

第十六章、複合材料業

(特定製程範圍：凡從事以玻璃纖維或碳纖維作為補強纖維混合熱固性樹脂成型等方法製造纖維強化塑膠之行業等製造之積層硬化、纏繞、熱壓成型、拉擠成型、噴塗、修邊)

第一節 產業特性介紹

一、何謂複合材料，迄今尚未有一個嚴格精確又統一的定義，但若僅以性能及特徵而言，可定義：複合材料是由有機高分子、無機非金屬或金屬等幾類不同材料，經過複合技術組合而成新型多相固體材料，它保留原組成材料的主要特色，又經複合效應獲得原組成所不具備的性能，具有其組成之成分材料的一些特質上的優點。

簡單的說，複合材料就是兩種或兩種以上不同性質，不同型態的組成材料經過複合手段組合而成的一種多相材料。從組成與結構部份來看，其中一相是連續的，稱為基材 (matrix) (基材相)，另一相是分散的被基材包容，稱為強化材 (補強相或強化材相)

(reinforcement)，然從微觀上來看，強化材相和基材相之間的界面由於複合時之物理與化學因素，會變的既不同於基材相、又不同於強化材相，但此一結構對複合材料之性能會產生影響，界面附近之結構與性能發生變化的區域可為一相，稱界面相。

強化材之功用主要在使成品具有高剛性及高強度，一般使用高比強度 (比強度：材料的抗拉強度與密度之比稱之) 及高比彈性模數 (比彈性模數：材料的楊氏模數與密度之比) 之材料，以顆粒、薄片、短纖維或連續纖維之形式散佈在基材內，以得到「輕的質量、高的強度」的複合材料，例如纖維材常用的有碳纖維 (碳纖維強化環氧樹脂複合材料其比強度比鋼高 5 倍、比鈦合金高 3.5 倍) 和玻璃纖維；纖維強化高分子基複合材料具有質量輕、單位重量之強度與剛性均高，韌性強，且能耐天候、耐腐蝕，耐疲勞等性質，其應用範圍包括航太工業、民生工業、交通工具、化學工業、壓力容器等。(例如 Aramid fibers，

俗稱 kevlar。kevlar 的抗拉能力幾乎等於結構用鋼筋，但是重量卻只有鋼筋的五分之一。常用於航太工業和一些工程的應用)。

有些複合材料其比熱、熔融熱、氣化熱大，耐熱性較好，在高熱下能吸收大量熱能，可為良好的耐燒蝕材料。

一般金屬材料之疲勞強度極限約為其抗拉強度之 30~50%，而有些複合材料之疲勞強度極限可達其抗拉強度之 70~80% (例如：碳纖維樹脂基複合材料)，故可做出耐疲勞性好之複合材料。

單獨之纖維雖具有非常高的抗拉強度及剛性，但承擔軸向壓應力卻較小，若在無保護狀況下，纖維表面容易受到週遭環境化學成分之侵蝕而產生表面缺陷，使強度下降，另一方面各獨立纖維間之機械性質差異很大，作為結構件，光憑纖維是難以與其他結構件互相結合以組成結構，因此需要基材的幫忙。

基材之功能包括：

- (一) 固定結構外型，結合強化材，以維持強化材所需之走向與形狀。
- (二) 將負荷分散傳遞至強化纖維。
- (三) 對強化纖維提供側向支撐，使強化纖維有抗挫曲能力，使結構具有耐壓強度。
- (四) 保護強化材以避免因直接機械性接觸而導致表面被磨損。
- (五) 阻絕外界惡劣之環境，保護強化纖維不受外界化學成分所侵蝕。
- (六) 使成品具有水密性。

常用的基材可分樹脂基複合材料、金屬基複合材料及非金屬機基複合材料，樹脂基複合材料包括各種熱固性樹脂基與熱塑性樹脂基高分子材料，前者如不飽和聚酯樹脂 (unsaturated polyester)、環氧樹脂 (epoxy)、酚醛樹脂 (phenolic)、聚胺酯樹脂等，後者如聚丙烯 (PP)、聚醚醚酮 (PEEK)、耐隆 (nylon)、PPS 等。所謂的熱固性，是指高分子一旦聚合成型後，加溫將無法使其熔化，溫度夠高，只會促使其分解，會有這樣的特性是高分子間有程度不等的連結 (cross-linking)。

至於熱塑性基材，是指高分子一旦聚合成型後，加溫可使其熔化流動，有這樣特性的高分子其分子形狀是較為線性，高分子與高分子間祇以較弱之二次鍵鍵結，容易予以打破並容許高分子間作相對之滑動。

另以金屬為基材者為金屬基複合材料，如鋁基複合材料、鈦基複合材料、鎂基複合材料、銀基複合材料、銅基複合材料、鋅基複合材料及鉛基複合材料等。以無機非金屬為基材之無機非金屬複合材料，可分陶瓷基、玻璃陶瓷基、水泥基、耐米陶瓷基複合材料等，例如陶瓷基之碳化矽基複合材料、氧化鋁基複合材料、Sialon 陶瓷基複合材料等）。

複合材料之命名是以相為基礎，是將強化相（補強相）放在前面，基材相放在後面，之後再加以複合材料，如碳纖維和環氧樹脂構成的複合材料稱為「碳纖維環氧基複合材料」，通常寫為“碳纖維—環氧複合材料”，有時更簡化為“碳纖維—環氧”，硼纖維與鋁構成的複合材料稱為“硼—鋁複合材料”，簡寫為“硼—鋁”。

複合材料製程介紹：

一、複合材料之製造方法：

（一）手積層塗布及噴布法（hand lay-up and spray placement technique）



圖 16.1 手積層塗佈示意圖



圖 16.2 手積層塗佈

手積層塗佈有稱濕式積層法 (wet lay-up)，其法是以樹脂塗佈在已經離型劑處理之模型表面，樹脂上再置放編織物 (或不織布纖維毯)，編織物 (纖維毯) 上再塗佈樹脂，如此反覆地層復一層，以達到所需之厚度。

噴佈法是利用同時噴佈短纖維及樹脂至模具表面 (表面極光滑) 來積層，來達到滲潤纖維並基層的目的，與手積層塗佈相比，此方法所得的材料比較均勻，纖維浸潤較為確保，沒有在死角形成纖維強化不足的問題，惟在噴佈完成後須再由人工加以壓實已達結合。



圖 16.3 噴布法示意圖



圖 16.4 噴布法（玻璃纖維）

此法成型的工件包括：浴缸、冷氣機外殼、汽車導流板、工業用風扇外殼、遊艇船身，大型容器等，有些可取代鋼鐵部分，承受高負載的結構件，但又可減少其重量。

以上複合材料製程大致如下：

模具準備、膠液製備、補強材料準備→鋪放成型→固化→脫模→後處理
→檢驗→製品

（二）自動化纖維置放法(automatic fiber placement technique)

手積層塗不及噴佈法受限於人手伸展所能及的距離，對於尺寸很大的工件有其局限，自動化纖維置放法則可克服此局限，經由數位控制之進料方式，可使複雜之工件形狀得以順利成型，而不致像手積層塗佈在死角處形成樹脂過多，有纖維強化不足之缺陷。

（三）模壓成形法（compress molding）

模壓法是利用一對加熱之公模與母模來施加壓力成型，壓力大小一般在 3~7MPa，此方法跟一般塑膠成型方式很類似，各種原料類型大部分皆可使用到此法來加以成型，但一般最常用的原料是壓鑄混成薄片（sheet molding compound, SMC）及壓鑄混成漿糰（dough molding compound, DMC）。此方法之速度在各種複材成型法中是最快的一種，相當適合強化塑膠製品之產量。

模壓成形法複合材料製程如下：

1. 樹脂糊製備：



2. SCM 成型機

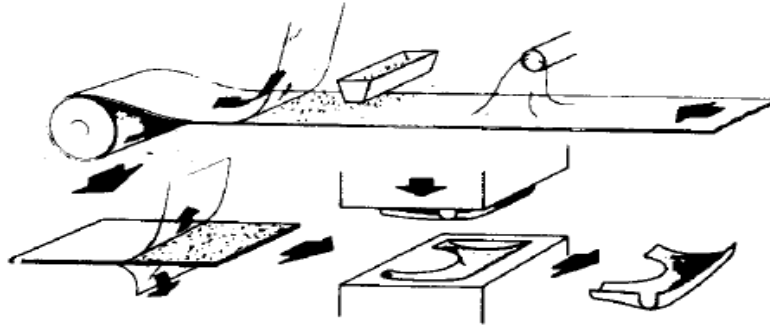
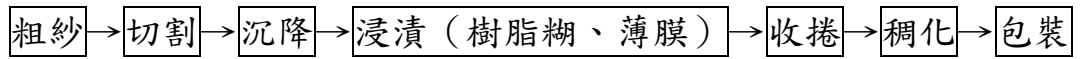


圖 16.5 利用 SMC 模壓成形示意圖

(四) 真空成形及吹袋成形 (vacuum molding and pressure bag molding)

模壓法利用公模與母模加壓，故須具備油壓沖壓機具，對大型工件成本頗高，真空成形技術本質上類似模壓法，但利用大氣壓力來加壓，可以免除油壓沖壓機具，對大型薄壁工件之製造可以節省可觀的加工成本。

(五) 預浸布積層成形 (pre-impregnated tape laying method)

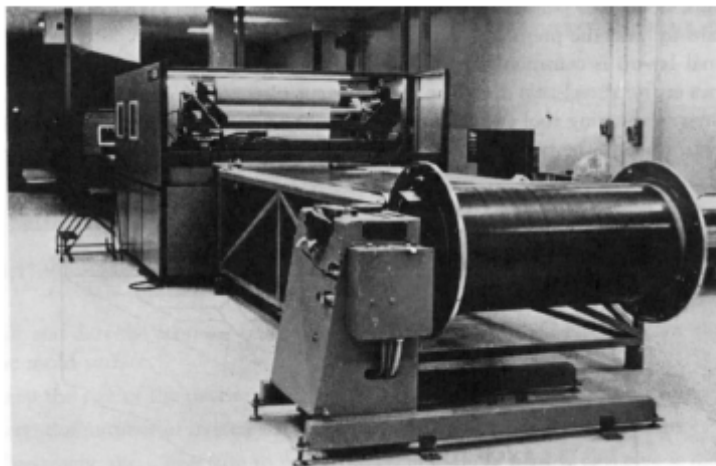


圖 16.6 整捲預浸布及預浸布切割平台圖

是指採用之預浸布原料以及積疊之方式，積疊完成後尚需採用吹袋成形設備或真空壓力釜成形方法來固定成型。每層中纖維走向也按工件所需之機械特性計算確定，取得每一層之形狀以及相應之纖維走向後，即可自預浸布遂片裁下，利用不同纖維方向之疊層，可以得到工件在各方向有不同之機械性質，需要承受高應力之方向，強度可以設計的高一些。

(六) 真空壓力釜成形 (autoclave based method)

工件在積疊後置放於適當之賦形模具中，再放進壓力釜加壓加熱，壓力釜在航太工業中使用極為普遍，其體積大者有可放入整個飛機翅膀或尾翼，是機械要求高之薄殼結構最佳的製造方法。

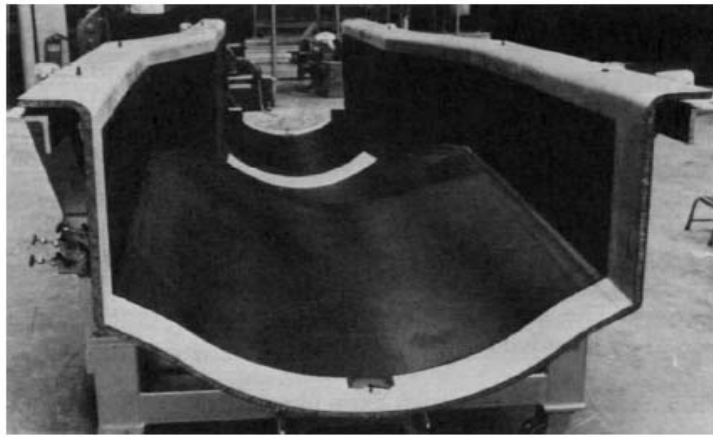


圖 16.7 壓力釜使用之飛機構件積層模具圖

(七) 纏繞成型 (filament winding)

纏繞成形是另一個相當有彈性，主要用來製造強度/剛性高的薄殼類結構。在此法中，可以纏繞出的形狀不限於軸對稱之形狀，相當適合於壓力容器之製造。

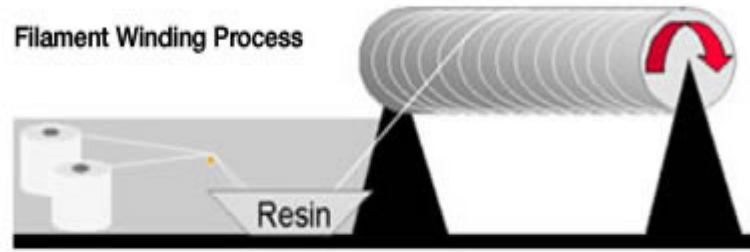


圖 16.8 纏繞成形示意圖



圖 16.9 纏繞成形圖

纏繞成形製程：

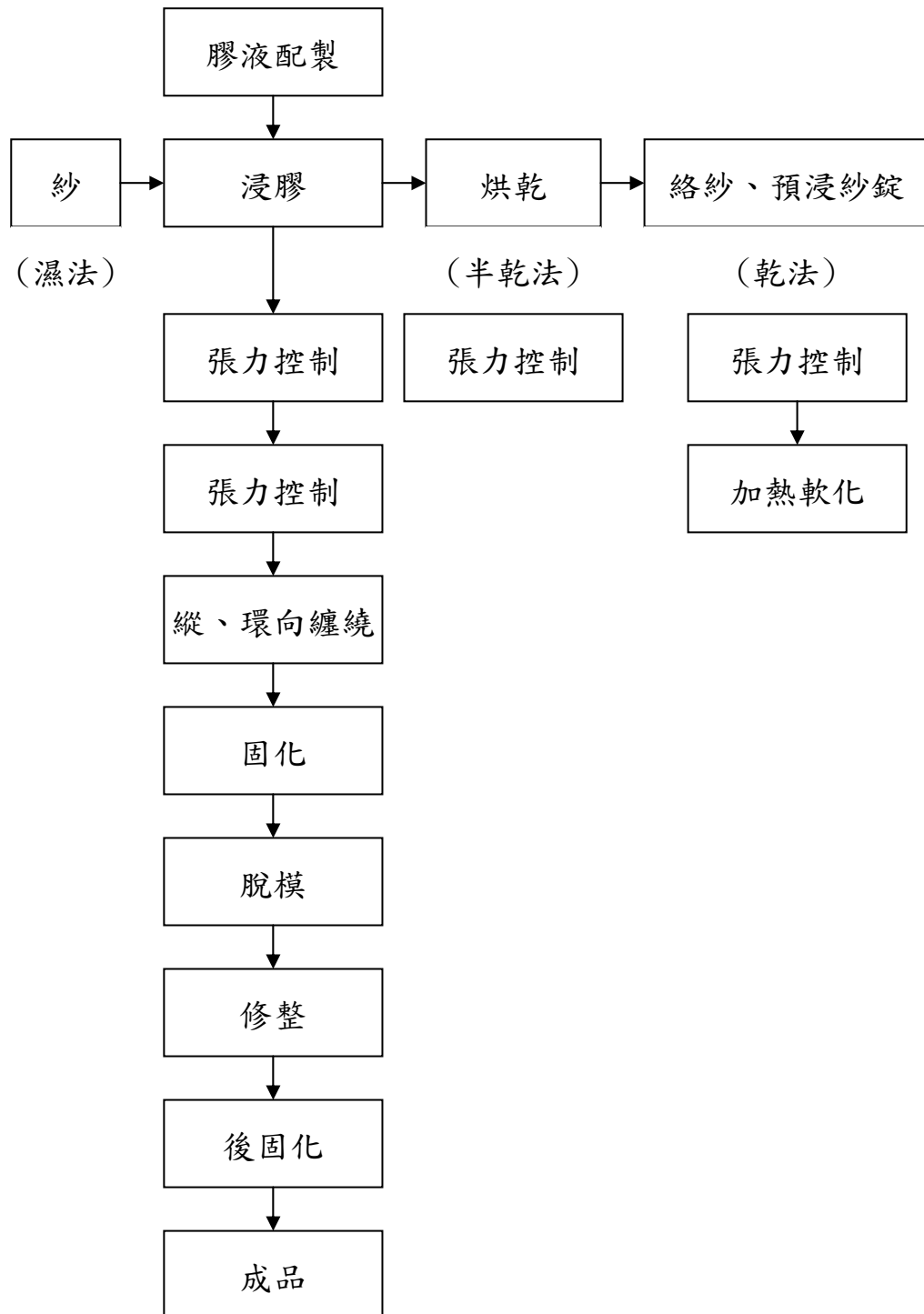


圖 16.10 纏繞成形製程流程圖

(八) 拉擠成形 (Pultrusion)：

以上所談到的複合材料製程均為製造一個個獨立的工件，而拉擠成形則為連續製程，可製造等截面之柱體，此製程與金屬或塑膠

材料之擠製 (extrusion) 頗為類似，主要差別在於此法將工料透過模具往外推擠，而拉擠成形則是在外頭把工料抽出模具。

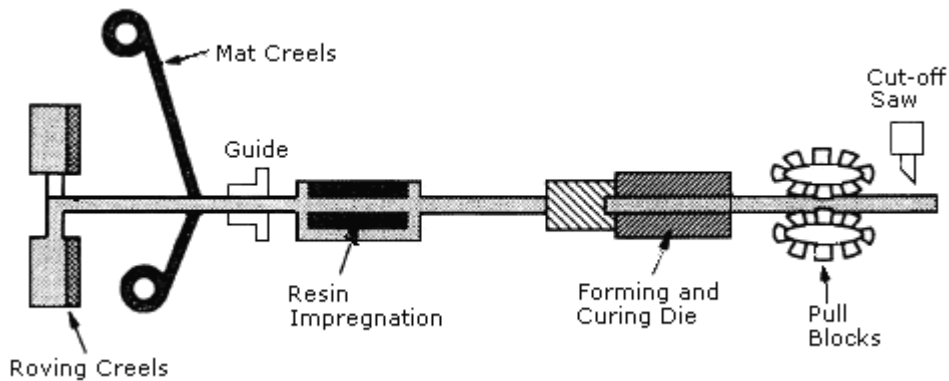


圖 16.11 拉擠成形示意圖

(九) 樹脂轉注成形 (resin transfer molding, RTM)

此製程與塑膠材料常用之射出成型類似，均是利用密閉模具再注入流動狀態之高分子原料，唯樹脂轉注成形之成品為纖維強化之複合材料，對於規模小的產量，成本頗為經濟，而對於形狀複雜的構件，也可輕易處理，並容許高度的自動化程度。

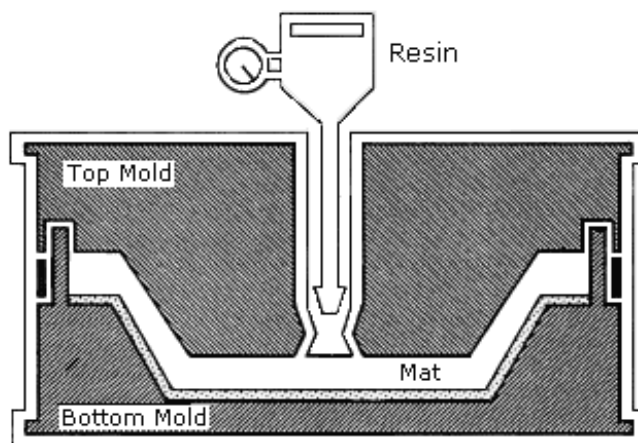


圖 16.12 樹脂轉注成形示意圖

(十) 反應式樹脂轉注成形 (reinforced reaction injection molding, RRIM)

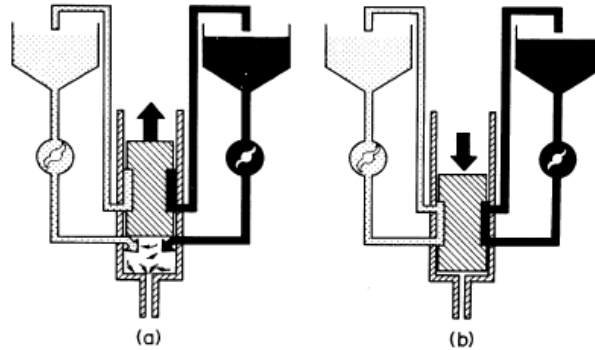


圖 16.13 反應式樹脂轉注成形示意圖

a 為原料混合階段，b 為混合物轉注階段

反應式樹脂轉注成形大體類似樹脂轉注成形，不過數之轉注成形採用部分成化之樹脂，反應式樹脂轉注成形則採用高分子樹脂之原料。

註：複合材料製程亦有分為開放式及密閉式，開放式如手積層塗布及噴布法 (hand lay-up and spray placement technique)，自動化纖維置放法 (automatic fiber placement technique) 纏繞成形 (filament winding)；密閉式如模壓成形法 (compress molding)，真空成形及吹袋成形 (vacuum molding and pressure bag molding)，拉擠成形 (extrusion)，樹脂轉注成形 (resin transfer molding, RTM)，反應式樹脂轉注成形 (reinforced reaction injection molding, RRIM) 等。

二、複合材料製程易生的缺陷

- (一) 纖維方向校準不良 (fiber misalignment)
- (二) 纖維與基材鍵結不良 (poor bonding)
- (三) 基材叢聚 (matrix rich region)
- (四) 氣孔 (voids)
- (五) 纖維缺陷 (fiber defects)
- (六) 複材內部不連續缺陷 (discontinuities)
- (七) 複材內部殘留應力 (residual or lock-in stresses)

三、複合材料破壞機制

複合材料的破損是經基材損傷、裂開、界面脫黏、纖維撥出、纖維斷裂等過程，當少數纖維發生斷裂時，負荷又會通過基材的傳遞，迅速分散到其他完好的纖維上去，從而遲滯了一般傳統的破壞突然發生的情況，故萬一發生破損其破損安全性高。

裂紋是導致金屬或陶瓷材料破壞的重要缺陷，尤其金屬材料很多破壞的機制是以單一裂縫成長為主，但高分子基複合材料由強化材及基材所組成，強化材之方向性在構件的不同位置往往不同，因此強化材相應於施力方向不定，受力時不同位置、不同材料所受到之應力不同；又不同層間是黏合在一起的，故必須一起變形，因各成份材料變形能力不一，因此的破壞鮮少從單一裂縫發生，而往往是由內部一系列的多重破壞機制同時發展而致，這些破壞可以包括基材裂紋，脫層，脫鍵及纖維斷裂。對於較為脆性的熱固性高分子基材，因為其容許的應變十分有限，一旦變形量超過其能容許的極限應變，則會沿施力方向產生一系列基材裂縫，這些裂縫開始時僅存在於纖維間之基材內，但繼續受力或受反覆負載時，這些裂縫可能會變大並觸及纖維，此時，裂縫之成長若被纖維所阻礙，可能會轉向沿著基材與纖維介面的方向生長，造成纖維與基材剝離，形成所謂脫鍵的現象。另一方面，假如複材是由積層而來，則層與層之間因變形不相容而形成層間裂縫，即所謂脫層的現象。

四、複合材料之應用

包括：航太結構使用之材料，武器構件複合材料，車身構件如：散熱器支架，防撞桿車門框架；底盤部分之構件如葉片彈簧，傳動軸；引擎部分則使用強化的耐高溫高分子基材以及金屬基複合材料。休閒娛樂方面包括高爾夫球桿，羽球及網球拍，釣竿，弓，獨木舟及遊艇材料，複合材料也有用作結構如梁柱的補強，其他如工廠成型之整套衛浴間、模板、屋頂用浪板等。國外有許多家公司專門生產複合材料製造之壓力容器及化學原料容器，作為工業上使用。

(以上文字部分主要參摘 IOSH 勞工安衛生研究所安全組沈育霖副研究員資料)

第二節 潛在危害分析及預防對策

一、機械、電氣危害及防範：

複合材料製造過程需要使用一些機械（電動機械、氣動工具）來加工，如鑽、噴砂、磨光、裝飾及手與機械接觸等的工作，從各種製程內可看出，這些過程依材料之大小及所需精密程度而定，另外材料製造過程常需要修補，會用到剪裁、切割，這些工作均會造成工作人員的危害，有關機械危害之防範，請參酌轉動機械（馬達、砂輪機）、滾輾機械等一般機械及其處理。

除機械危害外應注意電氣設備之危害，有些複合材料在製程中所使用之製造設備或加工設備有漏電之可能，故須加裝漏電斷路器及接地，另因現場會有有機溶劑，如照明或局部排氣裝置其電器設備非為防爆型時，則有火災、爆炸之可能，應注意火災、爆炸之防止。

二、衛生危害及預防：

1、衛生危害

1.1 複合化學成分

複合成分	對人體部位器官的影響	可能或已知的危害
樹脂種類		
Epoxy resins 環氧樹脂	Skin, lungs, eyes	Contact and allergic dermatitis, conjunctivitis
Polyurethane resins 聚胺基甲酸乙酯樹脂	Lungs, skin, eyes	Respiratory sensitization, contact dermatitis, conjunctivitis
Phenol formaldehyde 苯酚甲醛	Skin, lungs, eyes	As above (potential carcinogen)
Bismaleimides (BMI) 雙馬來醯亞胺	Skin, lungs, eyes	As above (potential carcinogen)

Polyamides 聚醯胺	Skin, lungs, eyes	As above (potential carcinogen)
Reinforcing materials		
Aramid fibers 人造纖維	Skin (lungs)	Skin and respiratory irritation, contact dermatitis (chronic interstitial lung disease)
Carbon/graphite fibers 石墨纖維	Skin (lungs)	As noted for aramid fibers
Glass fibers (continuous filament) 玻璃纖維	Skin (lungs)	As noted above
Hardeners and curing agents		
Diaminodiphenylsulfone 二甲基二苯磺	--	No known effects with workplace exposure
Methylenedianiline 4,4'-甲撐替二苯胺	Liver, skin	Hepatotoxicity, suspect human carcinogen
Other aromatic amines		
Meta-phenylenediamine (MPDA) 間-苯二胺	Liver, skin (kidney, bladder)	Hepatitis, contact dermatitis (kidney and bladder cancer)
Aliphatic and cyclo-aliphatic amines	Eyes, skin	Severe irritation, contact dermatitis
Polyaminoamide 聚胺基醯胺	Eyes, skin	Irritation (sensitization)
Anhydride 無水物, 酐	Eyes, lungs, skin	Severe eye and skin irritation, respiratory sensitization, contact dermatitis

- 1.2 強化纖維：許多強化纖維會對眼睛、皮膚、及上呼吸道造成刺激，有些會過敏，一些對器官危害機轉目前尚未明瞭。
- 1.3 粉塵：粉塵的產生主要發生在噴砂、磨光、裝飾及修補過程，粉塵的危害，研究上目前顯示粉塵常含有一些纖維，粉塵熱的隱定波度可高達 250 °C。
- 1.4 溶劑：許多溶劑具蒸發性及可燃性，許多會對皮膚、眼睛造成刺激，有些會被皮膚吸收，會對一些對器官造成危害，另有會與樹脂造成加乘效

果，必須採取預防措施。預防上慎重選擇手套及防護具管理甚為重要。常用的酮類溶劑有 acetone (DMK) 丙酮、methyl ethyl ketone (MEK) 丁酮、methyl isobutyl ketone (MIBK) 甲基異丁基酮，高濃度時會造成人員的昏迷併發頭痛等徵兆。可能用的醇類溶劑有 methanol (methyl alcohol) 甲醇、ethanol (ethyl alcohol) 乙醇、isopropanol (isopropyl alcohol) 異丙醇，這些危害較低，亦會造成刺激、皮膚過敏、上呼吸道不適等。另有 chlorinated hydrocarbon compounds (加氯碳氫化合物) found in the composites workplace: methylene chloride (dichloromethane 二氯甲烷)、1,1,1-trichloroethane (methyl chloroform 1.1.1 三氯乙烷)、trichloroethylene 三氯乙烯。

這些溶劑典型的影響包括對眼睛刺激、上呼吸道障礙、昏迷、想吐，有時會胃痛。另因溶劑的關係會有皮膚病，有一部分溶劑會對神經系統產造成損害。其他可能使用的溶劑有 toluene 甲苯、xylene 二甲苯、tetrahydrofuran (THF) 二甲苯四氫呋喃、dimethylsulfoxide (DMSO) 二甲基亞砜、dimethylformamide (DMF) 二甲基甲醯胺、gamma-butyrolactone (BLO) γ -丁酸內酯、n-methyl pyrrolidone (NMP) N 甲基四氫吡咯酮、n-butyl acetate 乙酸正丁酯、glycol ethers 乙二醇乙醚。

使用的各種溶劑應從物質安全資料表獲得資訊以瞭解危害及防範。

2. 衛生危害預防：

2.1 工程控制：主要工程控制採用隔離(與儲存場所及作業流程區分開、圍開、密閉系統)及局部排排氣設施。可用的場所包括樹脂混合;加熱塑造;塗裝修飾;廢氣排除等。

2.2 行政管理：行政管理與工程控制不同，主要在減少勞工暴露，內容包括勞工安全衛生教育訓練;生產及作業流程及設備改進、作業標準;供給勞工個人防護具、並適當維護、清潔，經常到現場巡視要求勞工確實做到“佩帶個人防護用具”;工業衛生計畫;廠場整潔;良好的自動檢查;

主管巡視及工作監督。另可對高暴露作業採勞工排班以減少勞工高暴露時間。

- 2.3 勞工個人防護具注意事項：手套和防護衣及防護眼鏡因需求很大，特別是接觸化學品，要注意其防透力，有時廠商資訊不全，可能個人防護具要試用一段時間才知其效能。一般而言樹脂分子較溶劑及塑劑為大；後者的防護要特別注意，有時複合作業過程，手可能要接觸因此要慎選手套。呼吸器一般而言在複合作業不一定要用，因所用溶劑揮發性較低，但如濃度過高則需戴用，如大面積用手處理作業濃度過高要使用。
3. 加強化學品儲存管理：工作場所使用大量樹脂、溶劑、觸媒劑，應加以適當管理其要點為：
 - 3.1 現場不要儲備過多，儲備所需用量即可。
 - 3.2 經常對化學品儲量盤點。
 - 3.3 勞工實施危害通識（MSDS）訓練。
 - 3.1 分類儲存，避免如硬化劑和易燃液體及有機氧化物在一起；裝卸時小心避免噴濺，污染工作場所增加暴露。
 - 3.5 容器應依化學品需要妥為設計，並加以適當管理維護。
 - 3.6 化學品應依規定做好標識（LEBELING）。（現場傳統產業化學品經常無標示）。
 - 3.7 對可能引起之重大火災及爆炸，需有緊急應變處置計畫及演練。
 - 3.8 依法規設有滅火設施如滅火器、撒水設施；及氣體偵測器。（特定製程範圍：凡從事以玻璃纖維或碳纖維作為補強纖維混合熱固性樹脂成型等方法製造纖維強化塑膠之行業等製造之積層硬化、纏繞、熱壓成型、拉擠成型、噴塗、修邊）