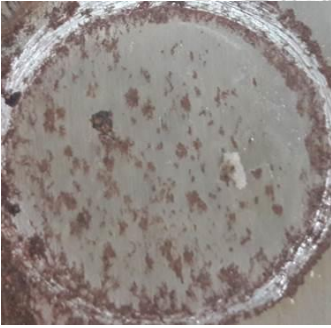
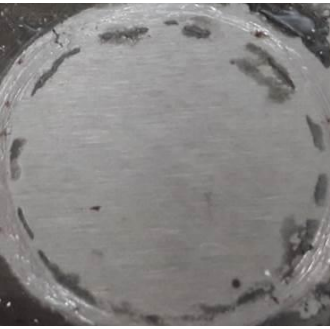
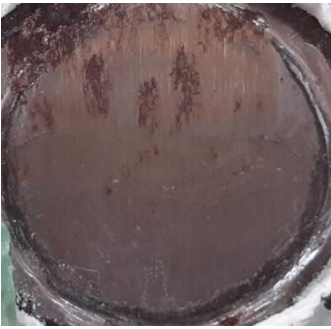
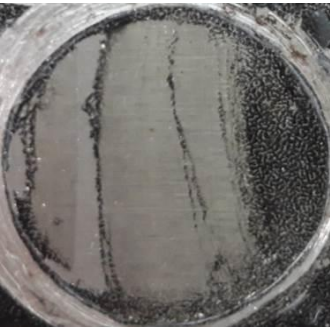
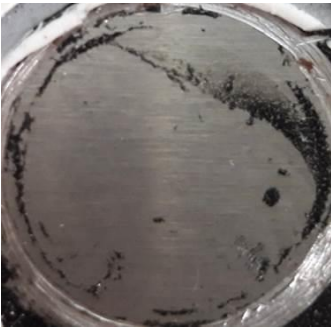
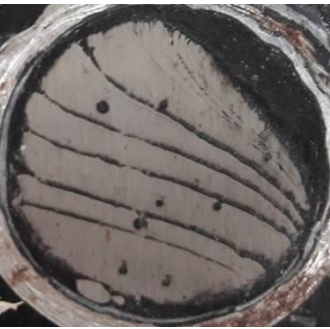
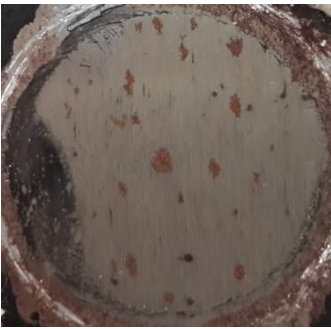
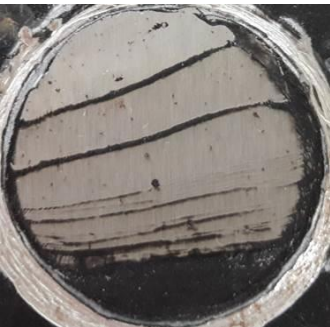



圖 4-12 各塗層浸泡 28 天後之附著力

表 4-5 各塗層於浸泡前後之拉拔試驗附著力之值表

塗料	附著力(MPa)		附著損失(%)	破壞型態
	浸泡前	第 28 天		
PU	0.71 ± 0.07	0.4 ± 0.05	0.47	附著力破壞
PU/CNT_0.1	0.64 ± 0.12	0.29 ± 0.03	0.51	附著力破壞
PU/CNT_0.4	0.85 ± 0.08	0.74 ± 0.05	0.14	共聚力破壞
PU/CNT_0.7	1.03 ± 0.14	0.62 ± 0.08	0.39	共聚力破壞
PU/CNT_1	1.12 ± 0.16	0.69 ± 0.05	0.38	共聚力破壞

表 4-6 各塗層於不同時間之拉拔試驗表面情形

塗料	浸泡前	第二十八天
PU		
PU/CNT_0.1		
PU/CNT_0.4		
PU/CNT_0.7		
PU/CNT_1		



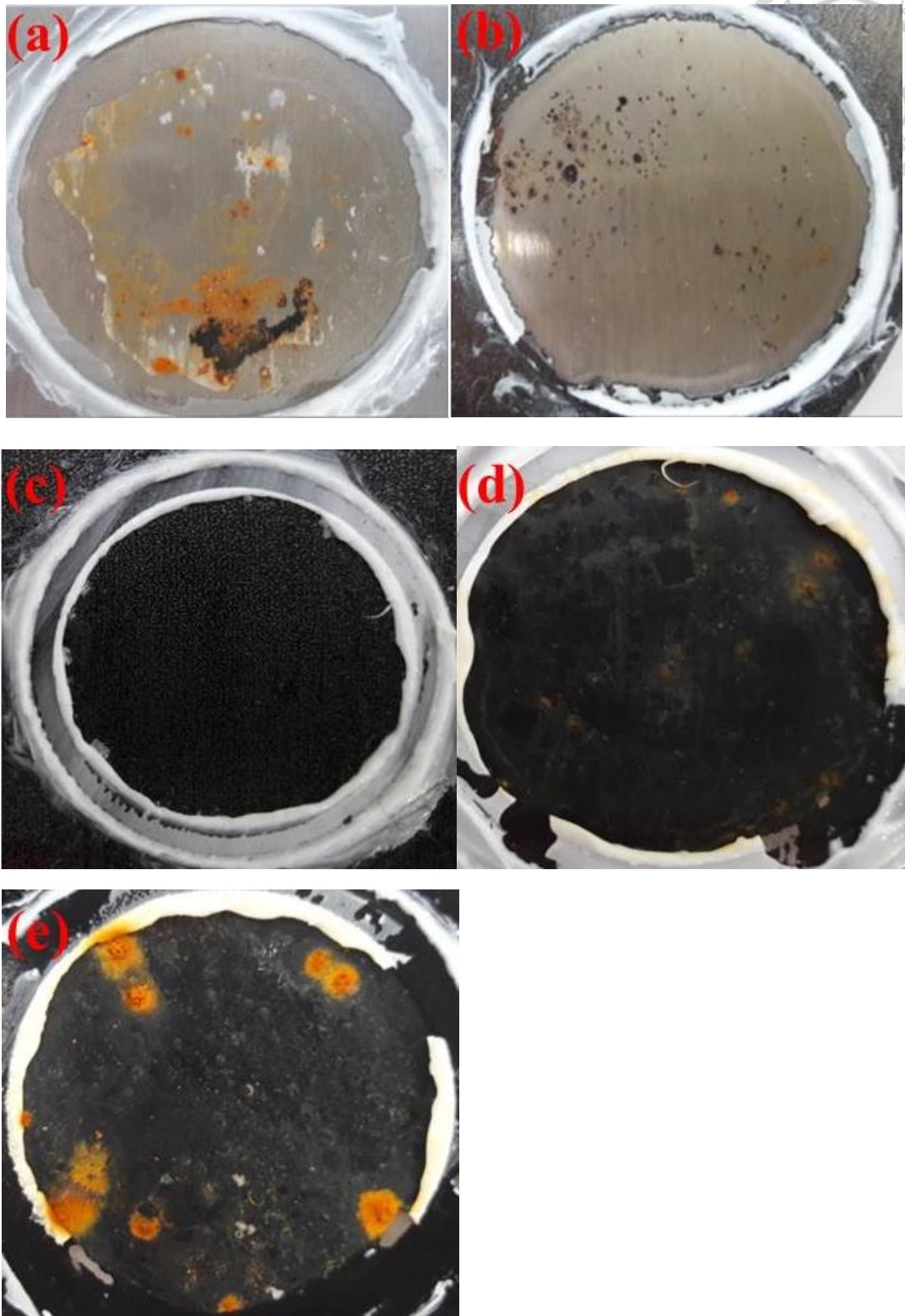


圖 4-13 (a)聚氨酯、(b)0.1 wt%、(c)0.4 wt%、(d)0.7wt%與(e)1 wt% 浸泡 28 天後之
表面觀察



4-3 塗層表面形貌分析

本文經由前述章節得知不同含量之奈米碳管對於聚氨酯塗層之有相異的腐蝕影響，推估其乃因於塗層之表面樣貌的不同而造成各塗層之相異的抗蝕能力，為此本文將於本節利用光學顯微鏡與掃描式電子顯微鏡來觀察各塗層之表面形貌。

4-3-1 光學顯微鏡觀察與分析

圖 4-14(a-f)分別呈現底材、純聚氨酯、0.1 wt%、0.4 wt%、0.7 wt%與 1 wt% 奈米碳管之塗層於光學顯微鏡觀察下以 50 倍放大倍率之表面形貌差異。

圖 4-14(a)所呈現之由右至左的橫線是底材本身之形貌所示；圖 4-14(b-c)則是因聚氨酯與含有 0.1 wt% 奈米碳管之塗層較為透明的關係，使之也呈現出有由右至左的橫線，另外圖中顯示有黑斑之處，此因於底材本身鏽蝕之處；圖 4-14(d)則可發現當奈米碳管含量提升到 0.4 wt% 後，底材之橫紋線已完全被覆蓋，惟塗層中間處顯示出較為透明，另外也可明顯看出整體塗層之表面存有些許均勻分布的黑點；圖 4-14(e)呈現出隨奈米碳管的添加量提高至 0.7 wt% 後，使得該塗層之表面存有更多黑點，然而不同於 0.4 wt% 之複合塗層，該圖透露出黑點有部分之團聚現象；圖 4-14(f)所表示當塗層之奈米碳管添加量提高至 1 wt% 後，塗層之表面形貌顯示出山谷與裂紋之型態，且黑點之團聚現象明顯高於其它複合塗層，而此乃因奈米碳管的易團聚特性，使得高添加物含量之複合塗層的表面形貌明顯地異於其他塗層。

藉由光學顯微鏡觀察各塗層添加不同含量之奈米碳管，可評斷出當聚氨酯塗層添加 0.4 wt% 奈米碳管後，其塗層表面已可完全覆蓋住底材之形貌，此項結果可說明在 4-1-1 節中的交流阻抗試驗裡，藉由添加奈米碳管於塗層，有助於延緩腐蝕速度，同時含有 0.4 wt% 奈米碳管之塗層也顯示出，其團聚現象與塗層粗糙程度明顯小於 0.7 wt% 與 1 wt% 之兩塗層，顯見添加適當含量於聚氨酯塗層才能有助於提升塗層防蝕能力，但為要更詳細評估不同含量對於聚氨酯的表面形貌以及抗蝕能力影響，本文將於下節以電子顯微鏡對各塗層之表面形貌進行更深度之評估。

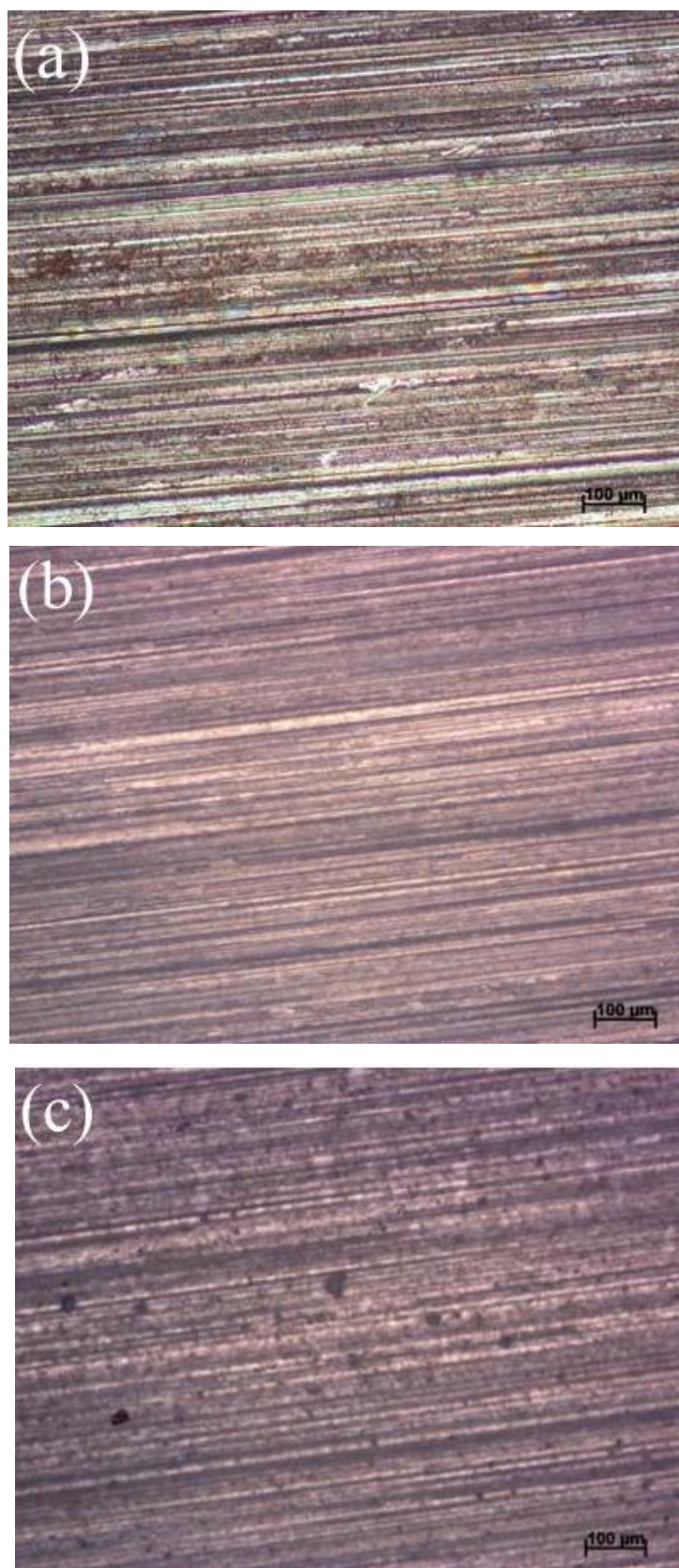


圖 4-14 (a)底材、(b)聚氨酯、(c)0.1 wt%、(d)0.4 wt%、(e)0.7wt%與(f)1 wt% 之光學顯微鏡觀察 (續)

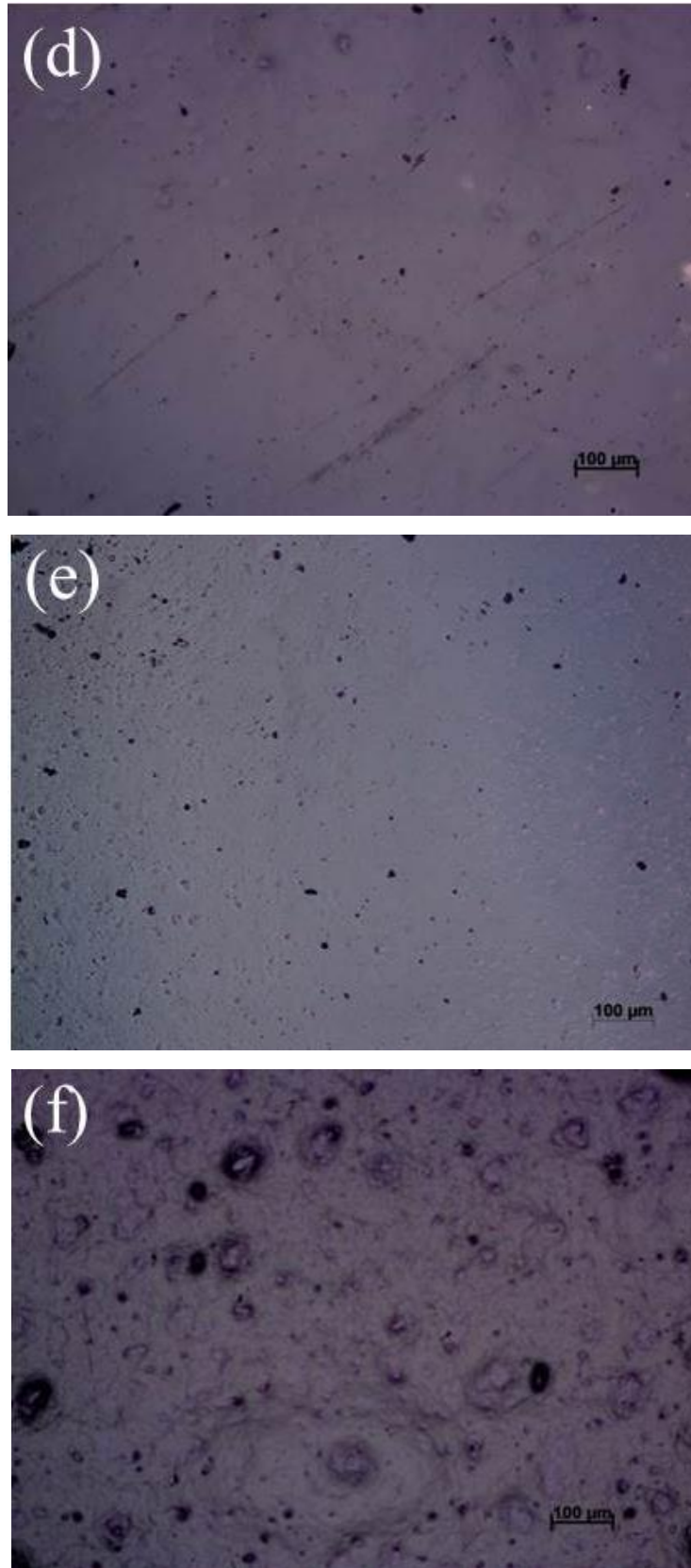


圖 4-14 (a)底材、(b)聚氨酯、(c)0.1 wt%、(d)0.4 wt%、(e)0.7wt%與(f)1 wt% 之光

學顯微鏡觀察



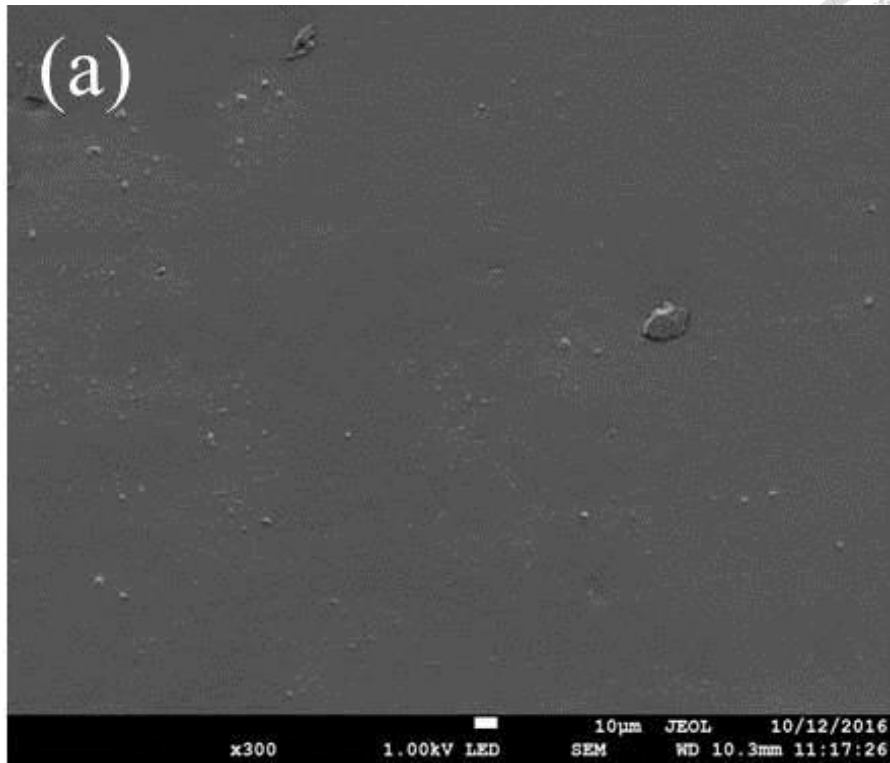
4-3-2 掃描式電子顯微鏡觀察與分析

圖 4-15(a-e)分別呈現純聚氨基酯、0.1 wt%、0.4 wt%、0.7 wt%與 1 wt% 奈米碳管之塗層於電子顯微鏡下以 300 倍放大倍率所進行之表面形貌觀察。

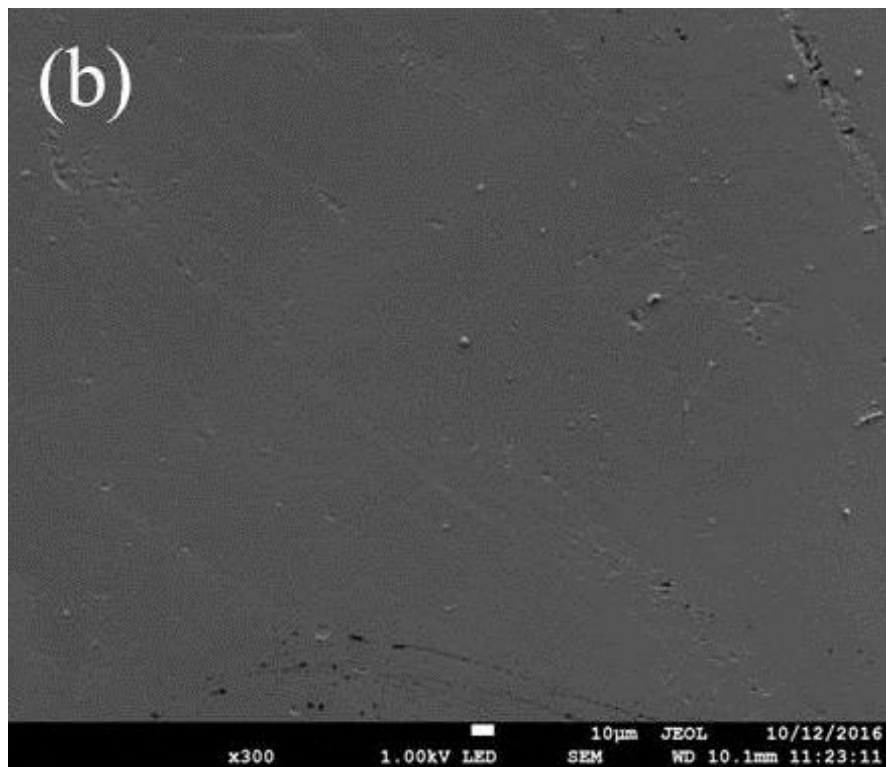
圖 4-15(a-b)顯示純聚氨基酯塗層與含有 0.1 wt% 奈米碳管之兩塗層的表面形貌都出現部分凹陷外，其餘都並沒有明顯的差異性，顯見添加微量奈米碳管對於聚氨基酯塗層的抗蝕特性並無顯著性改變，而此項結果也可驗證於 4-1-1 節的交流阻抗試驗的圖 4-2 與圖 4-4，此兩圖所呈現之抗蝕測驗為相同趨勢；圖 4-15(c)表示出當塗層含有 0.4 wt% 奈米碳管後，其表面特徵明顯最為平滑與緻密，此可歸因於奈米碳管之高比表面積與高長寬比之特性，使得塗層顯示更為緻密之形貌[67]；圖 4-15(d-e)則可看出塗層因奈米碳管含量提高至 0.7 wt% 與 1 wt% 後，使得塗層明顯充滿顆粒與山谷的表面粗糙特徵，此乃因高含量且易團聚特性的奈米碳管所造成之結果，而此情形符合利用光學顯微鏡所呈現之圖 4-15(e)與圖 4-15(f)所呈現之情形。

藉由表面形貌觀察分析，可了解純聚氨基酯塗層之表面形貌會因不同含量之奈米碳管而有不同之差異，進而導致塗層之抗蝕能力的改變，另外藉由添加 0.4 wt% 奈米碳管可提供適當之能力來修補純聚氨基酯塗料之缺陷與凹洞，以此增加塗層緻密度，進而使聚氨基酯塗料形成一更加完善之保護層以此屏障腐蝕因子滲透進底材，達到改善塗層抗蝕能力之效益。

本文藉由 4-1、4-2 與 4-3 節已證實在純聚氨基酯塗層中，添加奈米碳管於的確有助於提升塗層對抗嚴峻腐蝕情況之海洋環境，然而為探討適合塗佈於潛艦外殼表面之吸音塗層，本文則於 4-4 節以動態機械分析與拉伸試驗評估各塗層之機械性質，並以此求得各塗層之吸音特性。

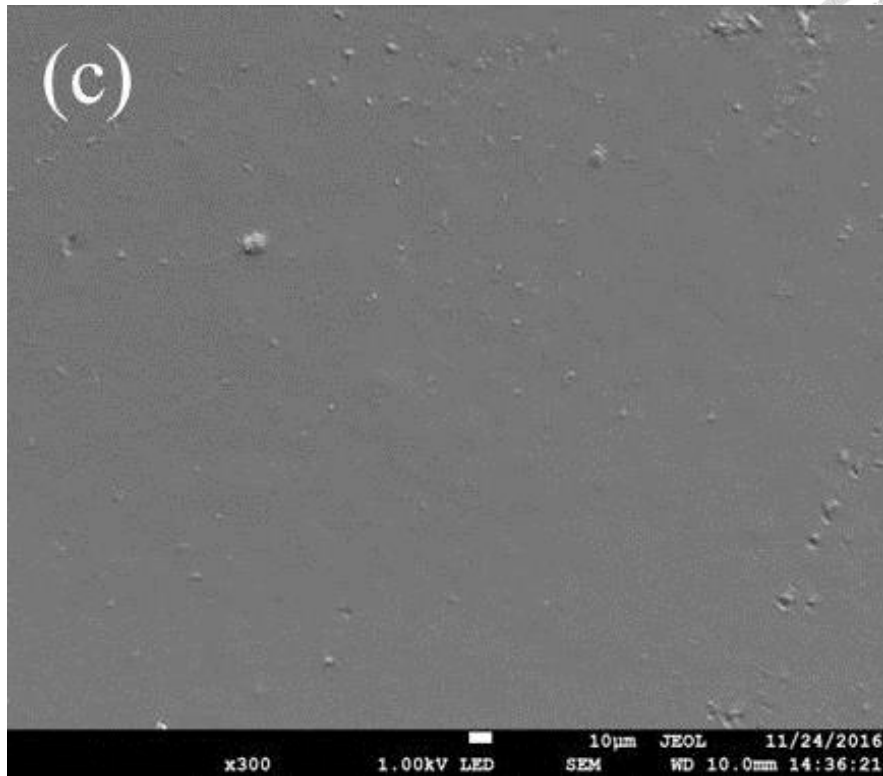


(a) 純聚氨酯塗層

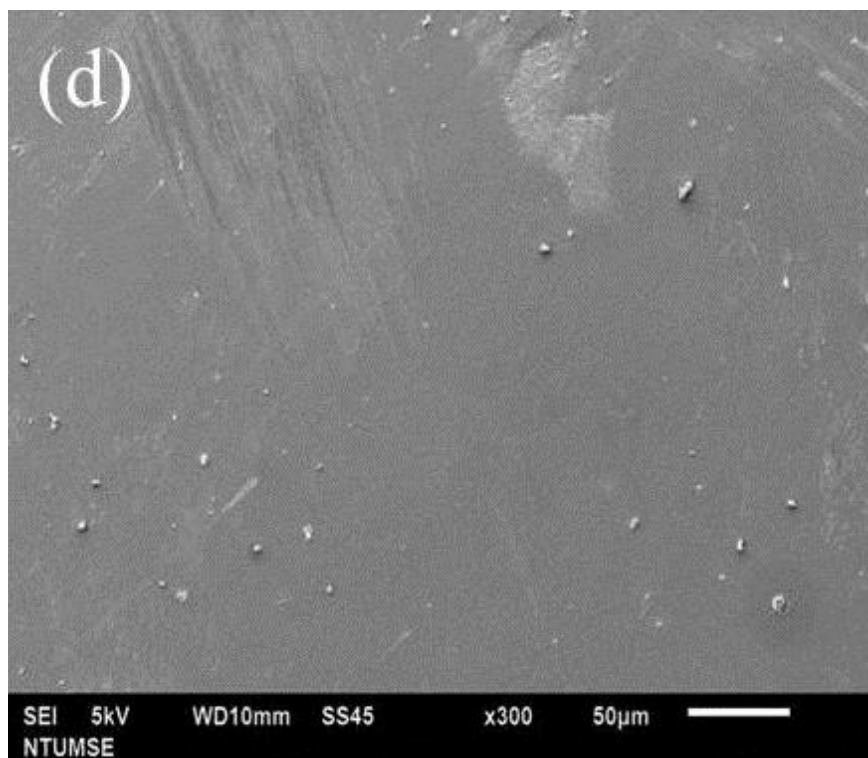


(b)含有 0.1 wt% 奈米碳管之複合塗層

圖 4-15 (a)聚氨基酯、(b)0.1 wt%、(c)0.4 wt%、(d)0.7wt%與(e)1 wt%之
電子顯微鏡觀察 (續)



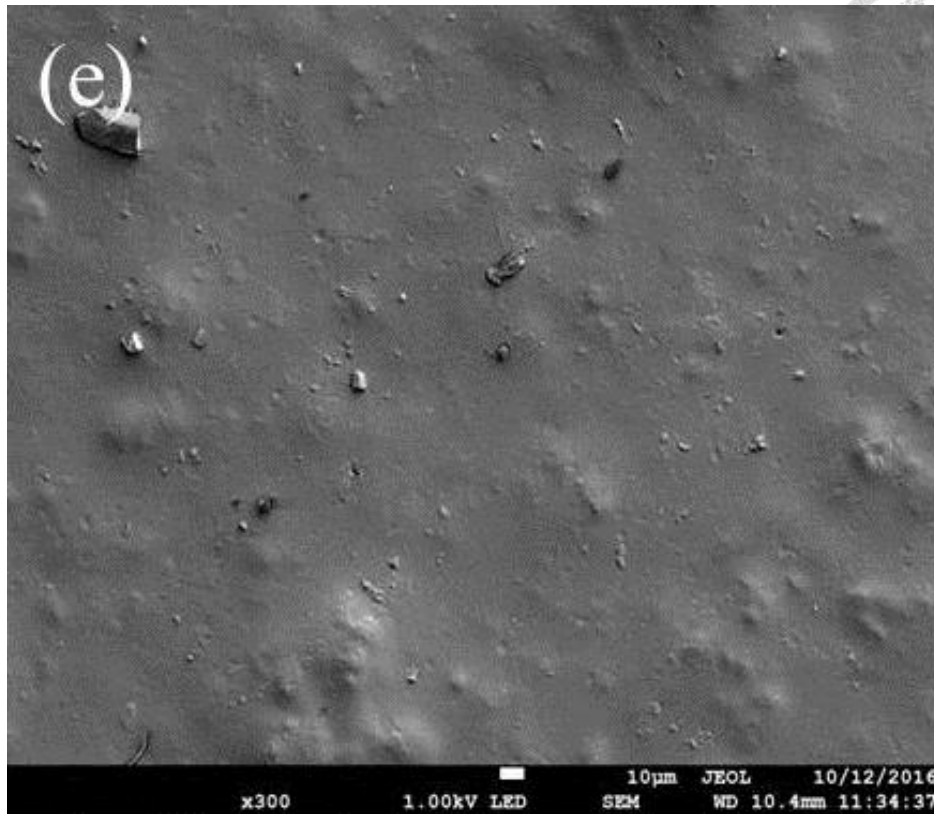
(b) 含有 0.4 wt% 奈米碳管之複合塗層



(d) 含有 0.7 wt% 奈米碳管之複合塗層

圖 4-15 (a) 聚氨酯、(b) 0.1 wt%、(c) 0.4 wt%、(d) 0.7 wt% 與 (e) 1 wt% 之

電子顯微鏡觀察 (續)



(e)含有 1 wt% 奈米碳管之複合塗層

圖 4-15 (a)聚氨酯、(b)0.1 wt%、(c)0.4 wt%、(d)0.7wt%與(e)1 wt%之
電子顯微鏡觀察



4-4 塗層物理性質試驗

本文經由前述實驗得知奈米碳管的添加的確有助於改善聚氨酯塗層之抗蝕能力，但是為要了解不同含量之奈米碳管對於聚氨酯塗層之機械性質影響，本章節將以動態機械分析與拉伸試驗來求得各塗層之材料性質。

4-4-1 動態機械分析

本實驗分別以純聚氨酯塗料、0.1 wt%、0.4wt%、0.7 wt%與1 wt%共5種塗料來探討當塗料受到交互應力作用下，各塗層之動態力學性能隨溫度變化的特性。

藉由動態機械分析可評估當高分子材料受到外力作用時，材料因形變落後於應力變化而獲得的儲存模數(E')、損失模數(E'')與損失正切($\tan\delta$ ，又稱損失因子 η)，藉此三者數據來評估高分子材料的特性。在此之中儲存模數代表著高分子材料的彈性特性與儲存能量的能力；損失模數則代表著高分子材料的粘彈特性與消耗能量的能力，意即外加能量所被材料損耗之阻尼性質；損失正切則可看出材料的玻璃轉換溫度。儲存模數、損失模數與損失正切之關係式如下：

$$E' = \frac{\sigma}{\varepsilon} \cos\delta \quad (\text{Eq.4-2})$$

$$E'' = \frac{\sigma}{\varepsilon} \sin\delta \quad (\text{Eq.4-3})$$

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'} \quad (\text{Eq.4-4})$$

上述關係式中， σ 為撞針施予的應力； ε 為試片側向發生的應變； δ 表示為應力與應變之相角差。藉由巨觀來描述儲存模數與損失模數的關係，可視當一顆球體由一高度落下時，不考慮球體因空氣所造成之阻力影響，球體之初始位能將轉換成兩大部分：一為球體彈回之能量，即儲存模數；二球體因撞擊地面所產生之形變與摩擦生熱而導致損失能量，即損失模數，如圖4-16所示。

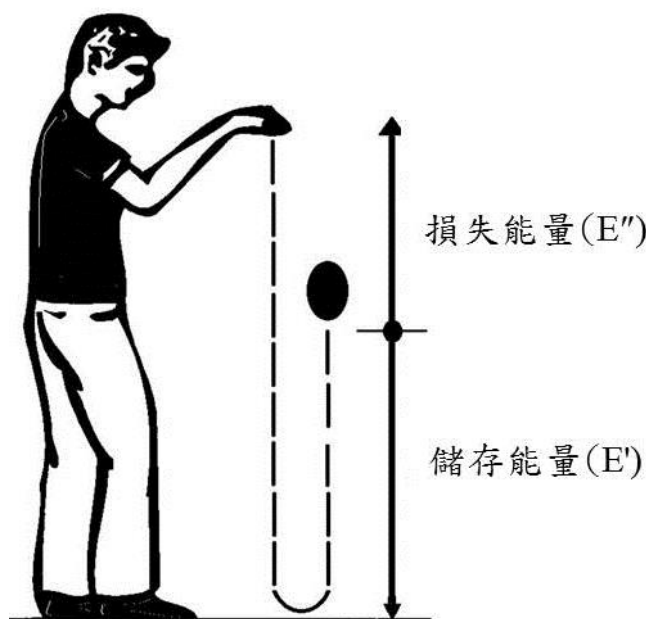
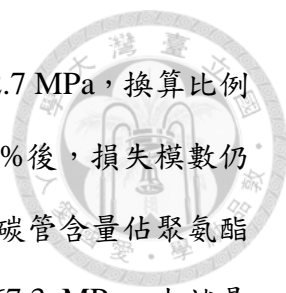


圖 4-16 高分子材料之儲存能量與損失能量之示意圖

圖4-17呈現各塗層之儲存模數分析結果，詳細數據呈現於表4-7。由圖中可發現，添加0.1 wt%之奈米碳管能有效提升聚氨酯塗料的儲存模數。在溫度25°C為例，聚氨酯塗料從原先106.8 MPa提升至137.5 MPa，也就是提升純聚氨酯的百分之28；當奈米碳管比例增加至0.4 wt%後，複合材料之儲存模數則會持續增加至232.7MPa，近乎增加純聚氨酯的百分之117；含有0.7 wt%奈米碳管之複合材料則可再度將儲存模數提升至298.5 MPa，也就是高達純聚氨酯的百分之179；當奈米碳管佔聚氨酯含量的比例提升至1 wt%後，在室溫25°C內呈現大幅提升百分之564的結果，使得複合塗料之儲存模數最終提升至711.8 MPa。由上述敘述可了解，不管添加多少含量之奈米碳管於聚氨酯材料皆呈現出儲存模數增加的趨勢，此乃因添加具有高強度特性的奈米碳管，使能有效提升聚氨酯塗料的機械特性[57, 71, 107]，而此種效應也將反映於4-4-2節的拉伸試驗的結果(圖4-20)所示。

圖4-18呈現各塗層之損失模數量測結果，詳細數據呈現於表4-7。同樣於在室溫25°C時，各實驗結果呈現出，當聚氨酯塗料含有0.1 wt%之奈米碳管後，整體的損失模數能從62.18 MPa提升至90.73 MPa，換算比例約能提升百分之45；當奈米碳



管添加比例增加至0.4 wt%後，複合材料之損失模數則提升至112.7 MPa，換算比例則增加約百分之81；當奈米碳管含量佔聚氨酯塗料增加至0.7 wt%後，損失模數仍持續提升至153.3 MPa，意味增加純聚氨酯的百分之146；當奈米碳管含量佔聚氨酯塗料提升至1 wt%後，其整體複合塗料之損失模數則能提升至167.3 MPa，也就是提升純聚氨酯的百分之169。由上述敘述，可證明隨奈米碳管含量的增加下，各複合塗層之損失模數皆有明顯之增加趨勢，意謂添加奈米碳管於聚氨酯塗料的確有助於改善材料之阻尼特性，並進而提升整體高分子材料的損耗能量之能量，此乃因於奈米碳管與聚氨酯的結合導致材料受外力形變時，鏈段彼此間之摩擦所轉換成熱能而消散之速率增加，因而導致越高含量之奈米碳管，其損失模數越高，而此項改善性質也將呈現於4-5章節的吸音結果。

圖4-19呈現各塗層之損失正切實驗結果，詳細數據呈現於表4-7。從圖中可見，隨奈米碳管含量佔聚氨酯塗料的比例越高，其損失正切之值有逐漸降低之趨勢，這乃因於添加越高含量之奈米碳管對於聚氨酯塗料所提升之儲存模數比率遠高於損失模數，也因此導致損失正切有降低之結果。

本文藉由動態機械分析所獲得之高分子材料特有之材料特性，實驗結果展現出儲存模數與損失模數皆會隨奈米碳管含量的增加而呈現提升之趨勢，此可歸因於高機械強度與高熱傳特性之奈米碳管與聚氨酯的結合，使含量越高之複合塗層所提升之效益越高，在本實驗中，以含有1 wt% 奈米碳管之複合塗層的改善最為顯著。

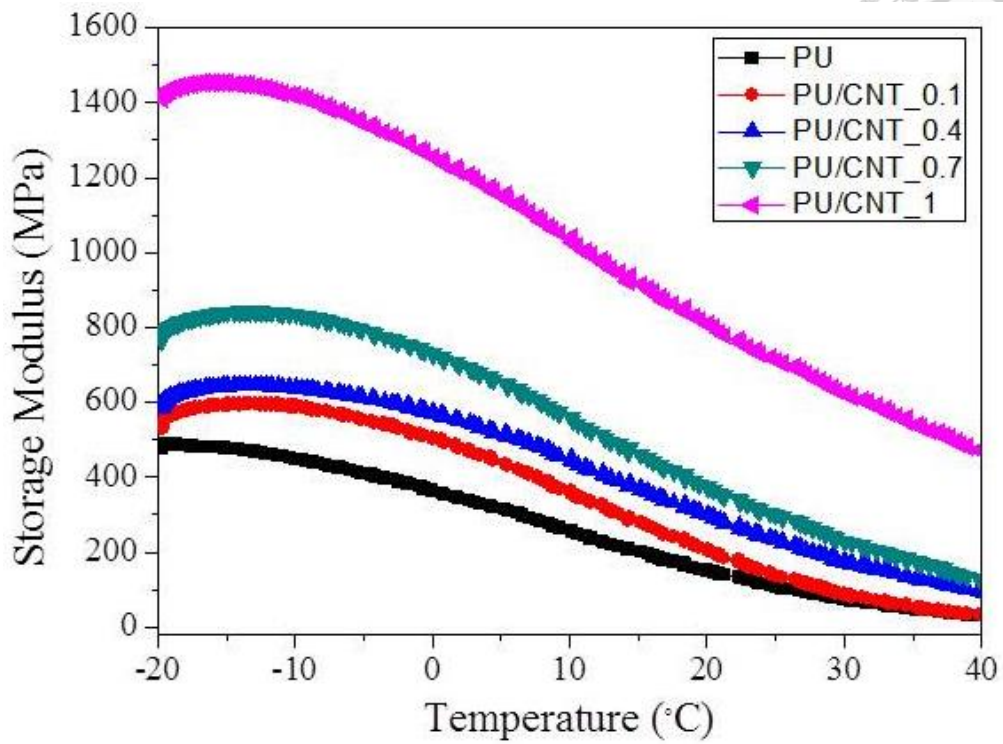


圖 4-17 各塗層於-20°C 至 40°C 之儲存模數

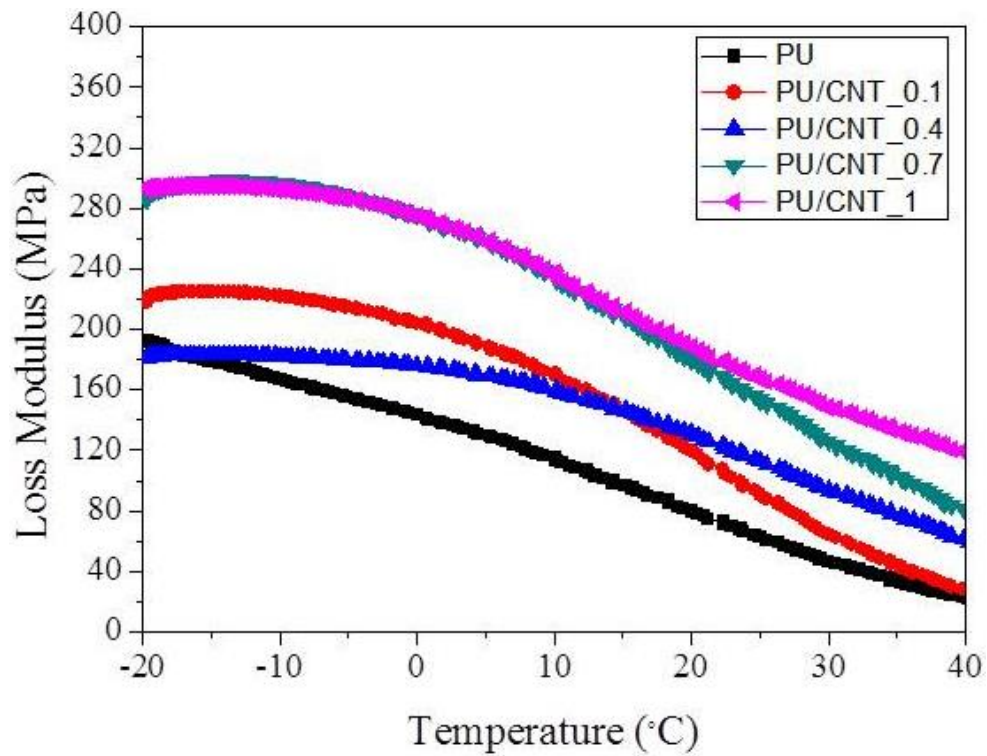


圖 4-18 各塗層於-20°C 至 40°C 之損失模數

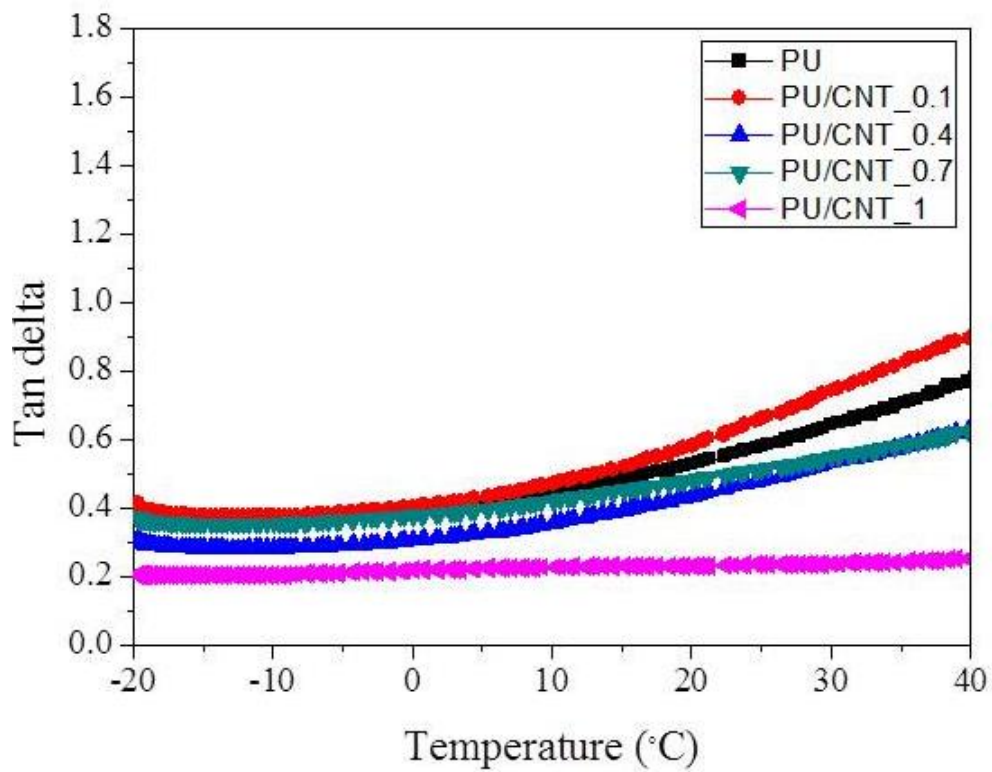


圖 4-19 各塗層於-20°C 至 40°C 之損失正切

表 4-7 各塗層於 25°C 下之動態機械分析結果表

溫度(°C)	塗料	儲存模數(E', MPa)	損失模數(E'', MPa)	損失正切(tan delta)
25	PU	106.8	62.18	0.5821
	PU/CNT_0.1	137.5	90.73	0.6601
	PU/CNT_0.4	232.7	112.7	0.4844
	PU/CNT_0.7	298.5	153.3	0.5138
	PU/CNT_1	711.8	167.3	0.235



4-4-2 拉伸試驗

本實驗分別以純聚氨酯塗料、0.1 wt%、0.4wt%、0.7 wt%與1 wt%共5種塗料來探討不同含量之奈米碳管對於聚氨酯之機械性質影響。各塗料於室溫之拉伸試驗結果呈現於圖4-20。表4-8彙整各塗層之楊氏係數、最大抗拉強度與最大應變之值。

圖4-20可見在未添加奈米碳管下之純聚氨酯塗料之楊式係數可達0.11 MPa，而對於添加0.1 wt%、0.4 wt%、0.7 wt%與1 wt%奈米碳管之複合塗層，分別為0.095、0.14、0.18與0.21 MPa，顯見楊式係數可隨奈米碳管含量的增加而提升；在抗拉強度方面，未添加奈米碳管下之純聚氨酯塗料為0.33 MPa，而對於添加0.1 wt%、0.4 wt%、0.7 wt%與1 wt%奈米碳管之複合塗層，則分別為0.28、0.37、0.41以及0.5 MPa，此結果再此展現出添加奈米碳管於聚氨酯塗料，有利於改善高分子材料之機械特性；在破壞應變方面，未添加奈米碳管下之純聚氨酯塗料為132.7，而對於添加0.1 wt%、0.4 wt%、0.7 wt%與1 wt%奈米碳管之複合塗層，則分別為103.9、98.33、75.72以及78.7。此結果顯示出奈米碳管含量與破壞應變成反比之趨勢，也就是奈米碳管含量越高之材料，越不利於材料之延展性，而此情形與文獻[81]呈現出相同趨勢，也就是隨奈米碳管含量的增加，將導致材料之延展性下降，使破壞應變之值減少。

綜合上述可了解，添加奈米碳管於聚氨酯塗料當中，有助於改善聚氨酯之機械特性，並提升楊氏係數與抗拉強度，而此可歸因於奈米碳管所具備之優異機械特性，提升奈米碳管與聚氨酯材料間之彼此的結合強度，以此增加抵抗外力之能力。在本實驗中，奈米碳管的含量與楊氏係數及抗拉強度皆呈現出正比之趨勢，惟對於破壞應變則是顯示出反比之傾向，在各塗料之中，0.1 wt%塗層之楊氏係數與抗拉強度會有低於純聚氨酯之表現，可能源為奈米碳管與聚氨酯之內部結合不良所致，而此情形也與4-2節的附著試驗呈現出相同情況，而對於含有1 wt%奈米碳管之塗層而言，則是展現出最高之楊式係數與抗拉強度。

本文為探討潛艦吸音之匿蹤塗層的材料特性，乃經由動態機械分析與拉伸試

驗得知添加不同含量之奈米碳管之確有助於改善純聚氨酯之材料特性，在此之中，含有1 wt%奈米碳管之塗層展現出最高損耗外加能量之損耗模數與最佳之機械特性，顯見奈米碳管確實為一能改善材料機械特性之補強材料，而本文將藉由本節所獲得之材料特性以評斷與解釋下節各塗層所進行之水下吸音試驗結果。

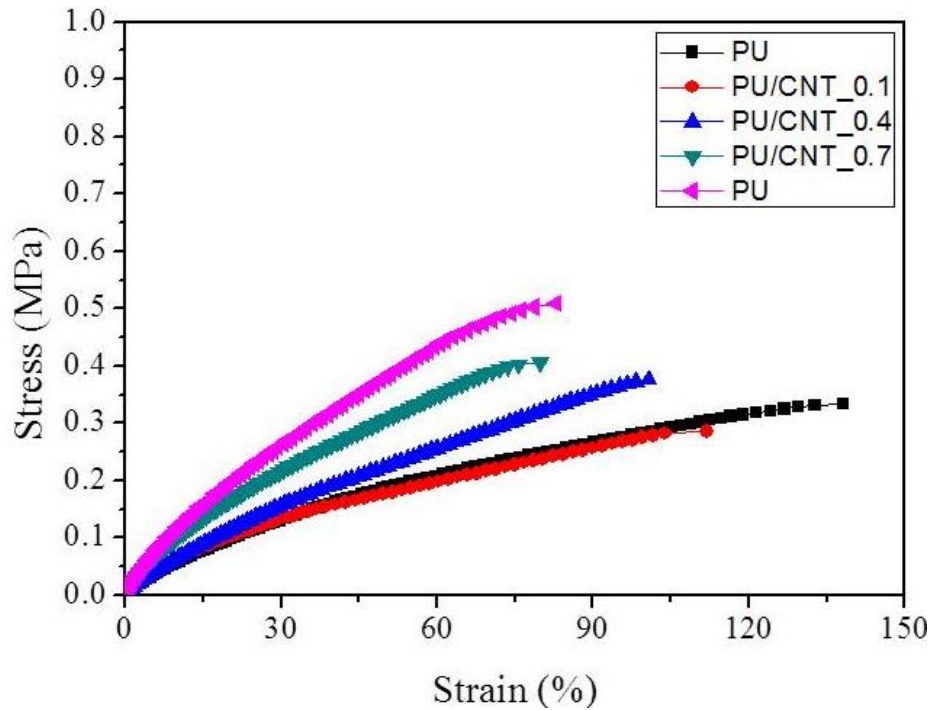


圖 4-20 各塗料於室溫之拉伸試驗結果

表 4-8 各塗層於室溫下之拉伸試驗結果表

塗料	楊氏係數(E, MPa)	抗拉強度(UTS, MPa)	破壞應變(ε, %)
PU	0.11	0.33	132.7
PU/CNT_0.1	0.095	0.28	103.9
PU/CNT_0.4	0.14	0.37	98.33
PU/CNT_0.7	0.18	0.41	75.72
PU/CNT_1	0.21	0.50	78.7



4-5 水下吸音材料之特性與水下吸音測試

本文經由前述實驗得知添加奈米碳管的確有助於改善聚氨酯塗層之抗蝕與機械性質的能力，然而對於需要特殊軍用需求之潛艦而言，除要注重塗層之抗蝕特性外，更需要考慮到潛艦為隱蔽敵方聲納所要求之吸音能力，為此本文將於本節中評估各塗料於室溫下之水中吸音能力。

4-5-1 水下吸音材料之材料特性

水下吸音材料首要考慮的是材料的聲阻抗要與水之聲阻抗相接近，以此才能使聲波盡可能地無反射進入材料內部，緊接著再利用材料內部損耗聲能的機制來達到吸收聲能的效果，而為估算各塗層之聲學特性，需先計算材料之聲學特徵阻抗(Z_c)，此值可由下列公式計算而得：

$$Z_c = \rho c \quad (\text{Eq.4-5})$$

上述關係式中， Z_c 為材料之聲學阻抗； ρ 為材料之密度； c 表示材料內部之聲速。其中材料之密度可由材料之質量除以材料體積求得；材料之聲速則可依文獻 [108] 提供之公式計算而得，其關係式如下：

$$c = \sqrt{\frac{B + \frac{4}{3}G}{\rho}} \quad (\text{Eq.4-6})$$

上述關係式中， B 為體積彈性模數，即球體應力(Spherical Stress)與體積彈性應變之比值； G 則表示為剪割彈性係數。兩係數之關係式可分別再定義成公式 4-7 與 4-8：

$$B = \frac{E}{3(1 - 2\mu)} \quad (\text{Eq.4-7})$$

$$G = \frac{E}{2(1 + \mu)} \quad (\text{Eq.4-8})$$

上述關係式中，E 即為材料之楊氏係數； μ 則為材料之蒲松比。楊氏係數可由 4-4-2 節的拉伸試驗獲得，而蒲松比則可經由文獻[109, 110]曉得純聚氨酯塗料之蒲松比為 0.45 且添加微量之奈米碳管也難以顯著地影響聚合物之蒲松比，因此在本文中視各塗料之蒲松比皆為 0.45。

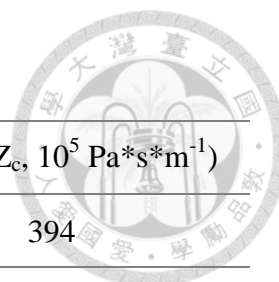
經由上述所敘述之關係式，本文將各材料性質彙整成表 4-9，並依此表計算出各塗層之聲學特徵阻抗，如表 4-10 所示，同時本文更進一步彙整各塗層、常見之材料與水之聲阻抗，如表 4-11 所示。

表 4-9 各塗層之機械性質表

塗料	楊氏係數 (E, MPa)	體積彈性模數 (B, MPa)	剪割彈性係數 (G, MPa)	密度 (ρ , $10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
PU	0.11	0.37	0.038	1.1
PU/CNT_0.1	0.095	0.32	0.033	1.1
PU/CNT_0.4	0.14	0.46	0.048	1.1
PU/CNT_0.7	0.18	0.6	0.062	1.2
PU/CNT_1	0.21	0.7	0.072	1.2

表 4-10 各塗層經由密度與聲速相乘後之聲阻抗(Z_c)表

塗料	聲速 (c , $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	密度 (ρ , $10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	聲阻抗 (Z_c , $10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$)
PU	19.48	1.1	0.2142
PU/CNT_0.1	18.1	1.1	0.1991
PU/CNT_0.4	21.97	1.1	0.2417
PU/CNT_0.7	23.85	1.2	0.2862
PU/CNT_1	25.76	1.2	0.3092

表 4-11 不同材料間之聲阻抗(Z_c)表[4]

材料	聲速($c, m*s^{-1}$)	密度($\rho, 10^3 kg*m^{-3}$)	聲阻抗($Z_c, 10^5 Pa*s*m^{-1}$)
低碳鋼	5050	7.8	394
玻璃	4500	2.4	108
黃銅	3450	8.5	293
鋁	5200	2.6	135
橡膠	30	0.95	0.28
水	1450	1.00	14.5
空氣(0°C)	331	0.0013	0.0043

經由表 4-10 可了解，聚氨酯塗料之聲阻抗約為 0.21，而此值與表 4-11 的各材料相比下，已較接近水之聲阻抗的 14.5，顯見聚氨酯的確具備水下吸音材料的要求之一，而再經由添加不同含量之奈米碳管後，可發現再隨含量逐漸提升下，各塗料之聲阻抗也會逐漸提升，在此之中，1 wt% 塗層之聲阻抗約為 0.3，其展現出最為與水匹配之聲阻抗特性，顯見若要使材料之聲阻抗與水之聲阻抗相互匹配，以改變材料之楊式係數最為有效，此乃因本文再添加 0.1 wt%、0.4wt%、0.7 wt% 與 1 wt% 奈米碳管於聚氨酯塗料中，發現微量之奈米碳管難以顯著地影響聚氨酯之密度與蒲松比，而此也符合文獻[110, 111]之實驗結果，也因此為更進一步改善材料之聲阻抗特性，改善材料之楊式係數最為有效。

綜合上述各塗層之聲學阻抗特性，可歸納出隨奈米碳管含量增加下，有助於使純聚氨酯塗層之聲阻抗更於水相互匹配，使聲波盡可能地無反射進入材料內部，以此減少聲波傳遞至不同介質時的反射，而此可源於微量之奈米碳管顯著地影響材料之楊式係數，在此之中，添加 1 wt% 奈米碳管最為顯著地提升材料之楊式係數，也因而儘管蒲松比與密度之變化不大，但是仍能使該塗層越與水最為匹配。本文在完成評估各塗層之抗蝕與材料性後，將於下節將對各塗層進行水下吸音測試。



4-5-2 水下吸音測試

本文為判斷適於塗佈潛艦之吸音塗層，乃委以國家中山科學研究院對不同含量之奈米碳管塗層進行室溫下之水下阻抗管試驗。在本實驗中，參考軍用聲納所發出之最高頻率 6,000 Hz，以及軍用聲納有朝低頻發展之趨勢來進行水下吸音實驗，也因此本研究所量測之頻率範圍為 2,000-6,000 Hz，並每 200 Hz 為一測量值，各塗層之實際測量結果呈現於圖 4-21，表 4-12 則為各量測點之反射係數值，本文另將各頻率點之反射係數做平均，以此求出平均反射係數(r^*)。

圖 4-21 所顯示出之聚氨酯、0.1 wt% 與 0.4 wt%，此三者塗層並無顯示出太大之變化情形，其最低平均反射係數分別落於 0.8、0.84 與 0.79，而在考量水下實驗之阻抗管並無去除氣泡的情況下，可能有些許誤差之情形出現，也因而此三者塗層顯示出微量之奈米碳管對於塗層之吸音難以有太大之影響，然而當奈米碳管含量提升至 0.7 wt% 與 1 wt% 後，兩塗層之反射係數皆明顯減少且遠低於其他三者塗層，兩塗層之最低平均反射係數分別落於 0.67 與 0.64，也就是添加 0.7 wt% 奈米碳管可明顯降低純聚氨酯的 16.25% 的反射效果，而添加 1 wt% 奈米碳管同樣也可顯著地減少 20% 的聲波反射，並在所量測之頻率範圍內，以 2,500-3,500 Hz 表現最佳，顯見當奈米碳管的含量增加至 0.7 wt% 與 1 wt% 之時，將明顯有助於改善純聚氨酯於水中之吸音能力。

在水下吸音實驗中，含有 1 wt% 奈米碳管之塗層，其吸音效果最佳，其次為 0.7 wt 塗層，而聚氨酯、0.1 wt% 與 0.4 wt% 塗層表現並無太大之差異，而此改善之原因，可從兩方面進行驗證，也就是塗層之聲學阻抗與損耗特性。

(一)對於聲學阻抗而言，表 4-13 彙整出各塗層與水之聲學阻抗，由該表可見添加越多奈米碳管之塗層，其聲學阻抗會越與水匹配，也因此當入射聲波傳遞至與水較為匹配之塗層時，可盡量無反射的傳遞至材料內部，以此達到有效減少反射聲波之效果。另外文獻[77]也進一步提出公式 4-9 來表示材料特性對於聲波反射之效果：



$$|r| = \sqrt{\left(\frac{\eta^2}{4}\right) \div \left(4 + \frac{\eta^2}{4}\right)} \approx \frac{\eta}{4} \quad (\text{Eq.4-9})$$

上述關係式中， r 表示為反射係數； η 則為損耗因子。

此公式可見當材料之反射係數與損耗因子呈現正比之趨勢，也就是若當材料之損耗因子越大，其與水之阻抗越容易呈現出不匹配之情形，進而增加材料之反射係數，不利於材料之吸音效果。表 4-13 同樣彙整出各塗層於室溫下之損耗因子，該表可見隨奈米碳管含量增加下，損耗因子會隨之減少，在此之中純聚氨酯之值最大，0.1 wt% 與 0.4 wt% 塗層並無太大變化，而 1 wt% 塗層之值則最小，也因此在此吸音實驗中，1 wt% 塗層之反射係數低於其它塗層。

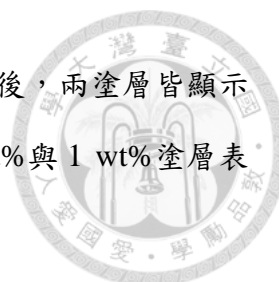
(二)對於損耗特性而言，高分子材料擁有特殊之阻尼特性，也就是當受到外力時，材料產生應力與應變之延遲現象，而此現象乃因材料內部之鏈段受到外力而變形時，因內摩擦之關係可衰減一部分之外力，而本文藉由添加奈米碳管來改變塗層之材料特性，也因此進一步造成材料損耗聲能之特性的變化，而此項推理可從文獻[2]所提出之理論觀察：

$$W = (2E' + \pi E'')(\epsilon_0)^2 \quad (\text{Eq.4-10})$$

上述關係式中， W 為所作之功； $(\epsilon_0)^2$ 為最大應變； E' 為儲存模數； E'' 為損耗模數； $\pi E''$ 為一個周期內損耗能量。當材料因入射聲波而產生內摩擦之時，假設內摩擦所作之功可完全轉換成熱能，可將公式 4-10 簡化成下列公式：

$$Q = W = \pi E''(\epsilon_0)^2 \quad (\text{Eq.4-11})$$

上述關係式中， Q 表示熱能。由公式 4-11 發現到，當損耗模數越高之材料，其所作之功會越大，也因此能轉換成更多熱能來衰減入射之聲波，以此達到吸音之效果。表 4-13 可見各塗層之損耗模數會隨奈米碳管含量增加而提升，在此之中，聚氨酯、0.1 wt% 與 0.4 wt 塗層之損耗模數較為接近，也因此在水下吸音實驗中表



現出相似之結果，然而當奈米碳管含量提升至 0.7 wt% 與 1 wt% 後，兩塗層皆顯示出優於其他塗層之吸音特性，也因而在水下吸音實驗中，0.7 wt% 與 1 wt% 塗層表現較佳。

藉由公式 4-9 與公式 4-11 能解釋出各塗層在水下吸音實驗中之結果，並以此了解影響水下吸音所需要之材料特性，也就是藉由使塗層與水較為匹配之聲學阻抗，以及有較大衰減聲能之材料特性，才能達到提升水下吸音之能力。

本文為探討適於提升潛艦匿蹤特性之吸音塗層，採以充水式阻抗管進行各塗層之水下吸音量測。本實驗顯示出添加微量之奈米碳管難以提升純聚氨酯塗層之吸音能力，然而當含量增加至 0.7 wt% 與 1 wt% 後，兩塗層之吸音效果明顯改善，顯見添加奈米碳管有助於改善純聚氨酯之吸音能力，而改善之效果源自於添加奈米碳管可使塗層之聲學阻抗與水較為匹配且有利於提升塗層損耗聲能之能力，進而增加塗層之吸音能力，在此之中，1 wt% 塗層藉由最小損耗因子與最大損耗模數下，使之成為吸音效果最佳之複合塗層。本文為進一步驗證水下吸音實驗之正確性與因由，將於下節以人性化界面之 COMSOL 模擬軟體進行相關驗證。

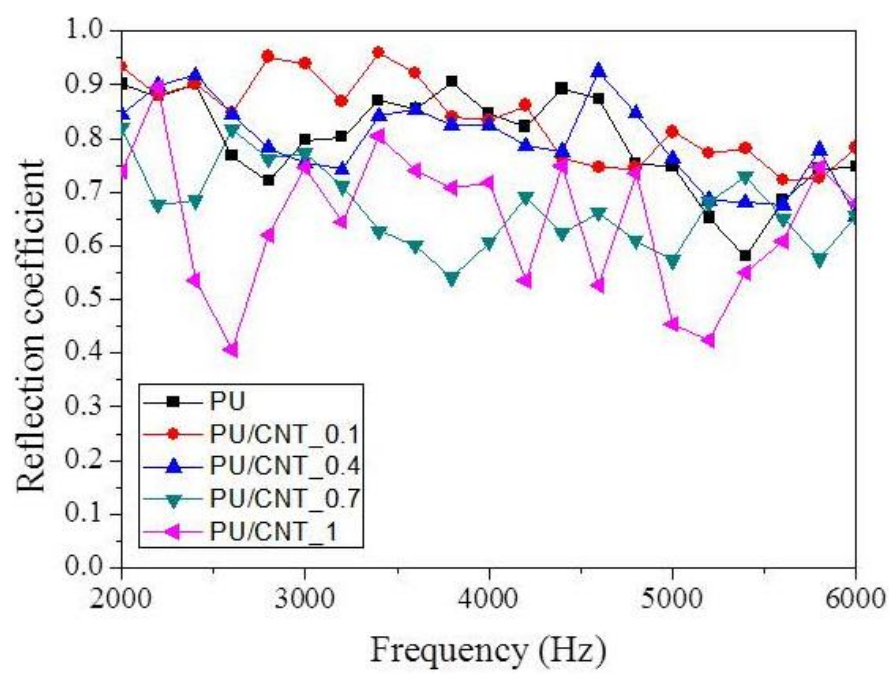


圖 4-21 各塗層於水中實際反射係數之測量結果圖

表 4-12 各塗層於 2,000-6,000 Hz 之反射係數表

頻率(kHz)	反射係數(r)				
	PU	PU/CNT_0.1	PU/CNT_0.4	PU/CNT_0.7	PU/CNT_1
2	0.90	0.93	0.84	0.82	0.74
2.2	0.88	0.88	0.90	0.68	0.89
2.4	0.90	0.90	0.92	0.68	0.54
2.6	0.77	0.85	0.85	0.82	0.41
2.8	0.72	0.95	0.78	0.76	0.62
3	0.80	0.94	0.75	0.77	0.74
3.2	0.80	0.87	0.74	0.71	0.64
3.4	0.87	0.96	0.84	0.63	0.80
3.6	0.85	0.92	0.85	0.60	0.74
3.8	0.90	0.84	0.83	0.54	0.71
4	0.85	0.83	0.83	0.61	0.72
4.2	0.82	0.86	0.79	0.69	0.54
4.4	0.89	0.76	0.78	0.62	0.75
4.6	0.87	0.75	0.92	0.66	0.53
4.8	0.75	0.74	0.85	0.61	0.74
5	0.75	0.81	0.76	0.57	0.45
5.2	0.65	0.77	0.69	0.68	0.42
5.4	0.58	0.78	0.68	0.73	0.55
5.6	0.68	0.72	0.68	0.65	0.61
5.8	0.74	0.73	0.78	0.58	0.75
6	0.75	0.78	0.66	0.66	0.68
r*	0.8	0.84	0.79	0.67	0.64

表 4-13 各塗層之聲阻抗、損失正切與損失正切下之結果表

溫度(°C)	塗料	聲阻抗 ($Z_c, 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$)	損失正切 (tan delta)	損失模數 ($E'', \text{ MPa}$)
25	PU	0.2142	0.5821	62.18
	PU/CNT_0.1	0.1991	0.6601	90.73
	PU/CNT_0.4	0.2417	0.4844	112.7
	PU/CNT_0.7	0.2862	0.5138	153.3
	PU/CNT_1	0.3092	0.235	167.3

4-5-3 水下吸音模擬

本研究為判斷水下吸音實驗之正確性，乃利用 COMSOL 模擬軟體搭配各塗層之材料性質，以此評估各塗層之水下吸音特性。本文在對各塗層進行模擬前，先以文獻[98]所提供之水下吸音材料的實驗與模擬來進行驗證 COMSOL 模型之正確性。文獻[98]之材料參數呈現於表 4-14，而該篇文獻之實驗與模擬結果呈現於圖 4-22，而本文參照文獻[98]之模擬結果呈現於圖 4-23。由圖 4-22 與圖 4-23 可判斷出本文與該篇同樣出現吸收係數隨頻率增加而提升之趨勢，顯見本文所使用之模型具有一定之正確性，而文獻[98]之圖 4-22 的實驗與模擬呈現一小部分誤差，該篇團隊認為是由於水中存在微小氣泡而造成，但仍不影響整體趨勢之正確率。

本文再確定使用之模型具有一定可靠性後，緊接著模擬各塗層於水下之反射係數情形，在此模擬中，塗層之背後以空氣當作完全反射，並且不計入底材，其模擬之示意圖呈現於圖 4-24，各塗料之材料特性呈現於表 4-15，各塗層於水下反射係數之模擬結果呈現於圖 4-25。從圖 4-25 明顯可見不同於 4-5-2 節的水下阻抗管實驗，在 COMSOL 模擬中，各塗層於 2,000-6,000 Hz 之模擬皆顯示出全反射之結果，也就是呈現出無任何吸音之效益，而會有與實驗如此大之誤差，歸根究底是在進行水下吸音實驗之時，塗層之底材，也就是厚度 1 mm 之磷酸化皮膜鋼片因入射之聲波產生震動，呈現出阻抗管之式樣放置處的背板並非剛體之結構，因而



導致實驗與模擬之顯著差異。

本文為驗證上述因底材之鋼片產生之震動理論，乃藉由將底材視為一聲學構造而非剛體結構，再次進行模擬，模擬之示意圖呈現於圖 4-26，各塗料之材料特性呈現於同表 4-15，並再加厚度 1 mm 之鋼底材，鋼底材之材料性質乃參考於文獻 [98]，如表 4-16 所示，各塗層之模擬結果呈現於圖 4-27。圖 4-27 可見各塗層於 2,000-3,500 Hz 之反射係數皆大幅減少，此原因顯見就是當聲波入射至塗層後，其吸音機制並非單純依靠材料本身之阻尼特性，還擁有底材之鋼片所產生震動而抵銷部分入射波之聲能，也因此造成不同於圖 4-25 之模擬結果，再更進一步比對 4-5-2 節的圖 4-21 後，即可獲得各塗層於模擬與實驗中所展現出之相同趨勢，也就是隨奈米碳管含量的提升有助於減少塗層之反射係數，另外本文之模擬與實驗皆顯示出相同之反射係數優劣，也就是 $0.1 \text{ wt\%} > \text{PU} > 0.4 \text{ wt\%} > 0.7 \text{ wt\%} > 1 \text{ wt\%}$ 。

本文為進一步驗證公式 4-9 所提出損耗因子越大而導致反射係數越高之情形，採以純聚氨酯之材料特性為標準下，套用各塗層之損耗因子，而所模擬之材料性質呈現於表 4-17，模擬結果呈現於圖 4-28。圖 4-28 呈現擁有損耗因子最大之 0.1 wt% 塗層的反射係數最大，而 1 wt% 塗層則是在有最小損耗因子下，其反射係數明顯最低，意味在不更改其他材料性質下，損耗因子越大之材料顯然不利於塗層之吸音，而此模擬與實驗之結果皆符合文獻 [77, 112] 所提出之理論。

本節所展現之 COMSOL 模擬結果可判斷出各塗層於水下吸音實驗之因由，同時也可證明實驗與模擬具有一定之相符趨勢。縱然水下實驗中會有不可避免之氣泡產生，以及鋼底材之震動難以預測，也因此模擬與實驗會有部分之誤差，但是本文所選用之模擬與實驗之方法仍能測定各塗層因添加不同奈米碳管含量之吸音能力的排序優劣。

表 4-14 文獻[98]提供之材料參數表

材料	壓縮波波速 ($m*s^{-1}$)	剪切波波速 ($m*s^{-1}$)	密度 ($\rho, 10^3 kg*m^{-3}$)	損失正切 (η)
Polymer	1470	95	1.1	0.3

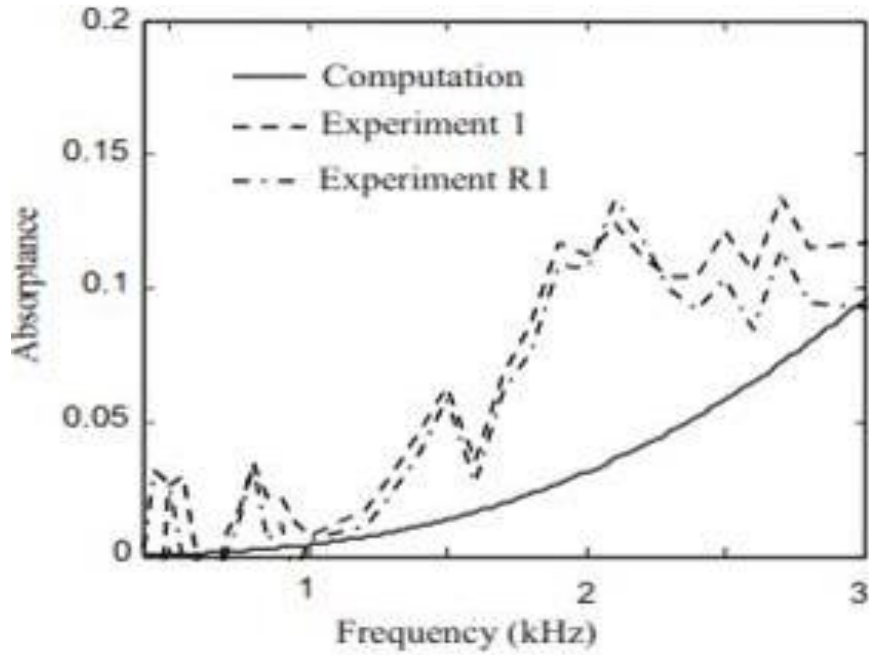


圖 4-22 文獻[98]之實驗與模擬結果圖

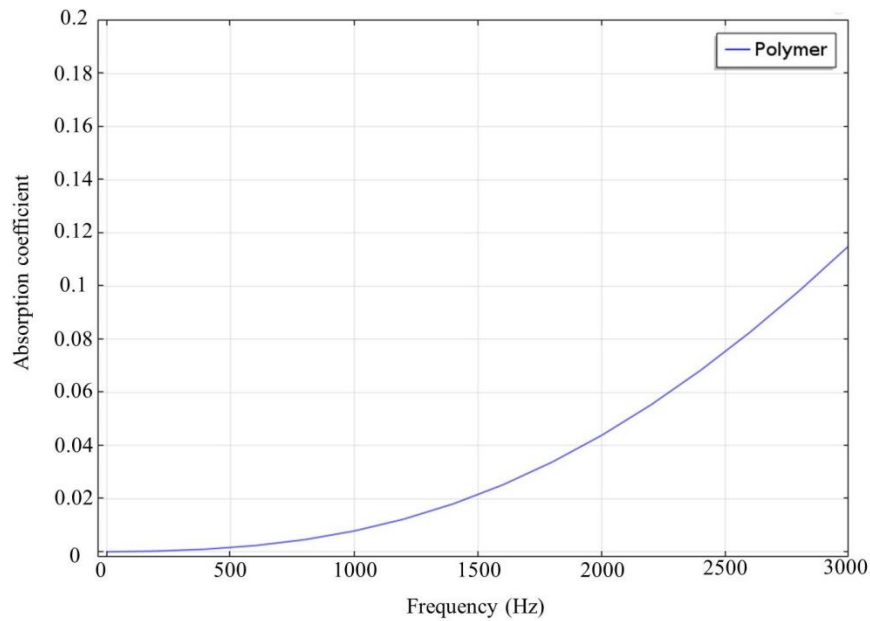


圖 4-23 本文參照文獻[98]所使用之模擬結果圖

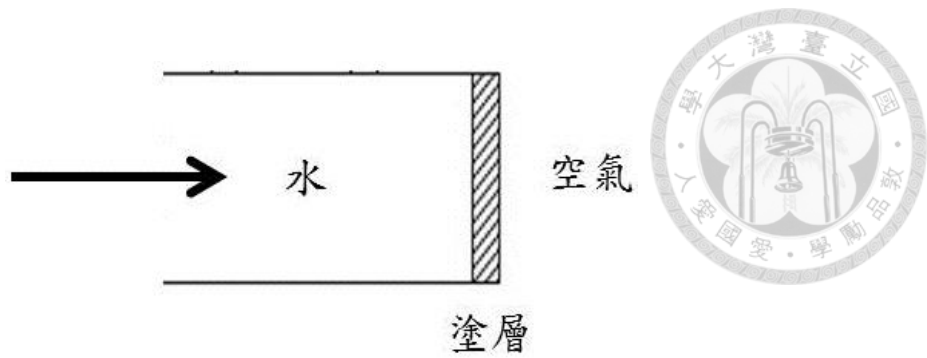


圖 4-24 本文模擬不搭配底材之各塗層示意圖

表 4-15 各塗層不搭配底材於水中之模擬材料參數表

塗層	楊式係數 (E, MPa)	蒲松比 (ν)	密度 (ρ , $10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	損失正切 (η)	厚度 (d, μm)
PU	0.11		1.1	0.5821	
PU/CNT_0.1	0.095		1.1	0.6601	
PU/CNT_0.4	0.14	0.45	1.1	0.4844	300
PU/CNT_0.7	0.18		1.2	0.5138	
PU/CNT_1	0.21		1.2	0.235	

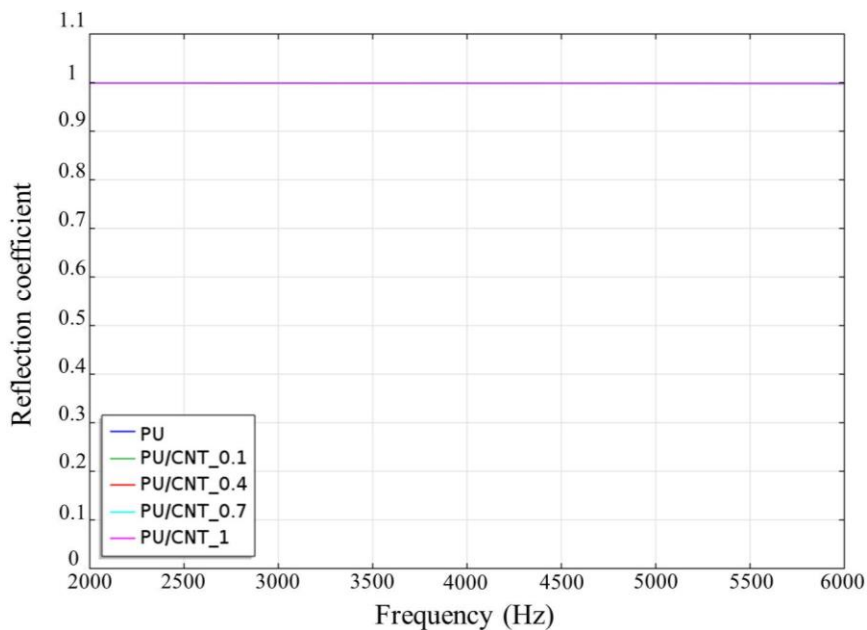


圖 4-25 各塗層不搭配底材於水中反射係數之模擬結果圖

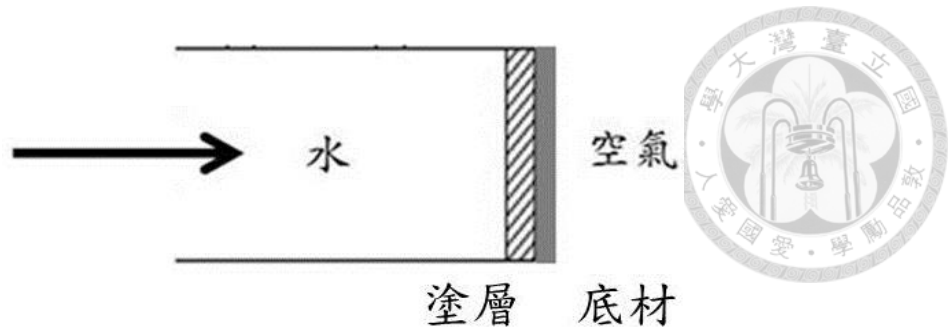


圖 4-26 本文模擬搭配底材之各塗層示意圖

表 4-16 各塗層搭配底材於水中之模擬材料參數表

材料	楊式係數 (E, MPa)	蒲松比 (ν)	密度 (ρ , $10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	損失正切 (η)	厚度 (d, μm)
PU	0.11		1.1	0.5821	
PU/CNT_0.1	0.095		1.1	0.6601	
PU/CNT_0.4	0.14	0.45	1.1	0.4844	300
PU/CNT_0.7	0.18		1.2	0.5138	
PU/CNT_1	0.21		1.2	0.235	
Steel	2.03×10^5	0.27	7.89	0	1000

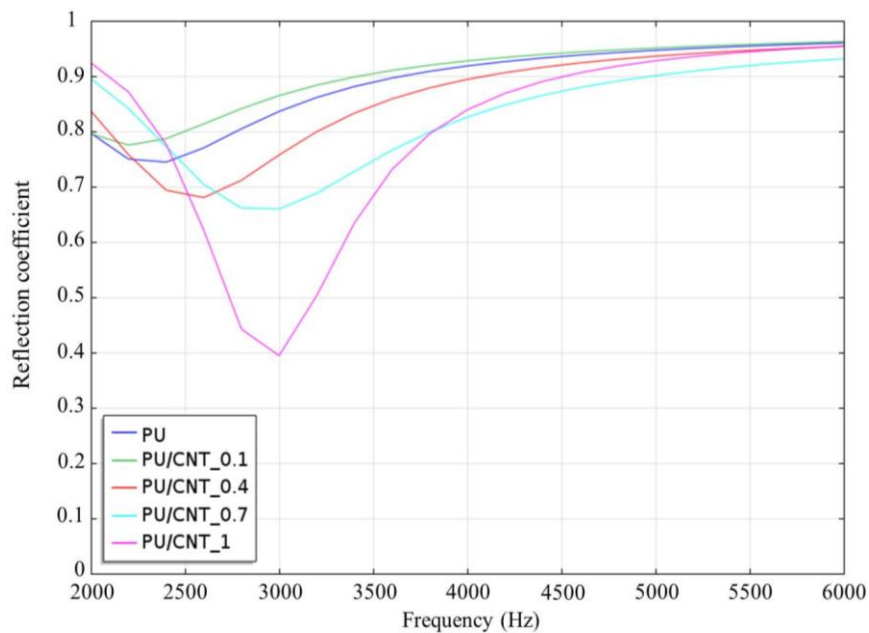


圖 4-27 各塗層搭配底材於水中之反射係數結果圖



表 4-17 模擬不同損耗因子之反射係數差異表

塗層	楊式係數 (E, MPa)	蒲松比 (ν)	密度 ($\rho, 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	損失正切 (η)
PU				0.5821
PU/CNT_0.1				0.6601
PU/CNT_0.4	0.11	0.45	1.1	0.4844
PU/CNT_0.7				0.5138
PU/CNT_1				0.235

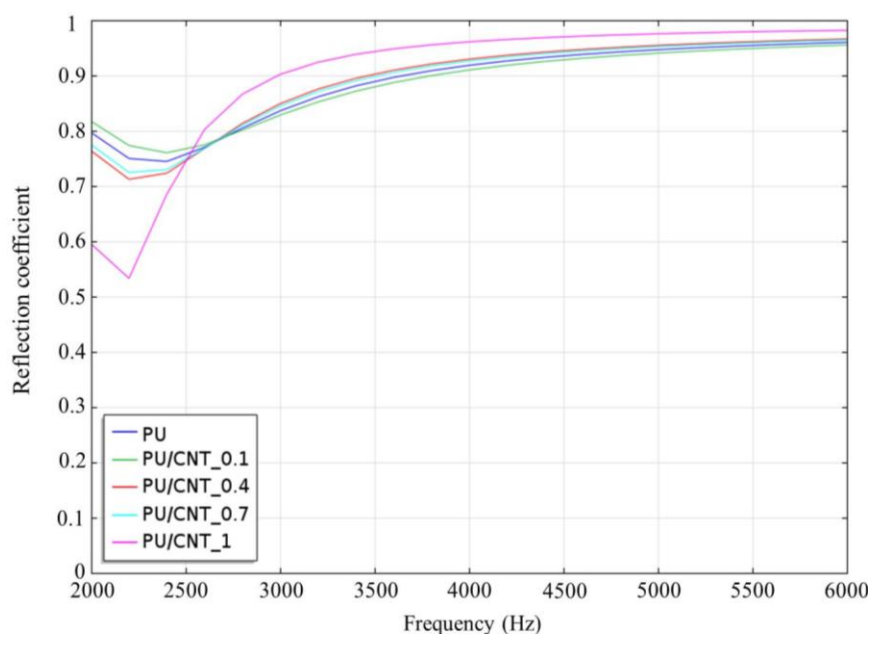


圖 4-28 不同損耗因子之反射係數之模擬結果圖

第五章 結論



本文為探討適合塗佈於潛艦抗蝕及吸音塗層，乃利用聚氨酯塗料添加 0.1 wt%、0.4 wt%、0.7 wt% 與 1 wt% 之奈米碳管，並藉由交流阻抗法、動電位極化法、鹽霧試驗、附著性試驗、動態機械分析、拉伸試驗與充水式阻抗管來評估各塗層之抗蝕及吸音之特性，以此找出適合潛艦之塗層須具備之特性。針對本文之研究成果可歸納以下結論：

1. 交流阻抗試驗與動電位極化法皆顯示出，奈米碳管含量的增加會使塗層之低頻總阻抗值降低，然而當塗層浸泡時間增加至 28 天後，提升奈米碳管的含量可有助於延緩腐蝕的速度，在此之中含有 0.4 wt% 奈米碳管之複合塗層抗蝕效果最佳。
2. 鹽霧試驗呈現出添加奈米碳管可使聚氨酯塗層之腐蝕型態從裂解脫落轉變成起泡型態，其中含量越高之奈米碳管起泡現象最為明顯。
3. 附著力試驗顯示出含有越多奈米碳管之塗層，其附著力之值越佳，在此之中含有 1 wt% 奈米碳管之塗層附著力最高；各塗層在浸泡 28 天後，含有 0.4 wt% 奈米碳管之塗層附著力最佳；塗層破壞型態因添加奈米碳管從聚氨酯的附著力破壞轉變成共聚力破壞。
4. 表面形貌分析顯示藉由添加奈米碳管可改變複合塗層之表面形貌，並發現到添加 0.4 wt% 奈米碳管之塗層，其表面形貌最為平滑與緻密，以致能加強塗層之抗蝕能力。



5. 動態機械分析得知奈米碳管含量的提升有助於增加塗層之儲存模數與損失模數，在此之中含有 1 wt% 奈米碳管之複合塗層，其儲存模數與損失模數皆最高，然而損失正切之值則最低。
6. 拉伸試驗證實隨奈米碳管含量增加下，可逐步提升聚氨酯之機械特性，諸如抗拉強度、楊氏係數，然而卻會導致最大伸長率減少，在此實驗之中，添加 1 wt% 奈米碳管有最高之抗拉強度與楊式係數。
7. 水下吸音試驗顯示，奈米碳管含量的增加提升塗層之衰減聲能之能力，也因而改善塗層之吸音效果，在實驗中添加 1 wt% 奈米碳管顯示最佳水下吸音效果。
8. COMSOL 模擬判斷出水下吸音實驗之底材貢獻出一部分之吸音效果，且能符合水下阻抗管之實驗結果；在模擬與實驗皆顯示出同樣之塗層吸音優劣能力之排序。

綜合上述各項實驗，奈米碳管的添加有助於改善聚氨酯塗料之抗蝕及吸音能力，使其成為一兼具抗蝕及吸音之新穎奈米複合塗層。

第六章 未來工作



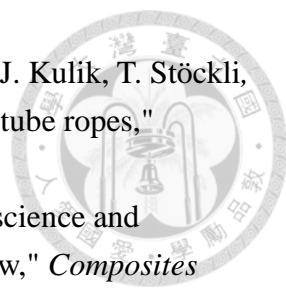
本文為探討適合塗佈於潛艦曲率較大之艦身的消音瓦難以鋪設之問題，乃研究具有吸音能力之塗層，而在研究中所選用之塗料為聚氨酯塗料並搭配 0.1 wt%、0.4 wt%、0.7 wt% 與 1 wt% 之奈米碳管，以此混合成複合塗料來進行抗蝕與吸音實驗。在各項實驗中顯示出不同奈米碳管含量下，各塗層皆展現出不同之優勢，也因此了解目前研究之結果證實難有塗層能同時兼具抗蝕及吸音之能力，而為此針對本文之研究結果，可進一步改善以下建議：

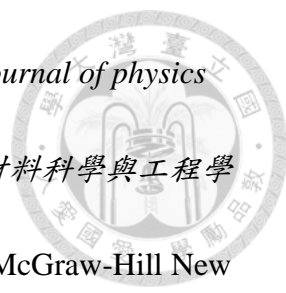
1. 本文受限於採用未經官基化之奈米碳管，使得添加物含量無法有效提升，但若能夠提升塗料與添加物之分散能力，相信能夠大幅提升添加量的百分比，也因此而能夠改善塗料之物理特性，以此提升塗料之吸音能力。
2. 本文經由各項實驗，發現各塗層皆難以同時具備抗蝕與吸音之能力，也因此如能善用各塗層之優缺點，以此形成多層次的方式來塗佈於艦身外殼，相信更能提升潛艦外層之抗蝕與吸音要求。
3. 在水下吸音實驗方面，本文受限於儀器能力，難以對各塗層進行大範圍內之頻率檢測，也因此如能開發出一符合需求之阻抗管，相信更能完善檢測軍用聲納所使用之頻率。
4. 針對本文使用之水下吸音實驗的式樣為塗層與底材之結合，在實驗中因盡量減少非測試之式樣的干擾，也因此要考慮移除底材方能實際測試出塗料之吸音能力。


參考文獻

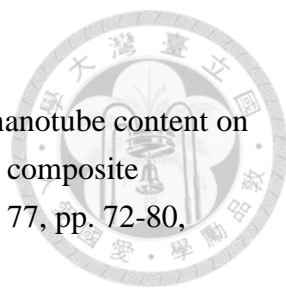


- [1] 里吉和鮮祺振, 金屬腐蝕及其控制, 台北: 徐氏基金會, 1978.
- [2] 王清华, "高分子水声吸声材料的基础研究," 长沙: 国防科技大学博士学位论文, 2009.
- [3] 高南, 华家栋和俞善庆, 特种涂料, 上海: 上海科技出版社, 1984.
- [4] 李法华, 功能性橡胶材料及制品, 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [5] 周洪, 黄光速, 陈喜荣, and 何显儒, "高分子吸声材料," *化学进展*, vol. 16, pp. 450-455, 2004.
- [6] W. Xu, C. Jiang, and J. Zhang, "Underwater acoustic absorption of air-saturated open-celled silicon carbide foam," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 471, pp. 153-158, 2015.
- [7] K. H. Yoon, S. T. Yoon, and O. O. Park, "Damping properties and transmission loss of polyurethane. I. Effect of soft and hard segment compositions," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 75, pp. 604-611, 2000.
- [8] 周成飞, "聚氨酯水声材料研究进展," *聚氨酯工业*, vol. 19, pp. 1-4, 2004.
- [9] M. Song and D. Cai, "Polyurethane Nanocomposites by In-situ Polymerization Approach and Their Properties," *In-Situ Synthesis of Polymer Nanocomposites*, pp. 169-220, 2011.
- [10] D. K. Chattopadhyay and K. Raju, "Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications," *Progress in polymer science*, vol. 32, pp. 352-418, 2007.
- [11] S. Meguid and Y. Sun, "On the tensile and shear strength of nano-reinforced composite interfaces," *Materials & design*, vol. 25, pp. 289-296, 2004.
- [12] A. Allaoui, S. Bai, H.-M. Cheng, and J. Bai, "Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite," *Composites Science and Technology*, vol. 62, pp. 1993-1998, 2002.
- [13] X. Shi, T. A. Nguyen, Z. Suo, Y. Liu, and R. Avci, "Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating," *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, pp. 237-245, 2009.
- [14] Y. Tong, S. Bohm, and M. Song, "Graphene based materials and their composites as coatings," *Austin J Nanomed Nanotechnol*, vol. 1, p. 1003, 2013.
- [15] D. Cai, J. Jin, K. Yusoh, R. Rafiq, and M. Song, "High performance polyurethane/functionalized graphene nanocomposites with improved mechanical and thermal properties," *Composites Science and Technology*, vol. 72, pp. 702-707, 2012.
- [16] H. D. Wagner and R. A. Vaia, "Nanocomposites: issues at the interface," *Materials Today*, vol. 7, pp. 38-42, 2004.

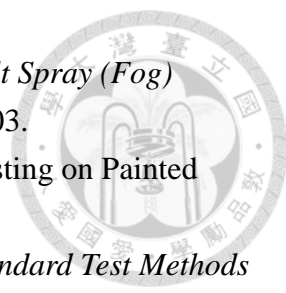
- 
- [17] J.-P. Salvetat, G. A. D. Briggs, J.-M. Bonard, R. R. Bacsa, A. J. Kulik, T. Stöckli, *et al.*, "Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes," *Physical review letters*, vol. 82, p. 944, 1999.
- [18] E. T. Thostenson, Z. Ren, and T.-W. Chou, "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review," *Composites science and technology*, vol. 61, pp. 1899-1912, 2001.
- [19] B. I. Yakobson and P. Avouris, "Mechanical properties of carbon nanotubes," in *Carbon nanotubes*, ed: Springer, 2001, pp. 287-327.
- [20] M. J. Treacy, T. Ebbesen, and J. Gibson, "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes," *Nature*, vol. 381, p. 679, 1996.
- [21] H.-C. Kuan, C.-C. M. Ma, W.-P. Chang, S.-M. Yuen, H.-H. Wu, and T.-M. Lee, "Synthesis, thermal, mechanical and rheological properties of multiwall carbon nanotube/waterborne polyurethane nanocomposite," *Composites Science and Technology*, vol. 65, pp. 1703-1710, 2005.
- [22] Koch, GH, Brongers, MPH, Thomson, NG, Virmani, YP, Payer, JH, Corrosion Cost and Preventive Strategies in the United States. Mater. Perform, 2002.
- [23] C. Arya and Y. Xu, "Effect of cement type on chloride binding and corrosion of steel in concrete," *Cement and Concrete Research*, vol. 25, pp. 893-902, 1995.
- [24] 李忠縈, 離岸風機防蝕塗層性質監測技術之開發及應用, 臺灣大學工程科學及海洋工程學研究所學位論文, pp. 1-108, 2016.
- [25] W. R. Hendricks, "The Aloha Airlines accident—a new era for aging aircraft," in *Structural integrity of aging airplanes*, ed: Springer, 1991, pp. 153-165.
- [26] A. Astaneh-Asl, "Progressive collapse of steel truss bridges, the case of I-35W collapse," in *Proceedings of 7th International Conference on Steel Bridges, Guimarães, Portugal*, 2008.
- [27] E. Fielding, A. W. Lo, and J. H. Yang, The National Transportation Safety Board: A model for systemic risk management, 2010.
- [28] J. Gonzalez, C. Andrade, C. Alonso, and S. Feliu, "Comparison of rates of general corrosion and maximum pitting penetration on concrete embedded steel reinforcement," *Cement and Concrete Research*, vol. 25, pp. 257-264, 1995.
- [29] Z. Szklarska-Smialowska, Pitting corrosion of metals: National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, EE.UU, p. 1,70, 375, 377-400, 1986.
- [30] J. Oldfield and W. Sutton, "Crevice corrosion of stainless steels: i. a mathematical model," *British corrosion journal*, vol. 13, pp. 13-22, 1978.
- [31] M. Shimada, H. Kokawa, Z. Wang, Y. Sato, and I. Karibe, "Optimization of grain boundary character distribution for intergranular corrosion resistant 304 stainless steel by twin-induced grain boundary engineering," *Acta Materialia*, vol. 50, pp. 2331-2341, 2002.

- 
- [32] K. Sieradzki and R. Newman, "Stress-corrosion cracking," *Journal of physics and chemistry of solids*, vol. 48, pp. 1101-1113, 1987.
- [33] 李滢, SAE 8620 合金鋼應力腐蝕特性之研究, 臺灣大學材料科學與工程學研究所學位論文, pp. 1-65, 2007.
- [34] G. E. Dieter and D. J. Bacon, *Mechanical metallurgy* vol. 3: McGraw-Hill New York, 1986.
- [35] M. Tavakkolizadeh and H. Saadatmanesh, "Galvanic corrosion of carbon and steel in aggressive environments," *Journal of Composites for Construction*, vol. 5, pp. 200-210, 2001.
- [36] A. J. Bard, L. R. Faulkner, J. Leddy, and C. G. Zoski, *Electrochemical methods: fundamentals and applications* vol. 2: Wiley New York, 1980.
- [37] C. G. Munger and L. D. Vincent, *Corrosion Prevention by Protective Coatings*, National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, 1984.
- [38] G. Wranglén, *An Introduction to Corrosion and Protection of Metals*, Chapman and Hall, Cambridge, p. 198. 1985.
- [39] E. Ghali, V. S. Sastri, and M. Elboudjaini, *Corrosion prevention and protection: practical solutions*: John Wiley & Sons, 2007.
- [40] D. Prediger and D. Ghosh, Anode oxidation protection in a high-temperature fuel cell, ed: Google Patents, 2001.
- [41] S. Szabó and I. Bakos, "Impressed current cathodic protection," *Corrosion Reviews*, vol. 24, pp. 39-62, 2006.
- [42] A. W. Peabody and R. Bianchetti, *Control of pipeline corrosion*: National Association of Corrosion Engineers, 1967.
- [43] B. Thierry, M. Tabrizian, C. Trepanier, O. Savadogo, and L. H. Yahia, "Effect of surface treatment and sterilization processes on the corrosion behavior of NiTi shape memory alloy," *Journal of biomedical materials research*, vol. 51, pp. 685-693, 2000.
- [44] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, and P. V. Braun, *Nanocomposite science and technology*: John Wiley & Sons, 2006.
- [45] Z. W. Wicks Jr, F. N. Jones, S. P. Pappas, and D. A. Wicks, *Organic coatings: science and technology*: John Wiley & Sons, 2007.
- [46] 黃建霖, 經互穿網狀 (IPN) 途徑對聚醯亞胺與環氧樹脂二高分子材料低介電化, 成功大學化學工程學系學位論文, pp. 1-164, 2003.
- [47] 蔡宗志, 雙胺鏈延長劑長度對陰離子水性 PU 的影響, 中央大學化學工程與材料工程學系, pp. 1-72, 2011.
- [48] Y. Dong and Q. Zhou, "Relationship between ion transport and the failure behavior of epoxy resin coatings," *Corrosion Science*, vol. 78, pp. 22-28, 2014.
- [49] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *nature*, vol. 354, p. 56,

- 
- 1991.
- [50] R. S. Ruoff and D. C. Lorents, "Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes," *carbon*, vol. 33, pp. 925-930, 1995.
- [51] V. Choudhary and A. Gupta, "Polymer/carbon nanotube nanocomposites," *Carbon nanotubes-Polymer nanocomposites*, vol. 2011, pp. 65-90, 2011.
- [52] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications*: Academic press, 1996.
- [53] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*: World scientific, 1998.
- [54] S. Reich, C. Thomsen, and J. Maultzsch, *Carbon nanotubes: basic concepts and physical properties*: John Wiley & Sons, 2008.
- [55] D. Robertson, D. Brenner, and J. Mintmire, "Energetics of nanoscale graphitic tubules," *Physical Review B*, vol. 45, p. 12592, 1992.
- [56] B. I. Yakobson, C. Brabec, and J. Bernholc, "Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response," *Physical review letters*, vol. 76, p. 2511, 1996.
- [57] E. W. Wong, P. E. Sheehan, and C. M. Lieber, "Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes," *Science*, vol. 277, pp. 1971-1975, 1997.
- [58] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, and P. McEuen, "Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes," *Physical review letters*, vol. 87, p. 215502, 2001.
- [59] P. G. Collins and P. Avouris, "Nanotubes for electronics," *Scientific american*, vol. 283, pp. 62-69, 2000.
- [60] M. Endo, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus, "Applications of carbon nanotubes in the twenty-first century," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 362, pp. 2223-2238, 2004.
- [61] H. Nishijima, S. Kamo, S. Akita, Y. Nakayama, K. I. Hohmura, S. H. Yoshimura, *et al.*, "Carbon-nanotube tips for scanning probe microscopy: Preparation by a controlled process and observation of deoxyribonucleic acid," *Applied Physics Letters*, vol. 74, pp. 4061-4063, 1999.
- [62] R. F. Gibson, *Principles of composite material mechanics*: CRC press, 2016.
- [63] H. Jeon, J. Park, and M. Shon, "Corrosion protection by epoxy coating containing multi-walled carbon nanotubes," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, pp. 849-853, 2013.
- [64] S. Park and M. Shon, "Effects of multi-walled carbon nano tubes on corrosion protection of zinc rich epoxy resin coating," *Journal of Industrial and*

- 
- Engineering Chemistry*, vol. 21, pp. 1258-1264, 2015.
- [65] N. Khun, B. R. Troconis, and G. Frankel, "Effects of carbon nanotube content on adhesion strength and wear and corrosion resistance of epoxy composite coatings on AA2024-T3," *Progress in Organic Coatings*, vol. 77, pp. 72-80, 2014.
- [66] N. Khun and G. Frankel, "Cathodic delamination of polyurethane/multiwalled carbon nanotube composite coatings from steel substrates," *Progress in Organic Coatings*, vol. 99, pp. 55-60, 2016.
- [67] M. Deyab, "Effect of carbon nano-tubes on the corrosion resistance of alkyd coating immersed in sodium chloride solution," *Progress in Organic Coatings*, vol. 85, pp. 146-150, 2015.
- [68] G. Li, L. Feng, P. Tong, and Z. Zhai, "The properties of MWCNT/polyurethane conductive composite coating prepared by electrostatic spraying," *Progress in Organic Coatings*, vol. 90, pp. 284-290, 2016.
- [69] W. Shen, L. Feng, X. Liu, H. Luo, Z. Liu, P. Tong, *et al.*, "Multiwall carbon nanotubes-reinforced epoxy hybrid coatings with high electrical conductivity and corrosion resistance prepared via electrostatic spraying," *Progress in Organic Coatings*, vol. 90, pp. 139-146, 2016.
- [70] W. Chen and X. Tao, "Self-organizing alignment of carbon nanotubes in thermoplastic polyurethane," *Macromolecular rapid communications*, vol. 26, pp. 1763-1767, 2005.
- [71] J. Xiong, Z. Zheng, X. Qin, M. Li, H. Li, and X. Wang, "The thermal and mechanical properties of a polyurethane/multi-walled carbon nanotube composite," *Carbon*, vol. 44, pp. 2701-2707, 2006.
- [72] G. L. Hwang, Y. T. Shieh, and K. C. Hwang, "Efficient Load Transfer to Polymer-Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes in Polymer Composites," *Advanced Functional Materials*, vol. 14, pp. 487-491, 2004.
- [73] F. H. Gojny, M. H. Wichmann, B. Fiedler, and K. Schulte, "Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites—a comparative study," *Composites Science and Technology*, vol. 65, pp. 2300-2313, 2005.
- [74] E. T. Thostenson and T.-W. Chou, "On the elastic properties of carbon nanotube-based composites: modelling and characterization," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 36, p. 573, 2003.
- [75] M. Cadek, J. Coleman, K. Ryan, V. Nicolosi, G. Bister, A. Fonseca, *et al.*, "Reinforcement of polymers with carbon nanotubes: the role of nanotube surface area," *Nano Letters*, vol. 4, pp. 353-356, 2004.
- [76] Y. SHI, Z. XI, H. TANG, J. ZHU, J. WANG, and Q. AO, "Progress of

- Underwater Sound-absorbing Materials," *Materials Review*, vol. 1, p. 010, 2010.
- [77] 王育人, 繆旭弘, 姜恒, 陳猛, 劉宇, 徐文帥, *et al.*, "水下吸聲機理與吸聲材料," *力學進展*, vol. 47, 2017.
- [78] X. Wang, "Porous metal absorbers for underwater sound," *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 122, pp. 2626-2635, 2007.
- [79] H. Oberst, "Resonant sound absorbers," *Technical aspects of sound*, vol. 2, pp. 287-327, 1957.
- [80] R. Verdejo, R. Stämpfli, M. Alvarez-Lainez, S. Mourad, M. Rodriguez-Perez, P. Brühwiler, *et al.*, "Enhanced acoustic damping in flexible polyurethane foams filled with carbon nanotubes," *Composites Science and Technology*, vol. 69, pp. 1564-1569, 2009.
- [81] M. Bandarian, A. Shojaei, and A. M. Rashidi, "Thermal, mechanical and acoustic damping properties of flexible open-cell polyurethane/multi-walled carbon nanotube foams: effect of surface functionality of nanotubes," *Polymer International*, vol. 60, pp. 475-482, 2011.
- [82] C. Zhang, Z. Hu, G. Gao, S. Zhao, and Y. Huang, "Damping behavior and acoustic performance of polyurethane/lead zirconate titanate ceramic composites," *Materials & Design*, vol. 46, pp. 503-510, 2013.
- [83] X. Duan, H. Wang, Z. Li, L. Zhu, R. Chen, D. Kong, *et al.*, "Sound absorption of a flexible micro-perforated panel absorber based on PVDF piezoelectric film," *Applied Acoustics*, vol. 88, pp. 84-89, 2015.
- [84] C. M. Wu and M. H. Chou, "Sound absorption of electrospun polyvinylidene fluoride/graphene membranes," *European Polymer Journal*, vol. 82, pp. 35-45, 2016.
- [85] C. D. Audoly, "Review of active methods for acoustic echo cancellation," in *1993 North American Conference on Smart Structures and Materials*, 1993, pp. 156-167.
- [86] D. Klempner and K. C. Frisch, *Handbook of polymeric foams and foam technology* vol. 404: Hanser Munich etc., 1991.
- [87] F. Deflorian, L. Fedrizzi and P.L. Bonora, in J.M. Costa and A.D. Merc, *Progress in the Understanding and Prevention of corrosion*, Vol. I, The Institute of Materials, London, UK, p, 215, 1993.
- [88] M. Yue, J. Zhang, W. Liu, and G. Wang, "Chemical stability and microstructure of Nd-Fe-B magnet prepared by spark plasma sintering," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 271, pp. 364-368, 2004.
- [89] A. L. Rudd, C. B. Breslin, and F. Mansfeld, "The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium," *Corrosion Science*, vol. 42, pp. 275-288, 2000.

- 
- [90] A. Standard, "B117-03," *Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003.
- [91] A. D610-08, "Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces," 2008.
- [92] A. C. D.-o. Paint, M. Related Coatings, and Applications, *Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test*: ASTM International, 2009.
- [93] A. Standard, "D4541: Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers," *ASTM International: West Conshohocken, PA*, 2009.
- [94] J. Chung and D. Blaser, "Transfer function method of measuring in-duct acoustic properties. II. Experiment," *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 68, pp. 914-921, 1980.
- [95] 邱大維, 水下阻抗管之設計與吸音材量測, 臺灣大學工程科學及海洋工程學研究所學位論文, pp. 1-67, 2003.
- [96] 簡志宇, 以注水彈性阻抗管測量材料之水中聲學特性之研究, 臺灣大學工程科學及海洋工程學研究所學位論文, pp 1-102, 2005.
- [97] 金国梁, 尹剑飞, 温激鸿, and 温熙森, "基于等效参数反演的敷设声学覆盖层的水下圆柱壳体声散射研究," *物理学报*, vol. 65, pp. 14305-014305, 2016.
- [98] H. Zhao, J. Wen, D. Yu, and X. Wen, "Low-frequency acoustic absorption of localized resonances: Experiment and theory," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, p. 023519, 2010.
- [99] Y. Zhang, Y. Shao, T. Zhang, G. Meng, and F. Wang, "The effect of epoxy coating containing emeraldine base and hydrofluoric acid doped polyaniline on the corrosion protection of AZ91D magnesium alloy," *Corrosion Science*, vol. 53, pp. 3747-3755, 2011.
- [100] D. Loveday, P. Peterson, and B. Rodgers, "Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy. Part 3: Protocols for testing coatings with EIS," *JCT coatingstech*, vol. 2, pp. 22-27, 2005.
- [101] R. C. Bacon, J. J. Smith, and F. M. Rugg, "Electrolytic resistance in evaluating protective merit of coatings on metals," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 40, pp. 161-167, 1948.
- [102] N. A. o. C. Engineers, *Corrosion 93: The NACE Annual Conference and Corrosion Show*: NACE, 1993.
- [103] Y. Tong, S. Bohm, and M. Song, "The capability of graphene on improving the electrical conductivity and anti-corrosion properties of Polyurethane coatings," *Applied Surface Science*, 2017.
- [104] H. Wei, D. Ding, S. Wei, and Z. Guo, "Anticorrosive conductive polyurethane multiwalled carbon nanotube nanocomposites," *Journal of Materials Chemistry*

- 
- A, vol. 1, pp. 10805-10813, 2013.
- [105] M. Stern and A. L. Geary, "Electrochemical polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves," *Journal of the electrochemical society*, vol. 104, pp. 56-63, 1957.
- [106] W. Zhu, W. Li, S. Mu, Y. Yang, and X. Zuo, "The adhesion performance of epoxy coating on AA6063 treated in Ti/Zr/V based solution," *Applied Surface Science*, vol. 384, pp. 333-340, 2016.
- [107] Z. Jin, K. Pramoda, G. Xu, and S. H. Goh, "Dynamic mechanical behavior of melt-processed multi-walled carbon nanotube/poly (methyl methacrylate) composites," *Chemical Physics Letters*, vol. 337, pp. 43-47, 2001.
- [108] A. D. Pierce, *Acoustics: an introduction to its physical principles and applications* vol. 20: McGraw-Hill New York, 1981.
- [109] S. Croll, C. Siripirom, and B. Keil, "Pull-Off Adhesion Test for Coatings on Large Pipes: Possible Variations in Failure Location and Mode," in *Pipelines 2014: From Underground to the Forefront of Innovation and Sustainability*, ed, 2014, pp. 1319-1333.
- [110] 劉家豪, 多壁奈米碳管/酚醛樹脂複合材料之機械性質研究, 清華大學動力工程學研究所, pp 1-87, 2004.
- [111] J. Lee, J. Koo, and O. Ezekoye, "Thermoplastic Polyurethane Elastomer Nanocomposites: Density and Hardness Correlations with Flammability Performance," in *45th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, 2009, p. 5273.
- [112] V. Easwaran and M. Munjal, "Analysis of reflection characteristics of a normal incidence plane wave on resonant sound absorbers: A finite element approach," *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 93, pp. 1308-1318, 1993.