

摘要

本研究主要探討不同比重二氧化矽含量對環氧樹脂基材在機械性質上影響，機械測試性質探討包括拉伸、彎曲及破壞韌性實驗在不同二氧化矽含量下測試。此外，二氧化矽顆粒在延性基材及脆性基材影響都會在本文討論範圍之內。二氧化矽在奈米複合材料分散性利用穿透式電子顯微鏡(TEM)進行探討，結果顯示二氧化矽在奈米複合材料有良好分散性，即使二氧化矽含量達到 40wt%。分散優越之二氧化矽顆粒對於增強奈米複合材料機械性質是一大關鍵，尤其是在破壞韌性及揚氏模數方面。場發射電子顯微鏡(FESEM)觀測試片破壞表面，指出二氧化矽與基材界面間有良好的附着力。另外，在奈米複合材料破壞韌性增強的表現可由破壞表面粗糙現象得知，此現象是由於二氧化矽顆粒導致裂紋初始位置裂紋生長受到阻抗，且隨二氧化矽顆粒含量增加其破壞表面粗糙度變得更劇烈，劇烈的破壞表面粗糙度現象可以藉由原子力顯微鏡(AFM)量測。

Abstract

This research aims to investigate silica particle effect on mechanical behaviors of epoxy matrix. Mechanical tests including tensile, flexure and fracture toughness experiments were conducted on the sample with different silica loadings. Moreover, both ductile and brittle epoxy matrix systems were also discussed in this study. The extension of silica dispersion in nanocomposites was determined using Transmission electron microscope (TEM) based on which it reveals that silica exhibits good dispersion within the nanocomposites even though the silica loading is up to 40 wt%. The exfoliated silica particles may play a major role on the improved mechanical properties of nanocomposites especially for fracture toughness as well as the Young's modulus. The observation on the failure surfaces using a field emission scanning electron microscopy (SEM) indicates that the interfaces between silica and matrix are well bonded. In addition, the enhanced fracture toughness in the nanocomposites could be due to the rough fracture surfaces caused by the presence of silica particles complicating the crack initiation. The surfaces roughness becomes more severe as the silica particle loadings increase, which can be qualitatively measured using AFM.

目錄

摘要.....	i
Abstract.....	ii
目錄.....	iii
圖表目錄.....	v
第一章 序言.....	1
1.1 研究背景與文獻回顧.....	1
1.2 研究目標.....	11
第二章 奈米複合材料之製作流程.....	12
2.1 奈米顆粒/環氧樹脂複合材料製作流程.....	12
2.1.1 二氧化矽奈米複合材料(延性基材)製備流程.....	13
2.1.2 二氧化矽/三氧化二鋁奈米複合材料(延性基材)製備流程.....	14
2.1.3 二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)製備流程.....	15
2.1.4 二氧化矽/三氧化二鋁奈米複合材料(脆性基材)製備流程.....	17
2.1.5 拉伸測試延性基材與脆性基材比較.....	18
2.2 穿透式電子顯微鏡(TEM)分析.....	19
第三章 奈米複合材料之機械性質.....	21
3.1 拉伸實驗.....	21
3.1.1 奈米複合材料(延性基材)拉伸實驗.....	23
3.1.2 奈米複合材料(脆性基材)拉伸實驗.....	24

3.1.3 實驗值與理論值(Mori-Tanaka Model)探討.....	25
3.2 彎曲實驗.....	27
3.2.1 奈米複合材料(延性基材)彎曲實驗.....	29
3.2.2 奈米複合材料(脆性基材)彎曲實驗.....	30
3.3 破壞韌性實驗.....	32
3.3.1 奈米複合材料(延性基材)破壞韌性實驗.....	33
3.3.2 奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性實驗.....	34
3.3.3 場發射電子顯微鏡(FESEM)分析.....	35
3.3.3.1 探討顆粒與基材界面間附著力.....	36
3.3.3.2 二氧化矽奈米複合材料巨觀破壞面.....	36
3.3.3.3 二氧化矽奈米複合材料微觀破壞面.....	38
3.3.4 原子力顯微鏡(AFM)觀測.....	40
第四章 結論與未來展望.....	43
4.1 結論.....	43
4.2 未來研究方向.....	44
參考文獻.....	46
圖表.....	50

圖表目錄

表 3-1	二氧化矽奈米複合材料(延性基材)拉伸測試表.....	50
表 3-2	二氧化矽奈米複合材料(延性基材)拉伸測試平均增益量表.....	51
表 3-3	雙重顆粒奈米複合材料(延性基材)拉伸測試表，三氧化二鋁粒徑為 300nm.....	51
表 3-4	二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)拉伸測試表.....	52
表 3-5	二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)拉伸測試平均增益量表.....	52
表 3-6	複合材料中各種不同材料之物理性質.....	53
表 3-7	二氧化矽奈米複合材料(延性基材)平均拉伸模數與 Mori-Tanaka 模組嵌合表.....	53
表 3-8	二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)平均拉伸模數與 Mori-Tanaka 模組嵌合表.....	53
表 3-9	二氧化矽奈米複合材料(延性基材)彎曲測試表.....	54
表 3-10	二氧化矽奈米複合材料(延性基材)彎曲測試平均增益量表.....	54
表 3-11	雙重顆粒奈米複合材料(延性基材)彎曲測試表，三氧化二鋁粒徑為 300nm.....	55
表 3-12	二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)彎曲測試表.....	55
表 3-13	二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)彎曲測試平均增益量表.....	56
表 3-14	雙重顆粒奈米複合材料(脆性基材)含量為 7wt% SiO ₂ +3wt% Al ₂ O ₃ 彎曲測試表，三氧化二鋁粒徑為 10~20nm.....	56
表 3-15	雙重顆粒奈米複合材料(脆性基材)含量為 7wt% SiO ₂ +3wt% Al ₂ O ₃ 彎曲測試表，三氧化二鋁粒徑為 300nm.....	56

表 3-16	二氧化矽奈米複合材料(延性基材)破壞韌性測試數據.....	57
表 3-17	二氧化矽奈米複合材料(延性基材)破壞韌性測試平均增益量表...	58
表 3-18	二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性測試數據.....	58
表 3-19	二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性測試平均增益表.....	59
表 3-20	雙重顆粒奈米複合材料(脆性基材)含量為 7wt% SiO ₂ +3wt% Al ₂ O ₃ 破壞韌性測試表，三氧化二鋁粒徑為 10~20nm.....	59
表 3-21	雙重顆粒奈米複合材料(脆性基材)含量為 7wt% SiO ₂ +3wt% Al ₂ O ₃ 破壞韌性測試表，三氧化二鋁粒徑為 300nm.....	59
表 3-22	二氧化矽奈米複合材料(延性基材)破壞韌性測試破壞面經由原子 力顯微鏡量測平均粗糙度結果.....	60
表 3-23	二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性測試破壞面經由原子 力顯微鏡量測平均粗糙度結果.....	60
圖 2-1	奈米顆粒/環氧樹脂(延性基材)複合材料之硬化流程圖.....	61
圖 2-2	奈米顆粒/環氧樹脂(脆性基材)複合材料之硬化流程圖.....	61
圖 2-3	經由拉伸測試後二種不同環氧樹脂基材之斷裂面情形，依左至右分 別為脆性基材及延性基材.....	62
圖 2-4	添加比重為 5%二氧化矽之環氧樹脂(延性基材)奈米複合材料經由 穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測其分散情況，(a)放大倍率為 5 萬倍(b) 放大倍率為 10.....	62
圖 2-5	添加比重為 10%二氧化矽之環氧樹脂(延性基材)奈米複合材料經由 穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測其分散情況，(a)放大倍率為 5 萬倍 (b)放大倍率為 10 萬倍.....	63
圖 2-6	添加比重為 15%二氧化矽之環氧樹脂(延性基材)奈米複合材料經由 穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測其分散情況，(a)放大倍率為 5 萬倍 (b)放大倍率為 10 萬倍.....	63

圖 2-7	添加比重為 20%二氧化矽之環氧樹脂(延性基材)奈米複合材料經由穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測其分散情況，(a)放大倍率為 5 萬倍 (b)放大倍率為 10 萬倍.....	64
圖 2-8	添加比重為 40%二氧化矽之環氧樹脂(延性基材)奈米複合材料經由穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測其分散情況，(a)放大倍率為 5 萬倍 (b)放大倍率為 10 萬倍.....	64
圖 2-9	圖 2-9 添加比重為 7%二氧化矽及 3%三氧化二鋁之環氧樹脂(延性基材)奈米複合材料經由穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測其分散情況，(a)放大倍率為 1 萬倍(b)放大倍率為 2 萬倍(三氧化二鋁粒徑為 300nm).....	65
圖 2-10	添加比重為 10%二氧化矽及 5%三氧化二鋁之環氧樹脂(延性基材)奈米複合材料經由穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測其分散情況，(a)放大倍率為 1 萬倍(b)放大倍率為 2 萬倍，(三氧化二鋁粒徑為 300nm).....	65
圖 2-11	添加比重為 20%二氧化矽之環氧樹脂(脆性基材)奈米複合材料經由穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測其分散情況，(a)放大倍率為 5 萬倍 (b)放大倍率為 10 萬倍.....	66
圖 2-12	添加比重為 40%二氧化矽之環氧樹脂(脆性基材)奈米複合材料經由穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測其分散情況，(a)放大倍率為 5 萬倍 (b)放大倍率為 10 萬倍.....	66
圖 2-13	添加比重為 7%二氧化矽及 3%三氧化二鋁之環氧樹脂(延性基材)奈米複合材料經由穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測其分散情況，放大倍率為 1 萬倍，(三氧化二鋁粒徑為 10~20nm).....	67
圖 2-14	添加比重為 7%二氧化矽及 3%三氧化二鋁之環氧樹脂(延性基材)奈米複合材料經由穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測其分散情況，(a)放大倍率為 5 萬倍(b)放大倍率為 10 萬倍，(三氧化二鋁粒徑為 10~20nm).....	67
圖 3-1	拉伸試片規格圖.....	68
圖 3-2	延性基材與脆性基材樹脂系統之不同拉伸測試結果.....	68

圖 3-3	添加不同二氧化矽之奈米複合材料(延性基材)拉伸試驗中拉伸應力對應變曲線圖.....	69
圖 3-4	根據不同二氧化矽含量相對於拉伸試驗之奈米複合材料(延性基材)拉伸模數(Modulus)柱狀圖.....	69
圖 3-5	根據不同二氧化矽含量相對於拉伸試驗之奈米複合材料(延性基材)拉伸強度(Strength)柱狀圖.....	70
圖 3-6	雙重顆粒與同比含量二氧化矽奈米複合材料(延性基材)之拉伸應力對應變曲線圖，三氧化二鋁顆粒大小為 300nm.....	70
圖 3-7	雙重顆粒奈米複合材料(延性基材)與同比含量二氧化矽之平均拉伸模數(Modulus)柱狀圖，(0%、10%為二氧化矽比重，7%/3%及 10%/5%為二氧化矽/三氧化二鋁比重，三氧化二鋁顆粒大小為 300 nm).....	71
圖 3-8	雙重顆粒奈米複合材料(延性基材)與同比含量二氧化矽之平均拉伸強度(Strength)柱狀圖，(0%、10%為二氧化矽比重，7%/3%及 10%/5%為二氧化矽/三氧化二鋁比重，三氧化二鋁顆粒大小為 300 nm).....	71
圖 3-9	添加不同二氧化矽之奈米複合材料(脆性基材)拉伸試驗中拉伸應力對應變曲線圖.....	72
圖 3-10	根據不同二氧化矽含量相對於拉伸試驗之奈米複合材料(脆性基材)拉伸模數(Modulus)柱狀圖.....	72
圖 3-11	根據不同二氧化矽含量相對於拉伸試驗之奈米複合材料(脆性基材)拉伸強度(Strength)柱狀圖.....	73
圖 3-12	含量達 40wt%之二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)之樣貌.....	73
圖 3-13	二氧化矽奈米複合材料(延性基材)拉伸模數與理論值 Mori -Tanaka Model 嵌合曲線.....	74
圖 3-14	二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)拉伸模數與理論值 Mori -Tanaka Model 嵌合曲線.....	74

圖 3-15	彎曲試片(Three point bending)規格圖.....	75
圖 3-16	彎曲測試實驗儀器架設概觀.....	75
圖 3-17	添加不同二氧化矽之奈米複合材料(延性基材)彎曲試驗中彎曲應力對應變曲線圖.....	76
圖 3-18	根據不同二氧化矽含量相對於彎曲試驗之奈米複合材料(延性基材)彎曲模數(Modulus).....	76
圖 3-19	根據不同二氧化矽含量相對於彎曲試驗之奈米複合材料(延性基材)彎曲強度(Strength)柱狀圖.....	77
圖 3-20	雙重顆粒與同比重含量二氧化矽奈米複合材料(延性基材)之彎曲應力對應變曲線圖,三氧化二鋁顆粒大小為 300nm.....	77
圖 3-21	雙重顆粒奈米複合材料(延性基材)與同比重含量二氧化矽之平均彎曲模數(Modulus)柱狀圖, (0%、10%為二氧化矽比重, 7%/3%及 10%/5%為二氧化矽/三氧化二鋁比重, 三氧化二鋁顆粒大小為 300nm).....	78
圖 3-22	雙重顆粒奈米複合材料(延性基材)與同比重含量二氧化矽之平均彎曲強度(Strength)柱狀圖, (0%、10%為二氧化矽比重, 7%/3%及 10%/5%為二氧化矽/三氧化二鋁比重, 三氧化二鋁顆粒大小為 300nm).....	78
圖 3-23	添加不同二氧化矽之奈米複合材料(脆性基材)彎曲試驗中彎曲應力對應變曲線圖.....	79
圖 3-24	根據不同二氧化矽含量相對於彎曲試驗之奈米複合材料(脆性基材)彎曲模數(Modulus)柱狀圖.....	79
圖 3-25	根據不同二氧化矽含量相對於彎曲試驗之奈米複合材料(脆性基材)彎曲強度(Strength)柱狀圖.....	80
圖 3-26	為雙重顆粒奈米複合材料(脆性基材)與同比重含量二氧化矽之彎曲應力對應變曲線圖.....	80
圖 3-27	雙重顆粒奈米複合材料(脆性基材)與同比重含量二氧化矽之平均	

	彎曲模數(Modulus)柱狀圖，(0%、10%為二氧化矽比重，7%/3% 為二氧化矽/三氧化二鋁比重，三氧化二鋁顆粒大小由左至右分別為 10~20nm 及 300nm.....	81
圖 3-28	雙重顆粒奈米複合材料(脆性基材)與同比重含量二氧化矽之平均彎曲強度(Strength)柱狀圖，(0%、10%為二氧化矽之比重，7%/3% 為二氧化矽/三氧化二鋁之比重，三氧化二鋁顆粒大小由左至右分別為 10~20nm 及 300nm.....	81
圖 3-29	奈米複合材料(延性基材)破壞韌性測試試片規格.....	82
圖 3-30	奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性測試試片規格.....	82
圖 3-31	破壞韌性實驗儀器架設概觀.....	83
圖 3-32	不同二氧化矽含量之奈米複合材料(延性基材)破壞韌性測試負載荷重對位移曲線圖.....	83
圖 3-33	不同二氧化矽含量之奈米複合材料(延性基材)平均破壞韌性(Fracture toughness K_{IC})柱狀圖.....	84
圖 3-34	不同二氧化矽含量之奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性測試負載荷重對位移曲線圖.....	84
圖 3-35	不同二氧化矽含量之奈米複合材料(脆性基材)平均破壞韌性(Fracture toughness K_{IC})柱狀圖.....	85
圖 3-36	雙重顆粒奈米複合材料(脆性基材)與同比重含量二氧化矽之平均破壞韌性(Fracture toughness K_{IC})柱狀圖，(0%、10%為二氧化矽之比重，7%/3% 為二氧化矽/三氧化二鋁之比重，三氧化二鋁顆粒大小由左至右分別為 10~20nm及 300nm.....	85
圖 3-37	二氧化矽含量 5wt%於奈米複合材料(延性基材)之拉伸斷面圖.....	86
圖 3-38	二種不同顆粒 7wt% SiO_2 +3wt% Al_2O_3 之奈米複合材料(延性基材)之拉伸斷面圖.....	86
圖 3-39	延性基材於破壞韌性測試後之破壞面(裂紋生長方向由右至左).....	87

圖 3-40	脆性基材於破壞韌性測試後之破壞面(裂紋生長方向由右至左)，(a)放大倍率五十倍(b)放大倍率一百五十倍.....	87
圖 3-41	含量 10wt% 二氧化矽奈米複合材料(延性基材)經由破壞韌測試後於斷面巨觀破壞面(裂紋生長方向由右至左).....	88
圖 3-42	含量 20wt% 二氧化矽奈米複合材料(延性基材) 經由破壞韌性測試後於斷面巨觀破壞面(裂紋生長方向由右至左).	89
圖 3-43	含量 40wt% 二氧化矽奈米複合材料(延性基材)經由破壞韌性測試後於斷面巨觀破壞面(裂紋生長方向由右至左).	89
圖 3-44	含量 10wt% 二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)經由破壞韌性測試後於斷面巨觀破壞面(裂紋生長方向由右至左).	90
圖 3-45	含量 40wt% 二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性之巨觀破壞面(裂紋生長方向由右至左).....	90
圖 3-46	延性基材於破壞韌性測試後高倍下之破壞面，(a)放大倍率一萬倍(b)放大倍率二萬倍.....	91
圖 3-47	含量 10wt% 二氧化矽奈米複合材料(延性基材)破壞韌性測試後於高倍下之破壞面，(a)放大倍率一萬倍(b)放大倍率二萬倍.....	92
圖 3-48	含量 20wt% 二氧化矽奈米複合材料(延性基材)破壞韌性測試後於高倍下之破壞面.	93
圖 3-49	含量 40wt% 二氧化矽奈米複合材料(延性基材)破壞韌性測試後於高倍下之破壞面，(a)放大倍率一萬倍(b)放大倍率二萬倍.....	94
圖 3-50	脆性基材於破壞韌性測試後高倍下之破壞面，(a)放大倍率一萬倍(b)放大倍率二萬倍.....	95
圖 3-51	含量 10wt% 二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性測試後於高倍下之破壞面，(a)放大倍率一萬倍，(b)放大倍率二萬倍.....	96
圖 3-52	含量 40wt% 二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性測試後於高倍下之破壞面，(a)放大倍率一萬倍，(b)放大倍率二萬倍.....	97

圖 3-53	延性基材於破壞韌性測試後破壞面經由 AFM 觀測結果.....	98
圖 3-54	含量 10wt% 二氧化矽奈米複合材料(延性基材)於破壞韌性測試後破壞面經由 AFM 觀測結果.....	99
圖 3-55	含量 40wt% 二氧化矽奈米複合材料(延性基材)破壞韌性測試後破壞面經由 AFM 觀測結果.....	100
圖 3-56	脆性基材於破壞韌性測試後破壞面經由 AFM 觀測結果.....	101
圖 3-57	含量 10wt% 二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性測試後破壞面經由 AFM 觀測結果.....	102
圖 3-58	含量 40wt% 二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性測試後破壞面經由 AFM 觀測結果.....	103
圖 3-59	二氧化矽奈米複合材料(延性基材)破壞韌性測試破壞面之平均粗糙度(Roughness)對不同二氧化矽含量對應圖.....	104
圖 3-60	二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性測試破壞面之平均粗糙度(Roughness)對不同二氧化矽含量對應圖.....	104

第一章 序言

1.1 研究背景與文獻回顧

早期，複合材料(Composites)主要是運用在軍事及航太科技上，而現在由於科技的發展其應用已達各個不同工業上，因此複合材料已成為業界不可獲缺的領域，而複合材料之組成架構可區分成樹脂基材(Matrix)與補強材(Reinforcement)等兩大主成份，其樹脂又以熱固性(Thermosetting) 與熱塑性(Thermoplastic)兩大類型為主要，補強材又以纖維為主要，例如碳纖維及玻璃纖維。其傳統上之纖維/樹脂複合材料在機械性質及熱性質上有很大的增益。對於僅只有纖維補強於樹脂基材中還不足以達到更多性質上之提升，但由於奈米科技的影響，對於樹脂基材的補強材均以達奈米尺寸，且物理性質及化學性質都有明顯之益，而補強材一般均以無機材質添入至有機材樹脂中，補強材如:奈米碳管(Carbon nanotube)、奈米纖維(Nano fiber)及顆粒(Particulate)等等近年來常見之補強材，也就是所謂之有機/無機複合材料，其諸多性質均有增益效果，此類型材料已成為學術界、工業界重點研究發展的方向。因此，一般而言藉由分散技術將無機材以奈米尺寸方式分散於基材中，製成兩者特性稱之奈米級複合材料。

在環氧樹脂中添加顆粒有效增益物理及化學性質已是複合材料界研究的主要方向。 Taylor 等人[1]探討在環氧樹脂中加入矽酸鹽(silicate)進行機

械性質測試且利用 X-ray 分析加以佐證穿透式電子顯微鏡對於矽酸鹽在環氧樹脂中分散之形，當矽酸鹽(Silicate)含量增加時，揚氏模數亦呈現上升趨勢且分散情況在添入奈米級尺寸下其含量比重更高之矽酸鹽(Silicate)分散情形可達脫層現象(Exfoliated)。而在第一模態破壞韌性測試下發現當矽酸鹽(Silicate)含量增加時其破壞韌性有增益效果，但含量增高時其破壞韌性反之下降。分析破壞表面利用掃描式電子顯微鏡進行破壞韌性影響進而推斷出在環氧樹脂基材裂紋尖端周圍附近呈現塑性變形。Boesl 等人[2]在環氧樹脂中分別添入奈米級及微米級氧化鋅進行四點彎曲破壞韌性測試，的確是能影響其韌性，但添入含量增加時其破壞韌性並沒有穩定成長之趨勢。而在添入奈米級氧化鋅 4 vol%於環氧樹脂中時，能夠時其複合材料韌性提高至 80%。Cho 等人[3]則在乙烯基酯樹脂(Vinyl Ester Resin)中添入微米級玻璃球珠、微米級氧化鋁及奈米級氧化鋁進行拉伸測試，發現顆粒之大小對於揚氏模數有稍許影響，但對於破壞強度方面則有很明顯之影響，其顆粒減小其破壞強度有明顯增加。然而當氧化鋁其顆粒大小為 50nm 時其添入之含量由 1 vol%至 3 vol% 其複合材料之機械性質有下降現象，藉由掃描式電子顯微鏡進行其分析，原因為添入 3 vol%氧化鋁其分散性相較於添入 1 vol%氧化鋁較差。另外此文獻也提出，當添入於樹脂之氧化鋁為微米等級時，從其拉伸測試得知當微米顆粒之尺寸下降其應變量有上升趨勢。對於複合材料而言顆粒大小達微米尺寸或更大尺寸時，基材和顆粒界面間附著

能力下降(Debonding)導致機械性質下降。 Tzeng 等人[4]則在環氧樹脂中分別添入奈米級氧化鋁及微米級氧化鋁藉由拉伸測試測及第一模態破壞韌性測試討論不同之顆粒大小對於機械性質的影響，奈米級氧化鋁不論在拉伸模數及破壞韌性上都優於微米級氧化鋁。 Mori 等人[5]研究根據 Eshelby's 等值內含物理論及平均應力觀念，假設其內含物為橢球形態進行整體複合材料機械性質彈性系數之推導。 顆粒之添入基材效應就目前不外乎以氧化物如三氧化二鋁、二氧化矽、碳化矽及二氧化鈦等等，至目前為主在二氧化矽顆粒添入高分子基材中已有部分顯著呈現。 Zhen 等人[6]在環氧樹脂中加入奈米級二氧化矽並且用於玻璃纖維/樹脂複合材料當中，探討其機械性質及熱性質。在熱性質方面藉由 DSC 測得在二氧化矽含量達 3wt%時其玻璃轉移點 Tg 點是最高的，相對應之機械性質拉伸強度、拉伸模數及衝擊強度也在同含量下得其最大之增益效果，由此得知奈米級二氧化矽添入在樹脂中其熱性質及機械性質有增強效果。而在奈米級二氧化矽對於玻璃纖維/樹脂複合材料之影響，由於玻璃纖維及二氧化矽界面間有附著力效應下，其複合材料機械性質有更明顯之增益。 Wang 等人[7]在環氧樹脂中添入 4 μm 之二氧化矽，複合材料之機械性質在環境溫度下進行拉伸測試其材料性質隨二氧化矽之含量增加時相對應之揚氏模數及降服應力等性質有增益之效果，但環境溫度提高時之拉伸試驗其材料性質如降服應力與二氧化矽含量多寡沒有穩定成長之趨勢。由奈米壓痕實驗得知對於複合材料之二

氧化矽和基材之界面區域，二氧化矽顆粒剛性高於樹脂基材，此現象可能是導致複合材料降服強度增加。二氧化矽添入於樹脂基材中產生應力分佈不均，進而造成基材之應力集中，結果證明原因為複合材料內顆粒群聚其測試之應力呈現不穩之態進而造成應力集中對於降服強度則有負面的效果。

二氧化矽之含量的多寡進而影響複合材料之機械性質，另一方面也得知顆粒在分子基材之分散性對於機械性質有明顯之影響，近年來由於奈米科技之突破，利用化學方式在基材中形成奈米顆粒已是個趨勢且有助於化學性質及物理性質之提升。

下述之文獻便是利用其化學方式之技術將奈米級二氧化矽分散於環氧樹脂，且分散程度達理想狀態不使之聚集。Adebahr 等人[8]提出新的奈米複合材料其二氧化矽在環氧樹脂內之含量可達至 50wt%，其顆粒之分佈為 8~50nm 範圍。此複合材料有良好分散性，奈米顆粒凝集現象不易有助於促進材料性質，像是破壞韌性及機械模數可增加至 90%當二氧化矽含量達 40%時。 Sprenger 等人[9]在環氧樹脂添入液態橡膠(Hycar ATBN 1300x16)及已含二氧化矽之奈米顆粒之環氧樹脂進行室溫下之硬化，其硬化後之橡膠屬微米級，對於材料可增加柔軟度，而添入之奈米級二氧化矽其平均粒徑約為 20nm 其特性對於材料有增加其剛性之效果，利用二種不同顆粒大小之效應進而探討其機械性質。 Kinloch 等人[10]驗證添入少量之奈米二氧化

矽於含橡膠之環氧樹脂中，對於材料之機械性質之韌性有提高效果且對於熱性質之玻璃轉移點之溫度亦能提高。其添入之奈米二氧化矽含量 8wt%其機械性質及熱性質均皆有增益效。 Kinloch 等人[11]也相繼提出利用化學方式之技術將奈米級二氧化矽分散於環氧樹脂當添入之含量高達 20.2wt%其機械性質中之破壞韌性提高 140%，揚氏模數則提高 30%。並利用其二氧化矽和橡膠同添入於環氧樹脂中有助於不使其它性質損失如揚氏模數及熱性質，而破壞韌性更是提高。 Kinloch 等人[12]則使用其上述其特性應用於碳纖維及玻璃纖維複合材料，而複合材料之製程則利用真空樹脂擴散法 (VARTM)，其機械性質中破壞能量及彎曲模數相對提高。 Rosso 等人[13]亦利用其已分散理想之二氧化矽之環氧樹脂複合材料進行機械性質測試，而添入之二氧化矽含量為 5vol%其機械性質如拉伸性質之揚氏模數增加 20%，破壞韌性增加 70%，破壞能量增加 140%。Rosso 等人指出其韌性增加是由於二氧化矽和基材界面分離現象(Debonding)於是造成基材塑性變形，而在熱機械性質方面 DMA(動態機械熱分析)更是證明其剛性之提高。 Zhang 等人[14]則針對分散理想之二氧化矽環氧樹脂複合材料提出當添入高含量二氧化矽降低二氧化矽顆粒間之距離對於機械性質之探討。其結果顯示當顆粒間之間距小於顆粒粒徑，且二氧化矽理想分佈於樹脂基材其剛性及韌性皆有增益效果，上述之實驗論點對於提出建構分析模擬奈米複合材料是重要的參考。 Mohammed 等人[15]經由一套新穎製程結合 Sol-gel(指二

氧化矽已理想分散於環氧樹脂)及超音波震盪器分散方法進行奈米複合材料實驗之探討。從掃描式電子顯微鏡(SEM)推得分散理想之二氧化矽(指Sol-gel方式)可促進三氧化二鋁分散之效益。二氧化矽、三氧化二鋁及二者混合之複合材料經由機械性質彎曲測試得知當二氧化矽含量達 15wt%其彎曲模數及彎曲強度均可提高，然而三氧化二鋁複合材料之應變依是下降，但其中值得注意的是二氧化矽及三氧化二鋁之混合(Hybrid)複合材料其彎曲應力及應變同時均有增加之趨勢。其實驗結果顯示當添入之二氧化矽含量 7wt%及三氧化二鋁含量 3wt%其彎曲測試性質全面提升。

近年來許多學者對於顆粒無機物添入高分子基材進行破壞韌性測試探討其增韌機制，以下文獻均針對顆粒複合材料作一系列之破壞韌性增韌機制提出許多研究。在早期 Kinloch等人[16]在脆性的環氧樹脂當中添加入微米級的橡膠(CTBN)進行三種不同溫度下之壓縮測試及破壞能量得知揚氏模數及降服強度有略微下降趨勢，而第二模態破壞能量則有大幅度的增益且討論顆粒抑制裂紋行進的增韌機制，其機制有裂紋抑制(Crack pinning)及剪切降伏(Shear yielding)，此外在其研究中亦加入平均粒徑 50 μm 微米級之玻璃珠和橡膠進行混摻，對於揚氏模數及降服強度下降趨勢有明顯之改善，於是第二模態破壞能量更有大幅度之提升，值得一提的是在溫度達 50 度下進行之機械性質測試其揚氏模數及降服強度下降則是更明顯。 Singh等人[17]於不飽和聚酯樹脂中添入三種不同大小粒徑之鋁球(分別為 20 μm 、

3.5 μm 及 100nm)，破壞韌性進行第一模態破壞韌性測試，測試結果發現微米級之複合材料破壞韌性呈現隨含量增加而增加，複合材料的增韌機制為裂紋抑制(Crack front trapping)，但奈米級之複合材料破壞韌性在含量 2.3vol%以上其破壞韌性值卻下降其原因歸咎於奈米顆粒之團聚導致機械性質下降。 Kawaguchi 等人[18]則於環氧樹脂中添入粒徑大小不同之玻璃球進行破壞韌性測試，破壞韌性提高歸咎於裂紋抑制(Crack pinning)及剪切降伏(Shear yielding)等增韌機制。 Imanak 等人[19]利用雙懸臂(Double cantilever beam)的量測方法進行二氧化矽奈米複合材料破壞韌性之研究，討論二氧化矽顆粒與基材附着力對破壞韌性之影響，二氧化矽顆粒與基材存在良好附着力，其增韌機制裂紋抑制(Crack pinning)能力增加，亦提出二氧化矽顆粒與基材界面間在無附着力存在，對破壞韌性之裂紋鈍化(Crack tip blunting)機制則有增益作用。更進一步指出若二氧化矽顆粒添入含量增加，對於裂紋抑制(Crack pinning)現象則會減少或消失，但轉為促進裂紋鈍化(Crack tip blunting)機制。 Bugnicourt 等人[20]則針對二氧化矽複合材料進行動態機械分析、拉伸及破壞測試等性質，機械性質皆有增益效果。破壞韌性測試可發現二氧化矽複合材料之增益效果可歸咎於裂紋抑制(Crack pinning)及裂紋鈍化(Crack tip blunting)增韌機制。 Wetzel 等[21]人則於於環氧樹脂中添入三氧化二鋁及二氧化鈦，粒徑分別為 13nm 及 300nm，機械性質中則進行彎曲測試及破壞韌性測試，在破壞韌性之機制上則利用 TEM、SEM 及 AFM 等電

子顯微鏡觀測破壞面之現象，發現增韌機制有裂紋抑制(Crack pinning)、裂紋偏折(Crack deflection)及基材之塑性變形(Plastic deformation of the matrix, debonding)等等，另外也針對上述增韌機制進行理論模組探討。Han等人[22]則提出在不同溫度下分別進行微米級二氧化矽複合材料及微米級/奈米級二氧化矽複合材料破壞韌性測試，其破壞能量 G_{IC} 在奈米級二氧化矽效應下，添入含量比重提時其破壞能量 G_{IC} 亦逐步上升，其破壞能量提升原因則利用SEM觀測破壞試片指出藉由奈米尺寸之二氧化矽可以增加裂紋偏折(Crack deflection)路徑使破壞表面積增加，另一原因為奈米尺寸二氧化矽導致基材之塑性變形(Plastic deformation of the matrix)。Kinloch等人[23]於氰氨脂樹脂加入許多不同種類之無機填充物，進行複合材料之破壞韌性測試，首先為添加 10wt%無機顆粒於氰氨脂樹脂中破壞能量可以增加 100%，利用電子顯微鏡觀測破壞機制，包含裂紋抑制(Crack pinning)、裂紋偏折(Crack deflection)及基材之塑性變形(Plastic deformation of the matrix, debonding)、裂紋架橋(Crack bridge)及抽出(Pull out)等增韌機制。另外在長纖維(Long fiber)及纖維網狀物(Woven-mats)之複合材料藉由裂縫延伸的長度及裂縫阻抗的能力(R-curve)提出破壞能量和裂縫延伸長度之關係，長纖維(Long fiber)及纖維網狀物(Woven-mats)之複合材料破壞能量之提升原因歸咎於破壞表面纖維脫層及架橋現象。Johnsen等人[24] 研究分散理想之二氧化矽於環氧樹脂中之熱性質及機械性質。在玻璃轉移溫度 T_g 點在二氧化矽比重增加其

玻璃轉移溫度 T_g 點未有太大變動，但在機械性質揚氏模數及破壞韌性卻呈現大幅度增益效果，二氧化矽達 13.4vol%其破壞能量最高可達到 $460/m^{1/2}$ ，比未添加之基材可提昇 360%，利用電子顯微鏡(SEM)及原子力電子顯微鏡(AFM)觀測其破壞韌性增韌機制，其機制為基材塑性變形 (Plastic void growth)，而在其它破壞韌性增韌機制如裂紋抑制(Crack pinning)、裂紋偏折(Crack deflection)等等也相繼提出探討。 Kanchanomai等人[25]研究以不同之負荷速率測試熱固性樹脂在破壞韌性機械性質上之差異，研究中可發現在較低負荷速率下進行測試，藉由電子顯微鏡觀測破壞面會形成剪唇區 (Shear lips)、延伸區 (Stretched zone) 裂隙 (Crazing) 及裂紋鈍化 (Crack blunting) 等現象，這些破壞樣貌代表裂紋前端樹脂基材呈現局部塑性變形的過程，其破壞韌性 K_{IC} 較高。

由其它相關文獻得知添入無機氧化物於基材中，若針對無機氧化物進行改善使其與基材有鍵結存在(共價鍵)，相信對複合材料之機械性質增益有所幫助， Vassileva 等人[26]利用矽烷偶合劑(Silane Coupling Agent)和奈米級三氧化二鋁進行顆粒表面之處理，經由表面處理之三氧化二鋁更容易分散於基材中且和環氧樹脂形成共價結，其彎曲強度及彎曲應變耐磨度也都有增加之趨勢。 Zhang 等人[27]在未飽和聚酯樹脂(Polyester)中添入三種不同大小粒徑之三氧化二鋁(15nm、1 μ m、35 μ m)，經由機械性質測量，添入之含量愈高其破壞韌性皆下降，利用掃描式電子顯微鏡進行破壞斷面分析

得知機械性質下降原因歸咎於顆粒和基材之界面間沒有存在附著力 (Debonding)。為使複合材料中顆粒和基材之間有附著力，利用有機官能化 (Organofunctional) 之方式增強二者之間之附著力(鍵結力)。結果顯示當三氧化二鋁(15nm)進行有機官能化，複合材料破壞韌性皆有大幅度之提升，甚至達到 100%之增益。 Virginia 等人[28]於乙烯脂樹脂添入奈米級碳化矽其粒徑大小為 30nm，機械性質彎曲模數隨添入顆粒含量提高而增加，但彎曲強度則取決於顆粒分散程度以及當加入矽烷偶合劑(Couple agent)其強度更是有明顯之增益。 Zhanhu 等人[29]於奈米級三氧化二鋁顆粒表面進行機官能化(Organofunctional)，再藉由傅利葉-紅外線光譜儀器(FT-IR)及熱重分析儀(TGA)證明三氧化二鋁顆粒表面和矽烷偶合劑有共價鍵結。表面處理之三氧化二鋁顆粒再添入於乙烯脂樹脂(Vinyl ester resin)製備奈米複合材料，藉由拉伸測試試驗，含表面處理三氧化二鋁顆粒 (1vol%、3vol%)奈米複合材料，其拉伸強度及拉伸應變皆有明顯增益之趨勢，機械性質之增益原因歸咎於顆粒與基材界面間有效之附著力。 Zunjarro 等人[30]研究利用二種不同方法進行鋁球顆粒表面改質，一為直接法(Direct Silane Addition)，二為水浴法(Reflux method)，經化學表面處理的鋁球再添入環氧樹脂製備奈米複合材料進行破壞韌性試驗，由測試結果中發現經由直接法下進行改質的鋁球，其微米尺寸鋁球經改質後其複合材料破壞韌性提高，但在奈米尺寸鋁球經由直接法改質後其複合材料破壞韌性未有提高，其原因歸咎於改質後

的奈米尺寸鋁球未能均勻分散於基材。而在奈米尺寸鋁球經由水浴法改質後其複合材料破壞韌性呈現增益效果。

1.2 研究目標

本文所採用為高分子環氧樹脂基材，為熱固型高分子材料，補強材則採用顆粒進行複合材料之機械性質研究。

本研究以環氧樹脂為基材，加入不同重量百分比二氧化矽顆粒於二種不同基材(延性基材及脆性基材)內，進行拉伸實驗、彎曲實驗及破壞韌性實驗之探討。另外也於部分實驗中，進行二氧化矽/三氧化二鋁同時加入基材內探討其機械性質。穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM) 觀察二氧化矽及三氧化二鋁顆粒於複合材料之分散性，最後以場發射電子顯微鏡(Field emission scanning electron microscope, FESEM)及原子力電子顯微(Atomic Force microscope, AFM)觀察破壞面，討論複合材料之微觀結構及破壞機制。

第二章 奈米複合材料之製作流程

2.1 奈米顆粒/環氧樹脂複合材料製作流程

奈米級顆粒/環氧樹脂中包含了5種基本原料。在主體系統部分的樹脂選用市售常見的雙酚A型環氧樹脂(Diglycidyl ether of bisphen A epoxy resin, DGEBA)由鴻連公司提供型號為C1532其環氧當量約為187，而補強材為奈米級顆粒二氧化矽(SiO_2)，選取其樹脂內已含40wt%二氧化矽的合成樹脂(Nanopox@ F400, 由Hanse Chemie, Germany所獲得)，此二氧化矽(SiO_2)經由化學方式(Sol-gel process)可均勻的分散在聚合物中，其二氧化矽(SiO_2)顆粒粒徑大小約為20nm，其環氧當量為295。而另一種補強材奈米級顆粒三氧化二鋁($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，近似球狀)，由萬源奈米科技(Genesis Nanotech Corporation)提供，粒徑大小分別為10~20nm及300nm，在機械性質其剛性高約為380GPa，可由文獻[33]得知。硬化劑的選用為Huntsman Corp.所生產JEFFAMINE D-230 polyoxypropylenediamine，其活性氫當量為60，其成型塊材為延性基材，另一硬化劑則選用允德實業股份有限公司(YUN TEH INDUSTRIAL CO., LTD.)所生產H-100 (Modify cycloaliphatic amine)，其活性氫當量為45，成型塊材為脆性基材，上述原料環氧樹脂及硬化劑經化學計量計算之後，依一定的比例混合在一定的溫度下給予加溫可完成環氧樹脂分子間之交聯反應。

基材是由樹脂及硬化劑經由化學計量的混合可獲得，由基材的不同補強材得以增加其更有利的機械性質及物理性質，本研究利用補強材二氧化矽(SiO_2)及三氧化二鋁($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)當添加物。以二氧化矽(SiO_2)添入二種不同基材中，分別所佔的重量比重為5wt%、10wt%、15wt%、20wt%及40wt%另外於部分實驗中，雙重顆粒(Hybrid)添入基材分別佔的重量為7wt% SiO_2 +3wt% Al_2O_3 及10 wt % SiO_2 +5 wt % Al_2O_3 進行研究。

2.1.1 二氧化矽奈米複合材料(延性基材)製備流程

二氧化矽在樹脂中已含40wt%要達其顆粒所佔之比例需和純樹脂進行混合稀釋。機械式攪拌器(詠欣公司所提供)在常溫下以每分鐘200轉的速度初步攪拌混合物達5分鐘，由於機械式攪拌器所引起的剪切力不足以使其二氧化矽在樹脂中達良好分散連帶使機械性質的增加有所限制。由鑑於此，指向式超音波震盪器在此扮演分散粒子的重要角色。指向式超音波震盪器是將其探頭置入混合溶液中，利用高功率的輸出裝置提供高頻之超音波震盪其原本聚集的二氧化矽使其有效的分散在樹脂中。而本研究使用的指向式超音波震盪器由Misonix公司所生產的Sonicator 3000以每秒90~120輸出功率產生高頻波震盪其欲稀釋之二氧化矽之樹脂達10分鐘(1分鐘震盪，1分鐘停止)。由於超音波震盪器的使用會產生高溫於混合溶液中，為避免高溫對樹脂系統造成化學性質上的改變，在混合溶液燒杯外圍置入冰水以達冷

卻效果。在機械式攪拌及超音波震盪後於混合溶液中已產生無數的微小氣泡，此現象容易造成基材成型的缺陷(應力集中現象)，使其機械性質減弱。於是除氣是使其整體效果提升的有效步驟，將分散好的混合溶液置入真空烤箱中以常溫除氣10分鐘，在除氣之後以化學計量的方式得出硬化劑(D-230)之量於電子磅秤上置入於混合溶液中，以機械式攪拌於常溫下10分鐘。由於攪拌會有大量的微小氣泡產生在置入模具之前需加以除氣，而除氣的步驟是在室溫下除氣30分鐘，進而在高溫60°C除氣達1小時，以完善的除去微小氣泡。除氣完成的基材混合溶液即可注入模具成型，模具置入高溫烤箱中以標準硬化過程進行硬化，其溫度為100°C持溫3小時，125°C持溫3小時使其二氧化矽/環氧樹脂奈米複合材料成型。其硬化溫度控制流程繪於圖2-1。成型平板塊材可由大型鑽石切割機裁成所需之試片以供測試用。

2.1.2 二氧化矽/三氧化二鋁奈米複合材料(延性基材)製備流程

二氧化矽在樹脂中已含40wt%要達其顆粒所佔之比例需與純脂進行混合稀釋且進行機械式攪拌在常溫下以每分鐘200轉的速度初步攪拌混合物達5分鐘，為使稀釋的二氧化矽能均勻分散樹脂中，使用Sonicator 3000以每秒90~120輸出功率產生高頻波震盪其欲稀釋之二氧化矽之樹脂達10分鐘(1分鐘震盪，1分鐘停止)。欲製備含三氧化二鋁於二氧化矽/環氧樹脂奈米複合材料中，在10分鐘的超音波震盪分散後，將其三氧化二鋁置入其混合溶

液中並且進行機械式攪拌以每分鐘500轉的速度攪拌10分鐘使三氧化二鋁充分的和混合溶液混合，由於三氧化二鋁單以機械式攪拌是不足以分散於混合溶液中，於是必需藉以超音波震盪加以分散其顆粒，使用Sonicator 3000每秒90~120輸出功率產生高頻波震盪其混合溶液達30分鐘(1分鐘震盪，1分鐘停止)。在使用超音波震盪時其燒杯周圍附有冰水達其冷卻效果。在機械式攪拌及超音波震盪後於混合溶液中已產生無數的微小氣泡，此現象容易造成基材成型的缺陷(應力集中現象)，使其機械性質減弱。於是除氣是使其整體效果提升的有效步驟，將分散好的混合溶液置入真空烤箱中以常溫除氣10分鐘，在除氣之後以化學計量的方式得出硬化劑(D-230)之量於電子磅秤上置入於混合溶液中，以機械式攪拌於常溫下10分鐘。由於機械式攪拌及超音波震盪均產生微小氣泡，在注模之前需在室溫下除氣30分鐘，進而於高溫60°C除氣達1小時，以達完善的除去微小氣泡。除氣完成的基材混合溶液即可注入模具成型，模具置入高溫烤箱中以標準硬化過程進行硬化，其溫度為100°C持溫1小時，125°C持溫3小時使其二氧化矽/三氧化二鋁/環氧樹脂奈米複合材料成型。其硬化溫度控制流程如同圖2-1。成型平板塊材可由大型鑽石切割機裁成所需之試片以供測試用。

2.1.3 二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)製備流程

二氧化矽在樹脂中已含 40 wt%要達其顆粒所佔之比例需和純樹脂進

行混合稀釋。機械式攪拌器(詠欣公司所提供)在常溫下以每分鐘200轉的速度初步攪拌混合物達5分鐘，由於機械式攪拌器所引起的剪切力不足以使其二氧化矽在樹脂中達良好分散連帶使機械性質的增加有所局限。由鑑於此，指向式超音波震盪器在此扮演分散粒子的重要角色。指向式超音波震盪器是將其探頭置入混合溶液中，利用高功率的輸出裝置提供高頻之超音波震盪其原本聚集的二氧化矽使其有效的分散在樹脂中。而本研究使用的指向式超音波震盪器由Misonix公司所生產的Sonicator 3000以每秒90~120輸出功率產生高頻波震盪其欲稀釋之二氧化矽之樹脂達10分鐘(1分鐘震盪，1分鐘停止)。由於超音波震盪器的使用會產生高溫於混合溶液中，為避免高溫對樹脂系統造成化學性質上的改變，在混合溶液燒杯外圍置入冰水以達冷卻效果。在機械式攪拌及超音波震盪後於混合溶液中已產生無數的微小氣泡，此現象容易造成基材成型的缺陷(應力集中現象)，使其機械性質減弱。於是除氣是使其整體效果提升的有效步驟，將分散好的混合溶液置入真空烤箱中以常溫除氣20分鐘，在除氣之後以化學計量的方式得出硬化劑(H-100)之量於電子磅秤上置入於混合溶液中，以機械式攪拌於常溫下5分鐘。由於攪拌會有大量的微小氣泡產生在置入模具之前需加以除氣，而除氣的步驟是在室溫下除氣30分鐘，除氣完成的基材混合溶液即可注入模具成型，模具置入高溫烤箱中以標準硬化過程進行硬化，此硬化流程則參照文獻[15]，其硬化溫度為45°C持溫4小時、65°C持溫30分鐘、85°C持溫30

分鐘及105°C持溫1小時，使其二氧化矽/奈米複合材料成型，其硬化溫度控制流程如同圖2-2。成型平板塊材可由大型鑽石切割機裁成所需之試片以供測試用。

2.1.4 二氧化矽/三氧化二鋁奈米複合材料(脆性基材)製備流程

二氧化矽在樹脂中已含40wt%要達其顆粒所佔之比例需和純脂進行混合稀釋且進行機械式攪拌在常溫下以每分鐘200轉的速度初步攪拌混合物達5分鐘，為使稀釋的二氧化矽能均勻分散樹脂中，使用Sonicator 3000以每秒90~120輸出功率產生高頻波震盪其欲稀釋之二氧化矽之樹脂達10分鐘(1分鐘震盪，1分鐘停止)。欲備製含三氧化二鋁於二氧化矽/環氧樹脂奈米複合材料中，在10分鐘的超音波震盪分散後，將其三氧化二鋁置入其混合溶液中並且進行機械式攪拌以每分鐘500轉的速度攪拌10分鐘使三氧化二鋁充分的和混合溶液混合，由於三氧化二鋁單以機械式攪拌是不足以分散於混合溶液中，於是必需藉以超音波震盪加以分散其顆粒，使用Sonicator 3000每秒90~120輸出功率產生高頻波震盪其混合溶液達30分鐘(1分鐘震盪，1分鐘停止)。在使用超音波震盪時其燒杯周圍附有冰水達其冷卻效果。在機械式攪拌及超音波震盪後於混合溶液中已產生無數的微小氣泡，此現象容易造成基材成型的缺陷(應力集中現象)，使其機械性質減弱。於是除氣是使其整體效果提升的有效步驟，將分散好的混合溶液置入真空烤箱中以常溫除

氣20分鐘，在除氣之後以化學計量的方式得出硬化劑(H-100)之量於電子磅秤上置入於混合溶液中，以機械式攪拌於常溫下5分鐘。由於機械式攪拌及超音波震盪均產生微小氣泡，在注模之前需在室溫下除氣30分鐘，以達完善的除去微小氣泡。除氣完成的基材混合溶液即可注入模具成型，模具置入高溫烤箱中以標準硬化過程進行硬化，此硬化流程則參照文獻[15]，其硬化溫度為45°C持溫4小時、65°C持溫30分鐘、85°C持溫30分鐘及105°C持溫1小時，使其二氧化矽/三氧化二鋁奈米複合材料成型。其硬化溫度控制流程如同圖2-2。成型平板塊材可由大型鑽石切割機裁成所需之試片以供測試用。



2.1.5 拉伸測試延性基材與脆性基材比較

為確定所製備奈米複合材料之基材屬延性基材或脆性基材，可藉由拉伸試片後之破壞斷裂試片是否有頸縮(Necking)現象產生，圖2-3是經由拉伸試驗機MTS，測得二種不同環氧樹脂基材之斷裂面圖，可從圖2-3發現其脆性基材在試片正中央區斷裂面有很明顯變形之頸縮現象相較於脆性基材，而脆性基材斷面其正中央區之斷裂點附近未有太大之變形，此現象證明製備延性基材與脆性基材足以進行二種不同基材奈米複合材料之機械性質探討，詳細二種不同環氧樹脂基材機械性質數據於第三章探討。

2.2 穿透式電子顯微鏡(TEM)分析

為進一步了解奈米複合材料微觀構造，試片需經由鑽石切割刀 (Reichert-Jung Ultracut E microtome)切成約奈米大小約70nm之薄片放入穿透式電子顯微鏡(JEOL 200CX)內對其試片進行顯影分析，此儀器需經由120KV的加速電壓來啟動電子顯微觀測行為。在二氧化矽/環氧樹脂(延性基材)奈米複合材料中，分別針對不同含量之二氧化矽進行顆粒分散性質探討。顯像之照片分別是以5萬倍及10萬倍放大後所觀測的結果。圖2-4至圖2-8為比重含量不同的二氧化矽於延性基材之分散情況，圖2-9至圖2-10為比重含量不同的二氧化矽/三氧化二鋁奈米複合材料於延性基材之分散情況。由圖2-4至圖2-8觀測結果得知二氧化矽含量比重從5wt%增加至40wt%其二氧化矽在基材分散程度十分均勻，且從10萬放大倍率之顯像圖明確得知二氧化矽粒徑約20nm至50nm左右，確為奈米複合材料。在二氧化矽/三氧化二鋁環氧樹脂(延性基材)奈米複合材料由圖2-9及圖2-10針對其微米級三氧化二鋁(300nm)進行分散性討論，由圖得知三氧化二鋁之含量比重由3wt%增加至5wt%，其分散程度並不因粒徑為微米級而下降，而仍有良好之分散情況此現象亦足以證明其雙重顆粒之奈米複合材料製備流程是成功。

二氧化矽/環氧樹脂(脆性基材)奈米複合材料之分散性由圖2-11及圖2-12得知添加高比重之二氧化矽20wt%及40wt%亦有良好之分散性，圖2-13及圖2-14為二氧化矽/三氧化二鋁環氧樹脂(脆性基材)奈米複合材料之分散

情況，進行三氧化二鋁(10~20nm)之分散性質探討。圖2-13是由1萬放大倍率進行顯像觀測可以發現含量3wt%奈米級之三氧化二鋁在分散性上在整體(Global view)屬分散性良好情況。但仔細經由圖2-14於高倍率而在5萬及10萬放大倍率下進行顯像觀測得知其奈米級三氧化二鋁本身由於顆粒及顆粒間分子作用力相互吸下，其分散之儀器無法有效將其顆粒完全打散，由顯影圖可得知其奈米級三氧化二鋁群聚現象約70~100nm左右。



第三章 奈米複合材料之機械性質

此章節針對延性基材及脆性基材奈米複合材料進行三種方式之機械性質測試。

3.1 拉伸實驗

奈米顆粒對於影響環氧樹脂之機械性質，在本章節中先進不同含量之二氧化矽/環氧樹脂奈米複合材料及二氧化矽/三氧化二鋁/環氧樹脂奈米複合材料之拉伸實驗，可以得到軸向的拉伸強度。之後也可利用應變規測得其材料模數，並進行探討。



拉伸試片材料(啞鈴型)之規格大小如圖3-1所視，皆從模具當中小心取下。其試片總長175mm，厚度約4mm左右，夾頭間距為115mm，有效測試長度為70mm。試片測試皆以萬能拉伸試驗機(MTS 810 system)以每秒 10^{-4} 的應變量利用位移控制於軸向方向。MTS Basic Test Ware 軟體將以一秒一點記錄每秒的測試拉力及軸向位移量，經由Excel軟體整理資料可得試片之拉力及位移量之相關圖。若要得知材料試片彈性模數(Modulus)，可經由應變規進行精準測量。本研究是使用VISHAY公司所生產之應變規，其型號為EA-13-240LZ-120/E單軸式應變規，電阻值為 $120\Omega \pm 0.3\%$ ，放大因子為 $2.1 \pm 0.5\%$ ，其精準應變範圍為5%。而使用之黏著劑亦為VISHAY公司所生產之

M-Bond 2000，使用應變規需先進行試片之表面研磨，使之試片處於平坦狀態以避免凹凸不平，應變規之黏貼方式是在應變規背面先塗上催化劑，等待一分鐘使其催化劑乾燥後便塗上黏著劑且以姆指平推壓住應變規並使試片轉90度角達二分鐘，以達完整應變規黏著於待測試片上。試片之正反二側同一部位貼上應變規，利用焊接槍焊接電線，待測試片完成前處理後可進行拉伸測試。將其焊接電線接於惠斯同電橋上，而電橋連接至信號放大器(VISHAY 2210B)上，一方面輸入電壓3伏特進入惠斯同電橋，另一方面接收輸出電壓，試片所讀出之拉力值可由MTS拉伸機之伺服器所提供，其輸出之訊號可由收集阜集結後進入電腦，電腦內計算軟體LabView可立刻將訊號顯示於電腦螢幕上，可從螢幕上之相關圖形得知試片拉伸過程，實驗之測試資料會自動記錄於檔案中，以利Excel軟體處理，材料之強度及模數(Modulus)都可得知。

為進一步確定基材樹脂屬延性(Ductile matrix)與脆性(Brittle matrix)，進行延性基材樹脂系統(硬化劑為D230)與脆性基材樹脂系統(硬化劑為H100)拉伸測試，延性基材所使用應變規為VISHAY公司所生產之應變規，其型號為EP-08-125AD-120之單軸式應變規，電阻值為 $120\Omega \pm 0.15\%$ ，放大因子為 $2.06 \pm 0.5\%$ 此應變規精準應變範圍為15%，由圖3-2得知延性基材系統(硬化劑為D230)之破壞應變值(Break strain)約是脆性基材系統之三倍，拉伸過程中試片中央區頸縮現象可明顯發現如圖2-3，藉此現象確定其脆性基材與延性

基材。

3.1.1 奈米複合材料(延性基材)拉伸實驗

各種不同含量二氧化矽奈米複合材料(延性基材)之拉伸應力對應變曲線圖可由圖3-3得知，拉伸試片每組含量至少三個以上測試結果，整體二氧化矽奈米複合材料(延性基材)數據列於表3-1，其圖3-4為平均拉伸模數(Modulus)相對於不同二氧化矽含量的柱狀圖，圖3-5為平均拉伸強度值相對於不同二氧化矽含量的柱狀圖。由拉伸之應力對應變曲線圖3-3得知當添入之二氧化矽的複合材料所呈現出來的機械性質其強度及模數(Modulus)高於未添入的基材，而拉伸模數(Modulus)根據添入之含量似乎有呈現線性成長趨勢，以環氧樹脂機械性質為基準，5wt%、10wt%、15wt%、20wt%、40wt%之二氧化矽奈米複合材料對於拉伸模數分別提升6.04%、9.73%、15.43%、18.45%、41.27%，其拉伸強度之增益分別提高0.48%、1.87%、1.65%、6.52%、12.51%，二氧化矽奈米複合材料(延性基材)之拉伸實驗增益量詳述於表3-2，機械性質之增益可由各種不同二氧化矽含量之TEM顯影圖佐證，由於分散均勻性佳，二氧化矽顆粒表面和基材接觸面積大能夠充分的發揮奈米顆粒之效應，進而增加與基材界面附著力，使其機械性質能夠提高。

另外本實驗亦針對二種不同顆粒(二氧化矽及三氧化二鋁，其三氧化二鋁平均粒徑為300nm)添入於環氧樹脂中進行機械性質討，即7wt %

SiO₂+3wt% Al₂O₃ 和 10wt % SiO₂+5wt% Al₂O₃ 奈米複合材料整體拉伸數據列於表3-3，圖3-6為其與同比重含量二氧化矽之拉伸應力對應變曲線圖，拉伸試片每組含量至少三個以上測試結果，圖3-7為其與同比重含量二氧化矽之平均拉伸模數(Modulus)柱狀圖，圖3-8為其與同比重含量二氧化矽之平均拉伸強度柱狀圖，由圖3-6至3-8得知其雙重顆粒奈米複合材料在拉伸之機械性質未有明顯之增益，其原因將於場發射電子顯微鏡3.3.3節中討論。

3.1.2 奈米複合材料(脆性基材)拉伸實驗

各種不同含量二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)之拉伸應力對應變曲線圖可由圖3-9得知，拉伸試片每組含量至少三個以上測試結果，整體二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)數據列於表3-4，其圖3-10為平均拉伸模數(Modulus)相對於不同二氧化矽含量的柱狀圖，圖3-11為平均拉伸強度值相對於不同二氧化矽含量的柱狀圖。由拉伸模數(Modulus)根據添入之含量有呈現線性成長之趨勢，以環氧樹脂機械性質為基準，5wt%、10wt%、15wt%、20wt%、40wt%之二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)對於拉伸模數(Modulus)分別提升6.33%、12.34%、15.82%、20.25%、41.46%，但在拉伸強度方面卻呈現逐漸下滑趨勢尤其是在含量達40 wt%之二氧化矽奈米複合材料，其拉伸強度由從80.72MPa下降至48.12MPa其原因歸咎於試片之缺陷，二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)之拉伸增益量詳述於表3-5。含量達40wt%之二氧

化矽奈米複合材料之機械性質下降可能的原因，可由圖3-12之TEM顯像圖可以發現其空孔的樣貌缺陷(箭頭指的方向)，即可能是在製備二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)試片除氣不完整所造成(由於製備過程中其黏度伴隨二氧化矽含量提高而上升試片微小氣穴無法完全有效除之)，試片缺陷率高造成應力集中導致整體複合材料抗拉強度下降，相較於含量40wt%二氧化矽奈米複合材料(延性基材)由TEM顯像圖觀測得知未有缺陷存在。

3.1.3 實驗值與理論值(Mori-Tanaka model)之探討

本節引述文獻[5]所推導之Mori-Tanaka模型計算複合材料彈性系數。Mori-Tanaka模型主要是根據Eshelby's等值內含物理論及平均應力觀念，假設其內含物為橢球形進行彈性系數之推導，其理論值可和實驗值做嵌合曲線。文獻[5]提出將Mori-Tanaka模型改考慮內含物為球形狀添入基材，進而推導出彈性系數之理論值。Mori-Tanaka模型考慮基材及球形內含物的體積比分別為 V_m 及 V_f ，其複合材料之平均應力($\bar{\sigma}$)、平均應變($\bar{\varepsilon}$)及有效勁度矩陣(C^*)：

$$\bar{\varepsilon} = V_m \bar{\varepsilon}^m + V_f \bar{\varepsilon}^f \quad (1)$$

$$\bar{\sigma} = V_m \bar{\sigma}^m + V_f \bar{\sigma}^f \quad (2)$$

$$\bar{\sigma} = C^* \bar{\varepsilon} \quad (3)$$

其中：

$$C^* = (\nu_f C^m + \nu_m C^f A^{\text{Eshelby}})(\nu_f I + \nu_m A^{\text{Eshelby}})^{-1} \quad (4)$$

$$A^{\text{Eshelby}} = [I + E_{\text{Esh}} S^m (C^f - C^m)]^{-1} \quad (5)$$

$$E_{\text{Esh}} = E_{ijkl} \quad (6)$$

$$E_{1111} = E_{2222} = E_{3333} = \frac{7 - 5\nu_m}{15(1 - \nu_m)} \quad (7)$$

$$E_{1122} = E_{2233} = E_{3311} = E_{1133} = E_{3322} = E_{2211} = \frac{5\nu_m - 1}{15\nu_m - 1} \quad (8)$$

$$E_{1212} = E_{2323} = E_{3131} = \frac{4 - 5\nu_m}{15(1 - \nu_m)} \quad (9)$$

C^m : 基材之勁度矩陣

C^f : 球形內含物之勁度矩陣

E_{Esh} : 球形內含物之Eshelby's張量

I: 單位矩陣

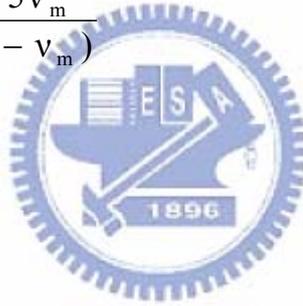
ν_f : 球形內含物之蒲松比

ν_m : 基材之蒲松比

$\bar{\varepsilon}^m$: 基材之平均應變

$\bar{\varepsilon}^f$: 內含物之平均應變

$\bar{\sigma}^m$: 基材之平均應力



$\bar{\sigma}^f$:內含物之平均應力

藉由上述相關式，可以得到當球形內含物添入基材，其整體複合材料之有效勁度可求得。本實驗相關之二種不同基材測試值及內含物球形二氧化矽顆粒相關物理性質如表3-6所示。二氧化矽顆粒彈性系數為70GPa、密度為1.8g/cm³可由文獻[25]得知，二氧化矽浦松比為0.2可由文獻[34]得知。本研究以Mori-Tanaka模型嵌合實驗值，找出二氧化矽奈米複合材料最佳之嵌合曲線。表3-7為二氧化矽奈米複合材料(延性基材)之不同二氧化矽含量所嵌合之理論值，表3-8為二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)之不同二氧化矽含量所嵌合之理論值，圖3-13及3-14分別為二氧化矽奈米複合材料(延性基材)對理論值之嵌合曲線及二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)對理論值嵌合曲線圖。由上述嵌合曲線得知在二種不同基材情況下以Mori-Tanaka模型對照實驗值彈性系數其準確性是符合的，尤其是在二氧化矽含量5wt%和10wt%相當精確。

3.2 彎曲實驗

試片的測試不單只是在軸向方向的拉伸和壓縮行為，還有在平面外的彎曲行為，上一節以拉伸實驗得二氧化矽/環氧樹脂複合材料及二氧化矽/三氧化二鋁/環氧樹脂之機械性質行為，此節將以彎曲實驗之機械性質行為進行探討。

彎曲測試中常見的為三點彎曲式(3 point bending)及四點彎曲式(4 point bending)，而本研究採取三點彎曲(3 point bending)測試進行整體實驗流程。在三點彎曲測試則依照美國材料測試準則ASTM在96年發布之D790之文獻[31]。複合材料平板試片皆由模具當中取下，依所需試片大小利用鑽石切割機裁剪。參考ASTM規範將平板裁剪為厚度5mm、寬13mm及長100mm之試片，機具墩距為80mm，在左右各40mm的中線位置施予均佈力，整體彎曲實驗試片規格見於圖3-15。彎曲測試本實驗採取弘達公司所生產之HT-2102電腦伺服控制材料試驗機，所使用的荷重元(Load cell)為200公斤，上壓頭以每分鐘1mm的移動方式於中線位置持續壓，所測得試片承受力與位移，由電腦控制器以1秒1點之記錄數值。數據經由Excel處理可得彎曲實驗相關圖形表以供參考，實驗儀器架設概觀圖見於圖3-16。

在三點彎曲式實驗當中，其彎曲應力(由外力負載所求得，所得的受力值為試片底部中線所承受的彎曲應力)、彎曲應變及彎曲模數可由ASTM D790之相關計算方法如下：

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2} \quad \left(\sigma_f = \frac{My}{I} = \frac{(1/4PL)(1/2d)}{1/12bd^3} = \frac{3PL}{2bd^2} \right) \quad (10)$$

$$\varepsilon_f = \frac{6DL}{L^2} \quad (11)$$

$$E = \frac{mL^3}{4bd^3} \quad (12)$$

在式子當中， P 為壓頭施予壓力， L 為墩距兩端之間距離， b 為試片之寬度， d 為試片之厚度， M 為試片中間斷面處所承受彎矩的大小， I 為矩形斷面慣性矩， y 為距離中性軸距離， D 為試片中心位置撓度， m 為應力與應變之初始斜率。在整體實驗中，經由上三式運算之後，公式所得到的應力值、應變值及彎曲模數即試片之機械性質。

3.2.1 奈米複合材料(延性基材)彎曲實驗

不同含量之顆粒奈米複合材料其彎曲實驗趨勢與拉伸測試趨勢結果是否有異曲同工之處是我們要討論的。各種不同含量二氧化矽奈米複合材料(延性基材)之彎曲應力對應變曲線圖可由圖3-17得知，彎曲試片每組含量至少三個以上測試結果，整體二氧化矽奈米複合材料(延性基材)彎曲測試數據列於表3-9，其圖3-18為平均彎曲模數(Modulus)值相對於不同二氧化矽含量的柱狀圖，圖3-19為平均彎曲強度值相對於不同二氧化矽含量的柱狀圖。由圖3-17可發現其二氧化矽增加比重含量其彎曲測試之機械性質之剛性及強度愈是明顯，尤其二氧化矽含量高於10wt%以上機械性質表現更是明顯，以環氧樹脂機械性質為基準，5wt%、10wt%、15wt%、20wt%、40wt%之二氧化矽奈米複合材料(延性基材)其彎曲模數(Modulus)分別提升0.33%、8.05%、15.77%、21.81%、46.64%，彎曲強度分別提升 -0.09%、2.75%、2.4%、8.3%、16.38%，二氧化矽奈米複合材料(延性基材)之彎曲實驗增益量詳述於

表3-10。

彎曲實驗也進行二種不同顆粒(二氧化矽及三氧化二鋁，其三氧化二鋁平均粒徑為300nm)添入於環氧樹脂中進行機械性質探討，即7wt% SiO₂+3wt% Al₂O₃和10wt % SiO₂+5wt% Al₂O₃奈米複合材料(延性基材)整體彎曲數據列於表3-11，圖3-20為雙重顆粒奈米複合材料與同比重含量二氧化矽之彎曲應力對應變曲線圖，圖3-21為雙重顆粒奈米複合材料與同比重含量二氧化矽之平均彎曲模數(Modulus)柱狀圖，圖3-22為雙重顆粒奈米複合材料與同比重含量二氧化矽之平均彎曲強度柱狀圖，由圖3-20可發現其二種不同顆粒之奈米複合材料(延性基材)其彎曲強度有些許提高，以環氧樹脂機械性質為基準，7wt % SiO₂+3wt% Al₂O₃和10wt % SiO₂+5wt% Al₂O₃相較於同含量之二氧化矽之奈米複合材料分別提高6.3%及4.82%。

3.2.2 奈米複合材料(脆性基材)彎曲實驗

各種不同含量二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)之彎曲應力對應變曲線圖可由圖3-23得知，彎曲試片每組含量至少三個以上測試結果，整體二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)彎曲實驗數據列於表3-12，其圖3-24為平均彎曲模數(Modulus)值相對於不同二氧化矽含量的柱狀圖，圖3-25為平均彎曲強度值相對於不同二氧化矽含量的柱狀圖。由圖3-23可發現其二氧化矽增加比重含量其彎曲實驗之機械性質之剛性愈是明顯，尤其二氧化矽含量高於

10wt%以上其機械性質的表現更是明顯，以環氧樹脂機械性質為基準，5wt%、10wt%、15wt%、20wt%、40wt%之二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)其彎曲模數(Modulus)分別提升7.56%、12.51%、19.74%、27.96%、48.03%，彎曲強度分別提升1.13%、3.51%、8.63%、12.74%、19.09%，二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)之彎曲測試增益量詳述於表3-13。於二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)之彎曲測試較不易受缺陷影響，其原因主要為彎曲測試在試片中心處受較大負載，只要大缺陷避開此處，對於缺陷影響複合材料強度的效應較不明顯，相較於拉伸測試由於負載佈於測試試片有效長度(gage length)，大缺陷易受到負載對於複合材料的拉伸強度影響較大。

於奈米複合材料(脆性基材)彎曲測試亦進行二種不同奈米顆粒添入於環氧樹脂中進行機械性質探討，其選用為粒徑分別為10~20nm及300nm大小之三氧化二鋁，其添加之比重均為7wt%SiO₂+3wt% Al₂O₃。圖3-26為雙重顆粒奈米複合材料與同比重含量二氧化矽之彎曲應力對應變曲線圖，彎曲試片每組含量至少三個以上測試結果，表3-14及3-15分別為其二種不同顆粒大小之完整彎曲測試試片之測試表，圖3-27為雙重顆粒奈米複合材料與同比重含量二氧化矽之平均彎曲模數(Modulus)柱狀圖，圖3-28為雙重顆粒奈米複合材料與同比重含量二氧化矽之平均彎曲強度柱狀圖。由圖3-26至3-28可發現其機械性質增益是有些許上升但幅度不大，其彎曲模數(Modulus)與同二氧化矽10wt%含量相近，而在彎曲強度方面與同二氧化矽10wt%含量相較之

下，強度之增益有小幅度的上升，以環氧樹脂機械性質為基準，7wt%SiO₂+3wt%Al₂O₃(10~20nm)、7wt%SiO₂+3wt%Al₂O₃(300nm)分別提升5.63%及4.87%。

3.3 破壞韌性實驗

為了解奈米級顆粒添入環氧樹脂當中對於材料之脆性是否能加以改善，在此測試當中根據美國材料測試準則ASTM在96年發布之D5045[32]，由第一模式破壞韌性(Mode I fracture toughness K_{IC})實驗可得其材料之機械性質。而測試方法為使用Single-edge-notch-bending (SENB)試片，利用三點彎曲式之實驗架構，而所使用實驗儀器亦為弘達公司所生產HT-2102電腦伺服控制材料試驗機，所使用的荷重元(Load Cell)為20公斤，壓頭以每分鐘0.05mm的移動方式於試片裂縫位置持續施壓，所測得之承受力與位移，由電腦控制器以1秒1點之記錄數值。數據經由Excel處理可得其實驗相關圖形表以供參考。

SENB試片之規格如圖所示，而裂縫(Crack)則先由鉅齒狀刀片先在其試片中心邊寬鉅出所要的裂縫，再經由剃刀(Feather-cut,Stainless blades)利用鐵槌輕輕敲擊試片，使其完整長出裂縫，其試片規格大小需滿足材料測試準則，如下二式不等式:

$$0.45 < a/W < 0.55 \quad (13)$$

$$B, a, (W - a) > 2.5(K_{IC}/\sigma_y)^2 \quad (14)$$

在上式中， a 為裂縫長度， W 為試片之寬度， B 為試片之厚度， K_{IC} 為破壞韌性強度， σ_y 為拉伸之降服強度。

由三點彎曲測式其SENB之試片其破壞韌性(K_{IC})可根據文獻[32]之相關式得知，如下式所示：

$$K_{IC} = \frac{P_l}{B\sqrt{W}} f(x) \quad (15)$$

$$f(x) = 6x^{0.5} \frac{[1.99 - x(1 - x)(2.15 - 3.93x + 2.7x^2)]}{(1 + 2x)(1 - x)^{3/2}} \quad (16)$$

其中 P_l 為苛載負重對位移圖形中之苛載負重最大值， x 為試片裂縫長度和試片寬度之比值。本研究奈米複合材料延性基材及脆性基材破壞韌性之實驗之試片厚度分別為6mm及5mm，由此得知其試片之尺寸大小，整體破壞韌性測試試片規格分別見於圖3-29及3-30，實驗儀器架設概觀見圖3-31。

3.3.1 奈米複合材料(延性基材)破壞韌性實驗

各種不同含量二氧化矽奈米顆粒複合材料(延性基材)破壞韌性實驗由三點式彎曲方式測試，每組試片至少三個以上之測試，整體二氧化矽奈米複合材料(延性基材)破壞韌性實驗數據列於表3-16，圖3-32為不同二氧化矽含量奈米複合材料(延性基材)破壞韌性測試負載荷重對位移曲線圖，圖3-33

為平均破壞韌性相對於不同二氧化矽含量比重的柱狀圖。以環氧樹脂機械性質為基準，5wt%、10wt%、15wt%、20wt%、40wt%之二氧化矽奈米複合材料(延性基材)發現其破壞韌性(Fracture toughness, K_{IC})分別提升5.2%、10.4%、12.72%、13.87%、15.03%，二氧化矽奈米複合材料(延性基材)之破壞韌性增益詳述於表3-17，破壞韌性機制於3.3.3節由場發射電子顯微鏡(FESEM)進行佐證。

3.3.2 奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性實驗

各種不同含量二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)之破壞韌性測試由三點式彎曲方式測試，每組試片至少三個以上之測試，整體二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性實驗數據列於表3-18，圖3-34為不同二氧化矽含量奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性測試負載荷重對位移曲線圖，圖3-35為平均破壞韌性相對於不同二氧化矽含量比重的柱狀圖。以環氧樹脂機械性質為基準，5wt%、10wt%、15wt%、20wt%、40wt%之二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)發現其破壞韌性(Fracture toughness, K_{IC})分別提升21.92%、43.84%、54.79%、63.01%、80.82%，二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)之破壞韌性增益量詳述於表3-19，破壞韌性增益相當之高。其破壞韌性有如此大之增益，將於3.3.3節藉由場發射電子顯微鏡(FESEM)證明二氧化矽顆粒對破壞韌性之影響。

奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性實驗亦進行二種不同顆粒粒徑大小添入於環氧樹脂中進行機械性質探討，選用粒徑分別為10~20nm及300nm大小之三氧化二鋁，其添加之比重均為7wt%SiO₂+3wt%Al₂O₃。每組試片至少三個以上之測試，整體雙重顆粒奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性測試數據分別列於表3-20及表3-21，圖3-36為雙重顆粒奈米複合材料與同比重含量二氧化矽奈米複合材料之平均破壞韌性柱狀圖。由圖3-36得知其破壞韌性未因三氧化二鋁之效應有所增加，反之下降，原因可藉由電子顯微鏡TEM觀測得知顆粒大小10~20nm三氧化二鋁在分散性不如二氧化矽，於是破壞韌性之增益無法有效提升。



3.3.3 場發射電子顯微鏡(FESEM)分析

藉由場發射電子顯微鏡(Field emission scanning electron microscope, FESEM)型號為JEOL JSM-6330F EM，觀測破壞韌性測試後之破壞面，探討顆粒在樹脂基材界面間附著力且討論奈米複合材料斷裂面的破壞機制。在試片前處理部分，先將待觀測物經由精密鑽石切割機(ISOMET 1000)切出所需適當大小之破壞面之試片。由於本研究之試片皆屬不導電性，於是在破壞試片之表面先經由濺鍍器以40mA電流濺鍍金箔200秒，使其試片表面具有其良好之導電性，接著放入真空閥內使其真空狀態壓力抽至 9.65×10^{-5} MPa後以加速電壓分別為15KV及10KV進行奈米複合材料破壞面之觀測。

3.3.3.1 探討顆粒與基材界面間附著力

在拉伸實驗後破壞面藉由場發射電子顯微鏡進行顯像觀測，圖3-37為二氧化矽含量5wt%於奈米複合材料(延性基材)之拉伸斷面圖，可以清楚可到二氧化矽和樹脂基材界面間附著力良好，於是對於整體機械性質能有效提高。而在圖3-38為二種不同顆粒大小的三氧化二鋁，其含量為7wt% SiO_2 +3wt% Al_2O_3 奈米複合材料(延性基材)之拉伸斷面圖，可以觀測得知其顆粒大小300奈米之三氧化二鋁與基材之間未有附著力，於是試片內有空隙導致應力集中導致奈米複合材料之機械性質下降，此結果對於本研究之雙重顆粒奈米複合材料之機械性質強度的表現像是拉伸強度及彎曲強度之增益有所影響。



3.3.3.2 二氧化矽奈米複合材料巨觀破壞面

在本研究當中利用場發射電子顯微鏡(FESEM)觀察二氧化矽奈米顆粒在環氧樹脂中增韌機制。本研究中先針對二種不同延性基材及脆性基材進行巨觀破壞面觀測，圖3-39為延性基材之破壞面(破壞韌性值為1.73 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)，可清楚觀測到裂紋初始位置(Crack tip initiation)附近在裂紋生長路徑途中有像河流紋路(River-like line)的形貌。至於圖3-40(a)為另一脆性基材破壞面(破壞韌性值為0.73 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)之同倍率顯影圖，可發現其裂紋初始

位置，幾乎沒有呈現河流紋路裂紋形貌，而是呈現較光滑平坦之形貌，此觀測結果和文獻[35-37]等人研究指出基材(環氧樹脂)破壞表面所觀測的河流紋路裂紋形貌為脆性破壞表面(具有較低的破壞韌性值)是不一樣之處。而導致破壞表面河流紋路裂紋形貌形成的原因，可以根據文獻[13、14、25]等人研究指出河流紋路形成是由於裂紋初始位置基材結構產生局部的塑性變形(Shear plastic deformation)。

圖3-41、3-42及3-43分別為10wt%、20wt%及40wt%二氧化矽奈米複合材料(延性基材)破壞韌性之巨觀破壞面，從圖上之裂紋初始位置觀測其裂紋河流紋路明顯的比圖3-39之延性基材更加密集更粗糙，表示二氧化矽作用下其複合材料局部區域之塑性變形能力增加有效提供足夠破壞能量，導致二氧化矽複合材料破壞韌性比延性基材提高，如同文獻[13、14、20]等人所提及，由圖上亦可得知二氧化矽含量10wt%、20wt%及40wt%複合材料其裂紋初始位置裂紋紋路密集性有些許增加但差異不大，由此對照其破壞韌性測試值上是可以符合的 K_{IC} 值為1.9~1.99 MPa·m^{1/2}之間。另外於圖3-44及3-45分別為10wt%及40wt%二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性之巨觀破壞面，其破壞形貌亦可發現其裂紋初始位置之河流紋路形貌比其同倍率圖3-38(b)之脆性基材更加明顯，且由紋路之密集性從圖上可看出隨著二氧化矽含量增加而增加，其破壞韌性測試值相對脆性基材分別提高63.01%及80.82%。

3.3.3.3 二氧化矽奈米複合材料微觀破壞面

在本研究當中二氧化矽奈米複合材料分別針對二種不同基材使用高倍率進行觀測破壞表面。於高倍率下觀測(放大倍率為一萬及二萬倍)裂紋初始位置(Crack tip initiation)，圖3-46為延性基材，圖3-47、3-48、3-49為分別為10wt%、20wt%及40wt%二氧化矽奈米複合材料(延性基材)破壞韌性試片之微觀破壞面，由圖上可以觀測到延性基材相當平坦，而在二氧化矽奈米複合材料破壞面上相較於延性基材粗糙(Rough)，於SEM上可以觀測到二氧化矽奈米複合材料破壞面上有微小孔洞(Cavitations)及空穴(Void)等現象(箭頭所指)，此原因可能由於外力作用下過程中伴隨二氧化矽顆粒和基材界面間之分離現象(Debonding)導致周遭基材呈現塑性變形，上述現象是造成破壞機制於破壞過程中裂紋生長受到更大阻抗，於裂紋初始位置可以消散更多的破壞能量進而導致破壞韌性增加，此象現如同文獻[16、18、21-24]等人提出增韌機制。圖3-47、3-48及3-49隨著二氧化矽之添加量之提高可以發現其顆粒和基材間之分離現象(Debonding)、空穴(Void)及孔洞(Cavitations)現象。從SEM可觀測其表面粗糙性其差異性不大，這也反應在二氧化矽含量從10wt%至40wt%其破壞韌性 K_{IC} 值為1.9~1.99 MPa·m^{1/2}之間。為了更加確證此現象於下小節中利用原子力顯微鏡進行破壞表面裂紋初始位置進行觀測其粗糙程度。

在另一個脆性基材系統中，亦使用高倍率觀測(放大倍率為一萬及二萬

倍)二氧化矽所造成之破壞表面。圖3-50為脆性基材，圖3-51及圖3-52分別為20wt%及40wt%二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性試片之微觀破壞面。從高倍率觀測圖3-48可以發現脆性基材之變形依舊是微乎其微相當平坦，而在圖3-49及圖3-50清楚顯見顆粒和基材間之分離現象(Debonding)，空穴(Void)及孔洞(Cavitations)等現象(箭頭所指)，這些現象隨二氧化矽含量增加時其現象更是明顯，且由基材之表面粗糙性可得知含量40wt%之二氧化矽比含量10wt%之二氧化矽試片更明顯，也代表於裂紋初始位置基材塑性變形之能力是有明顯差異性，破壞能量的消散更多於是破壞韌性增加更是明顯。從SEM之觀測結果佐證二氧化矽含量從10wt%及40wt%破壞韌性 K_{IC} 值分別為1.03及1.32MPa·m^{1/2}。為了更加確證上述現象於下小節中利用原子力顯微鏡進行破壞表面裂紋初始位置進行觀測其粗糙性。

另外本研中試圖於二氧化矽奈米複合材料破壞表面觀測紋抑制(Crack pinning)增韌機制[16-20、21、23]，但由於二氧化矽粒徑太小(20nm)要觀測出裂紋抑制形貌不易，另外由於添加二氧化矽含量較高，顆粒與顆粒之間間距太短不易觀測，上述現象和文獻[19]等人推測為當添加之顆粒含量增加至一定程度對於裂紋抑制(Crack pinning)現象會有降低之趨勢。

文獻[21]利用破壞面裂紋初始位置(Crack tip initiation)之粗糙度(Roughness)程度藉此判斷破壞韌性增韌機制，其機制為裂紋彎曲(Crack deflection)，當裂紋遇到阻礙會有彎曲現象是由於偏斜(Tiling)及扭曲

(Twisting)造成一開始之裂紋生長路徑改變，於是增加破壞之表面積，對破壞韌性之提高是一種有力的增韌機制。

本研究中試圖利用高倍率SEM電子顯微鏡觀測其破壞表面，發現其粗糙度(Roughness)在二氧化矽奈米複合材料(延性基材)部分，SEM觀測結果未能明顯區別不同含量隨二氧化矽之含量增加而有所明顯之差異，但在脆性基材系統，由SEM之顯影圖更是可以表現出來。因此可推斷其裂紋彎曲(Crack deflection)增韌機制在本研究中是有可能發生的。

3.3.4 原子力顯微鏡(AFM)之觀測



在上一節中利用場發射電子顯微鏡觀測(SEM)觀測其破壞表面平均粗糙度(Roughness)之差異性，為更進一步驗證上一小節觀測結果，在平均表面粗糙度(Roughness)觀測可以使用原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope,AFM)進行量測。原子力顯微鏡原理是由微小探針和樣品表面接近時，由於力場產生作用力使懸臂樑產生微細位移，以測得表面結構形狀。而本研究所使用的原子力顯微鏡種類為接觸式，型號為Digital Instruments NanoScope，此模式下探針和樣品試片表面間作用力是原子間的排斥力，由於排斥力對距離較敏感，所以可以更明確得到原子級的解析度。由文獻[38、39]可得知原子力顯微鏡計算表面平均粗糙度(Roughness_ R_a)之定義如下所示：

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i - \bar{Z}| \quad (17)$$

其中 \bar{Z} 為中心平面的Z值(高度值)， Z_i 為通過的Z值，N為區域面積所測得的點數數目。

本研究將破壞韌性測試後試片經由鑽石切割機(ISOMET 1000)切出所需適當大小之破壞面試片，進行裂紋初始位置(Crack tip initiation)表面平均粗糙度(Roughness)之觀測。圖3-53、圖3-54及圖3-55分別為二氧化矽奈米複合材料(延性基材)破壞韌性測試破壞面裂紋前端之三維平面圖(曲線圖為三維平面圖中間區域之分析粗糙度情況)，可以從圖上配合相對比例尺(Scale bar)得知在延性基材之三維平面圖相當平坦，而在二氧化矽含量10wt%及40wt%其三維平面圖相較延性基材粗糙，此觀測結果可以更進一步指出代表二氧化矽顆粒導致基材塑性變形提高於是壞韌性增加，另一方面可由粗糙度情況可以得知破壞表面積增加裂紋彎曲(Crack deflection)增韌機制存在([21]文獻提及)是有可能的。另外由圖3-54及圖3-55可以對照出其相對之粗糙度接近，更可以驗證SEM及破壞韌性測試結果。圖3-56、圖3-57及圖3-58分別為二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性測試破壞面裂紋前端之三維平面圖(曲線圖為三維平面圖中間區域之分析粗糙度情況)，在上述圖中可以更明顯的比較出相對粗糙度差異性，更進一步驗證SEM及破壞韌性測試結果。表3-16及3-17分別為二氧化矽奈米複合材料(延性基材)及二氧化矽

奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性測試破壞面裂紋前端附近之平均粗糙度(Roughness)測量破壞面範圍為 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ，由表格上之粗糙度結果與三維平面圖可以更加的相互佐證粗糙度的差異性。圖3-59及圖3-60分別為二氧化矽奈米複合材料(延性基材)及二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性測試破壞面裂紋初始位置附近之平均粗糙度(Roughness)對不同二氧化矽含量對應圖。



第四章 結論與未來展望

4.1 結論

本研究探討奈米顆粒/環氧樹脂複合材料之機械性質，分別以延性基材及脆性基材為基底，進行拉伸實驗、彎曲實驗及破壞韌性實驗探討，並以穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測奈米顆粒於基材中之分散性。最後以掃描式電子顯微鏡(FESEM)及原子力顯微鏡(AFM)觀測試片之破表面微結構並探討破壞機制。

1.在顆粒分散性方面，本研究在製備二氧化矽複合材料藉由穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測結果得知具有良好的分散性質，在雙重顆粒複合材料中二氧化矽維持良好分散，而三氧化二鋁顆粒粒徑大小300奈米分散情況較顆粒粒徑大小10~20奈米理想。

2.二氧化矽複合材料在延性及脆性基材之拉伸實驗，揚氏模數均隨添加二氧化矽含量增加而上升，揚氏模數之實驗數據可利用文獻[5] 提出之球形內含物之Mori-Tanaka Model進行理論值之驗證，其結果相近。在拉伸強度方面，二氧化矽複合材料在延性基材是隨添加二氧化矽含量增加而上升;而二氧化矽複合材料脆性基材之拉伸強度隨添加二氧化矽含量卻有逐步下滑趨勢，此現象是由於含量較高的二氧化矽複合材料於脆性基材中產生缺陷導致應力集中，進而影響其強度的表現。

3. 二氧化矽複合材料在延性及脆性基材之彎曲實驗，測試結果在彎曲模數及彎曲強度均隨添加二氧化矽含量增加而上升，尤其在彎曲強度方面其增益效果相較拉伸強度明顯。

4. 雙重顆粒複合材料在機械性質未有明顯提高(同比重之二氧化矽比較)，可由掃描式電子顯微鏡觀測佐證，相較於二氧化矽良好附著力，三氧化二鋁與基材界面間未有附著力，進而使雙重顆粒機械性質在強度增益方面受限。

5. 在破壞力學方面，破壞韌性實驗可以得知添加二氧化矽於延性及脆性基材，複合材料韌性皆有增益效果，增益幅度在脆性基材系統可高達近80%的增益。增強原因主要為裂紋初始位置基材呈現大量的塑性變形導致整體二氧化矽複合材料破壞韌性皆能提高，其證據可由掃描式電子顯微鏡(SEM)及原子力電子顯微鏡(AFM)觀測佐證。

4.2 未來展望

顆粒強化環氧樹脂之機械性質提升與否，取決於顆粒分散性及顆粒與基材界面間是否有附著力(鍵結力)，於是利用化學方式針對顆粒表面改質是一個途徑。顆粒與基材間要存在化學鍵結力(共價鍵)必需加入矽烷偶聯劑，其分子左右二端分別為親有機基團及親無機基團，使得有機物環氧樹脂和無機物顆粒能透過矽烷偶聯劑而相結合。

未來將針對三氧化二鋁顆粒表面進行改質，顆粒改質的方式主要是參照文獻[30]利用化學方式水浴法(Reflux method)進行，首先取適量顆粒加入溶劑(乙醇)利用超音波震盪方式使其均勻分散，再取適量矽烷偶聯劑加入分散均勻溶液，經由四小時水浴方式反應，使其矽烷偶聯劑反應完全接置無機物顆粒上，再經由後處理將改質後之顆粒取出，以製備複合材料。



參考文獻

- [1] Kinloch, A.J. and Taylor, A.C. 2006. “The Mechanical Properties and Fracture Behaviour of Epoxy-Inorganic Micro and Nano-Composites”, *Journal of Materials Science*, 41(11): 3271-3297.
- [2] Boesl, B., Sankar, B.V. and Sawyer, W.G. 2006. “Effect of Nanoparticles on Mechanical Properties of Polymer Matrix Composites”, *Proceedings of the American Society for Composites 21th Technical Conference*, the University of Michigan-Dearborn, USA, SEP 17-20.
- [3] Cho, J., Joshi, M.S. and Sun, C.T. 2006. “Effect of Inclusion Size on Mechanical Properties of Polymeric Composites with Micro and Nano Particle”, *Composites Science and Technology*, 66(13): 1941-1952.
- [4] Tzeng, S.H. and Tsai, J.L. 2006. “Size Effect on Fracture Behaviors of Epoxy Composites with Micron and Nano Alumina Particles”, *The 5th Asia-Pacific Symposium on Advance in Engineering Plasticity*, Hong Kong, Nov 27-30.
- [5] Mori, T. and Tanaka, K. 1973 “Average stress in matrix and average energy of materials with misfitting inclusion”, *Acta Metallurgica*, 21(5):571-574.
- [6] Zheng, Y. and Ning, R. 2005. “Study of SiO₂ Nanoparticles on the Improved Performance of Epoxy and Fiber Composites”, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 24(3): 223-233.
- [7] Wang, H., Bai, Y., Liu, S., Wu, J. and Wong, C.P. 2002. “Combined Effects of Silica Filler and Its Interface in Epoxy Resin”, *Acta Materialia*, 50(17): 4369-4377.
- [8] Adebahr T., Roscher C. and Adam, J. 2001. “Reinforcing Nanoparticles in Reactive Resins”, *European Coatings Journal*, 4: 144-149.
- [9] Sprenger, S., Eger, C., Kinloch, A.J., Taylor, A.C. and Egan D. 2004. “Nano-Modified Ambient Temperature Curing Epoxy Adhesives”, *Adhesion, Kleben and Dichten*, Vol. Special Issue: 1-5.
- [10] Kinloch, A.J., Lee, J.H., Sprenger, S., Eger, C. and Egan D. 2003. “Toughening Structural Adhesives Via Nano and Micro-Phase Inclusions”, *The Journal of Adhesion*, 79(8-9): 867-873.

- [11] Kinloch, A.J., Mohammed, R. D., Taylor, A.C., Eger, C., Sprenger, S. and Egan, D. 2005. "The Effect of Silica Nano Particles and Rubber Particles on the Toughness of Multiphase Thermosetting Epoxy Polymer", *Journal of Materials Science*, 40(18): 5083-8086.
- [12] Kinloch, A.J., Mohammed, R.D., Taylor, A. C., Eger, C. and Egan, D. 2005. "Rubber-Toughened FRCs Optimized by Nano Particles", *JEC-Composite*, 19:73-76.
- [13] Rosso, P., Ye, L., Friedrich, K. and Sprenger, S. 2006. "A Toughened Epoxy Resin by Silica Nanoparticle Reinforcement", *Journal of Applied Polymer Science*, 100(3): 1849-1855.
- [14] Zhang, H., Zhang, Z., Friedrich, K. and Eger, C. 2006. "Property Improvements of in Situ Epoxy Nanocomposites with Reduced Interparticle Distance at High Nanosilica Content", *Acta Materialia*, 54(7): 1833-1842.
- [15] Mohammed F.U. and Sun, C.T. 2006. "A New Processing Method for High Particle Loading Silica/Alumina/Epoxy Hybrid Nanocomposites", Proceeding of the Twelfth U.S.-Japan Conference on Composite Materials, the University of Michigan-Dearborn, USA, September 21-22.
- [16] Kinloch, A.J., Maxwell, D. and Young, R.J. 1985. "Micromechanisms of Crack Propagation in Hybrid-Particulate Composite", *Journal of Materials Science Letters*, 4(10): 1276-1279.
- [17] Singh, R.P., Zhang, M. and Chan, D. 2002. "Toughening of A Brittle Thermosetting Polymer: Effect of reinforcement Particle Size and Volume Fraction", *Journal of Materials Science*, Vol. 37(4): pp.781-788.
- [18] Kawaguchi, T. and Raymond, A. 2003. "The Effect of Particle-Matrix Adhesion on the Mechanical Behavior of Glass Filled Epoxies. Part 2. A study on Fracture Toughness", *Polymer*, 44(15): 4239-4247.
- [19] Imanaka, M., Takeuchi, Y., Nakamura, Y., Nishimura, A. and Iida, T. 2001. "Fracture Toughness of Spherical Silica-Filled Epoxy Adhesives", *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 21(5): 389-396.
- [20] Bugnicourt, E., Galy, J., Gerad, J.F. and Barthel, H. 2007. "Effect of Sub-Micron Silica Fillers on the Mechanical Performances of Epoxy-based Composites", *Polymer*, 48(6): 1596-1605.

- [21] Wetzel, B., Rosso, P., Hauptert, F. and Friedrich, K. 2006. "Epoxy Nanocomposites - Fracture and Toughening Mechanisms", *Engineering Fracture Mechanics*, 73(16): 2375-2398.
- [22] Han, J.T. and Cho, K. 2006 "Nanoparticle-Induced Enhancement in Fracture Toughness of Highly Loaded Epoxy Composites Over A Wide Temperature Range", *Journal of Materials Science*, 41(13): 4239-4245.
- [23] Kinloch, A.J. and Taylor, A.C. 2002. "The Toughening of Cyanate-Ester Polymers Part I Physical Modification Using Particles, Fibres and Woven-Mats", *Journal of Materials Science*, 37(3): 433-460.
- [24] Johnsen, B.B., Kinloch, A.J., Mohammed, R.D., Taylor, A.C. and Sprenger, S. 2007. "Toughening Mechanisms of Nanoparticle -Modified Epoxy Polymers", *Polymer*, 48(2): 530-541.
- [25] Kanchanomai, C., Rattananon, S. and Soni, M. 2005 "Effects of Loading Rate on Fracture Behavior and Mechanism of Thermoset Epoxy Resin", *Polymer Testing*, 24(7): 886-892.
- [26] Vassileva, E. and Friedrich, K. 2006. "Epoxy/Alumina Nanoparticle Composites II Influence of Silane Coupling Agent Treatment on Mechanical Performance and Wear Resistance", *Journal of Applied Polymer Science*, 101(6): 4410-4417.
- [27] Zhang, M. and Singh, R.P. 2004. "Mechanical Reinforcement of Unsaturated Poly/Polyester by Al₂O₃ Nanoparticles", *Materials Letters*, 58(3-4): 408-412.
- [28] Yong, Y. and Thomas, H.H. 2004. "Processing and Properties of SiC/Vinylester Nanocomposites", *Nanotechnology*, 15(9): 1338-1343.
- [29] Guo, Z., Pereira, T., Choi, O., Wang, Y. and Thomas H.H. 2006. "Surface Functionalized Alumina Nanoparticle Filled Polymeric Nanocomposites with Enhanced Mechanical Properties", *Journal of Materials Chemistry*, 16(27): 2800-2808.
- [30] Zunjarrao, S.C. and Singh, R.P. 2004. "Effect of Silane Treatment on Fracture Toughness of Epoxy-Aluminum Nano/Micro Composites", *the SEM X International Congress and Exposition*, Costa Mesa, California, June.
- [31] ASTM D790-97 1997. "Standard Test Methods for Flexural Properties of

- Plastics and Electrical Insulating Material”, *Annual Book of ASTM Standard*.
- [32] ASTM D5045-97 1997. “Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials”, *Annual Book of ASTM Standard*.
- [33] Tilbrook, M.T., Moon, R.J. and Hoffman, M. 2005. “On the Mechanical Properties of Alumina-Epoxy Composites with An Interpenetrating Network Structure”, *Materials Science and Engineering A*, 393(1-2): 170-178.
- [34] Jain, A., Rogojevic, S., Ponoth, S., Agarwal, N., Matthew, I., Gill, W.N., Persans, P., Tomozawa, M., Plawsky, J. L. and Simonyi, E. 2001. “Porous Silica Materials As Low-k Dielectrics For Electronic and Optical Interconnects”, *Thin Solid Film*, 398-399(0): 513-522.
- [35] Chou, T.W. and Thostenson, E.T. 2006. “Processing-Structure-Multi-Functional Property Relationship in Carbon Nanotube/Epoxy Composites”, *Carbon*, 44(14): 3022-3029.
- [36] Zhou, Y., Pervin, F., Biswas, M.A., Rangari, V.K. and Jeelain, S. 2006. “Fabrication and Characterization of Montmorillonite Clay-Filled SC-15 Epoxy”, *Materials Letters*, 60(7): 869-873.
- [37] Hao, D., Tang, X., Wang, X. and Luo, Y. 2001. “Effect of Amino-Polycarbonate on the Curing Kinetics and Morphology of Epoxy Resin”, *Journal of Applied Polymer Science*, 82(4): 833-838.
- [38] Hilal, N., Pottage, S. and Atkin, B.P. 2006. “Characterisation and Nanomechanical Properties of Ink-Jet Media Using Atomic Force Microscopy”, *International Journal of Green Energy*, 3(4): 423-439.
- [39] Hilal, N., Zoubi, H.A., Darwish, N.A. and Mohammad, A.W. 2005. “Characterisation of Nanofiltration Membranes Using Atomic Force Microscopy”, *Desalination*, 177(1-3): 187-199.

圖表

Silica content (wt%)	Young's modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)
0 A	2.99	62.096
0 B	3.13	61.525
0 C	3.12	59.823
0 D	3.02	59.093
0 E	2.94	61.93
0 F	3.02	61.426
0 G	2.8	61.75
0 H	2.8	62.52
5 A	3.12	61.167
5 B	3.21	62.09
5 C	3.18	60.239
5 D	3.11	62.922
10 A	3.21	62.391
10 B	3.26	64.043
10 C	3.34	60.929
15 A	3.44	63.226
15 B	3.42	62.837
15 C	3.43	61.279
15 D	3.45	60.835
20 A	3.51	65.298
20 B	3.52	65.564
20 C	3.56	65.028
40 A	4.21	68.164
40 B	4.22	69.302
40 C	4.2	69.446

表 3-1 二氧化矽奈米複合材料(延性基材)拉伸測試表

Silica content (wt%)	Young's modulus (GPa)	Increment (%)	Strength (MPa)	Increment (%)
0	2.98	-	61.3	-
5	3.16	6.04%	61.6	0.48%
10	3.27	9.73%	62.45	1.87%
15	3.44	15.43%	62.04	1.65%
20	3.54	18.45%	65.3	6.52%
40	4.21	41.27%	68.97	12.51%

表 3-2 二氧化矽奈米複合材料(延性基材)拉伸測試平均增益量表

Specimens (wt%)	Young's modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)
7%silica 3%alumina_A	3.29	64.068
7%silica 3%alumina_B	3.36	61.659
7%silica 3%alumina_C	3.36	61.116
10%silica 5%alumina_A	3.32	62.53
10%silica 5%alumina_B	3.32	63.22
10%silica 5%alumina_3	3.35	61.474

表 3-3 雙重顆粒奈米複合材料(延性基材)拉伸測試表，三氧化二鋁粒徑為 300nm

Silica content (wt%)	Young's modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)
0 A	3.14	82.023
0 B	3.17	82.031
0 C	3.13	81.301
0 D	3.18	77.528
5 A	3.36	85.001
5 B	3.39	84.952
5 C	3.34	84.908
5 D		81.739
10 A	3.5	72.729
10 B	3.55	85.459
10 C	3.6	85.623
10 D		81.000
15 A	3.69	86.234
15 B	3.58	85.077
15 C	3.65	85.559
15 D	3.68	80.495
15 E	3.7	81.298
20 A	3.76	79.673
20 B	3.8	85.731
20 C	3.85	64.018
40 A	4.53	41.377
40 B	4.41	53.115
40 C	4.5	58.02
40 D	4.43	45.301
40 E		42.775

表 3-4 二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)拉伸測試表

Silica content (wt%)	Young's modulus (GPa)	Increment (%)	Strength (MPa)	Increment (%)
0	3.16	-	80.72	-
5	3.36	6.33%	84.15	4.24%
10	3.55	12.34%	81.2	0.59%
15	3.66	15.82%	83.73	3.70%
20	3.8	20.25%	76.47	-5.26%
40	4.47	41.46%	48.12	-40.39%

表 3-5 二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)拉伸測試平均增益量表

Property	Ductile matrix	Brittle matrix	Silica particle	Alumina particle
Elasticity(GPa)	2.98	3.16	70	380
Density(g/cm ³)	1.1602	1.1357	1.8	3.97
Possion's ratio	0.35	0.35	0.2	-

表 3-6 複合材料中各種不同材料之物理性質

Silica content (wt%)	Silica content (vol%)	E(GPa)_ Experiment	E(GPa)_ Mori-Tanaka model prediction
0	0	2.98	-
5	3.08	3.16	3.16
10	5.99	3.27	3.34
15	8.78	3.44	3.53
20	11.41	3.51	3.71
40	20.5	4.21	4.42

表 3-7 二氧化矽奈米複合材料(延性基材)平均拉伸模數與 Mori-Tanaka 模組嵌合表

Silica content (wt%)	Silica content (vol%)	E(GPa)_ Experiment	E(GPa)_ Mori-Tanaka Model Prediction
0	0	3.16	-
5	3.07	3.36	3.35
10	5.96	3.55	3.54
15	8.68	3.66	3.73
20	11.24	3.8	3.92
40	20.22	4.47	4.65

表 3-8 二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)平均拉伸模數與 Mori-Tanaka 模組嵌合表

Silica content (wt%)	Flexural modulus (GPa)	Flexural strength (MPa)
0 A	3.05	104.552
0 B	3.06	104.333
0 C	2.93	103.109
0 D	2.89	102.264
5 A	3.06	103.217
5 B	2.94	102.072
5 C	2.97	102.517
10 A	3.26	106.499
10 B	3.14	106.817
10 C	3.27	105.922
15 A	3.48	106.7
15 B	3.46	105.72
15 C	3.4	105.715
20 A	3.61	111.291
20 B	3.66	112.611
20 C	3.61	112.564
40 A	4.33	120.14
40 B	4.43	121.391
40 C	4.35	120.049

表 3-9 二氧化矽奈米複合材料(延性基材)彎曲測試表

Silica content (wt%)	Flexural modulus (GPa)	Increment (%)	Strength (MPa)	Increment (%)
0	2.98	-	103.56	-
5	2.99	0.33%	102.6	-0.09%
10	3.22	8.05%	106.41	2.75%
15	3.45	15.77%	106.05	2.40%
20	3.63	21.81%	112.16	8.30%
40	4.37	46.64%	120.53	16.38%

表 3-10 二氧化矽奈米複合材料(延性基材)彎曲測試平均增益量表

Specimens (wt%)	Flexural modulus (GPa)	Flexural strength (MPa)
7%silica+3%alumina_A	3.22	110.188
7%silica+3%alumina_B	3.23	109.728
7%silica+3%alumina_C	3.22	110.414
10%silica+5%alumina_A	3.44	109.024
10%silica+5%alumina_B	3.45	107.399
10%silica+5%alumina_C	3.46	109.312

表 3-11 雙重顆粒奈米複合材料(延性基材)彎曲測試表，三氧化二鋁粒徑為 300nm

Silica content (wt%)	Flexural modulus (GPa)	Flexural strength (MPa)
0_A	3	131.2
0_B	3.07	133.02
0_C	3.02	128.06
0_D	3.08	128.489
5_A	3.24	131.01
5_B	3.27	132.258
5_C	3.3	131.72
10_A	3.35	135.432
10_B	3.45	134.23
10_C	3.45	134.623
15_A	3.58	140.57
15_B	3.62	140.37
15_C	3.7	142.279
20_A	3.85	146.67
20_B	3.9	146.602
20_C	3.92	147.033
40_A	4.52	154.878
40_B	4.49	154.022
40_C	4.48	156.212

表 3-12 二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)彎曲測試表

Silica content (wt%)	Flexural modulus (GPa)	Increment (%)	Strength (MPa)	Increment (%)
0	3.04	-	130.19	-
5	3.27	7.56%	131.66	1.13%
10	3.42	12.51%	134.76	3.51%
15	3.64	19.74%	141.42	8.63%
20	3.89	27.96%	146.77	12.74%
40	4.5	48.03%	155.04	19.09%

表 3-13 二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)彎曲測試平均增益量表

Specimens	Flexural modulus (GPa)	Flexural strength (MPa)
Test A	3.46	137.577
Test B	3.45	137.526
Test C	3.49	137.46

表 3-14 雙重顆粒奈米複合材料(脆性基材)含量為 7wt%SiO₂+3wt% Al₂O₃彎曲測試表，三氧化二鋁粒徑為 10~20nm

Specimens	Flexural modulus (GPa)	Flexural strength (MPa)
Test A	3.41	136.41
Test B	3.46	136.64
Test C	3.4	135.99

表 3-15 雙重顆粒奈米複合材料(脆性基材)含量為 7wt%SiO₂+3wt% Al₂O₃彎曲測試表，三氧化二鋁粒徑為 300nm

Silica content (wt%)	Crack length (mm)	Width (mm)	Depth (mm)	Peak Load (N)	K_{IC} (MPa·m ^{1/2})
0 A	6	12	6	106.233	1.733
0 B	6	12.02	6.09	105.065	1.671
0 C	6	12.05	6.03	111.245	1.778
5 A	6	12.03	6	111.442	1.796
5 B	6	11.98	5.99	115.071	1.874
5 C	6	12.02	5.98	104.28	1.689
5 D	6	12	5.94	114.679	1.877
5 E	6	12	5.84	110.264	1.848
10 A	6.1	11.94	6.01	118.897	1.997
10 B	5.8	11.68	5.81	117.23	1.966
10 C	6	12	5.82	106.24	1.775
10 D	6	12.02	5.83	113.894	1.893
15 A	6.5	12.03	6.07	102.024	1.861
15 B	6.1	12.04	6.06	116.249	1.901
15 C	6.1	12.01	6	111.834	1.857
15 D	6.2	12.04	6.3	128.158	1.945
15 E	6.1	11.98	5.9	127.824	2.17
20 A	6	12.01	6.03	122.851	1.991
20 B	6	12	6.03	124.881	2.013
20 C	6	12.05	6	122.625	1.97
20 D	6	12	6.1	119.09	1.898
40 A	6.1	12.01	6.01	117.622	1.903
40 B	6	12.05	6	122.625	1.97
40 C	6.5	12.05	6	108.302	1.99
40 D	6	12.04	6.05	130.963	2.09

表 3-16 二氧化矽奈米複合材料(延性基材)破壞韌性測試數據

Silica content (wt%)	Fracture toughness K_{IC} (MPa-m ^{1/2})	Increment (%)
0	1.73	-
5	1.82	5.20%
10	1.91	10.40%
15	1.95	12.72%
20	1.97	13.87%
40	1.99	15.03%

表 3-17 二氧化矽奈米複合材料(延性基材)破壞韌性測試平均增益量表

Silica content (wt%)	Crack length (mm)	Width (mm)	Depth (mm)	Peak load (N)	K_{IC} (MPa-m ^{1/2})
0_A	5	10.07	5.02	31.686	0.662
0_B	5.5	10.12	5.02	30.98	0.754
0_C	5	10.12	5.06	36.169	0.743
0_D	5	10.08	5.08	34.404	0.709
0_E	5	10.08	4.98	37.906	0.797
5_A	5	10.05	5.03	40.594	0.851
5_B	5	10.07	5.04	42.428	0.884
5_C	5	10.08	5.01	44.94	0.939
10_A	5	9.97	5.04	50.021	1.064
10_B	5	10.01	5.01	46.892	0.995
10_C	5	9.99	5	50.934	1.087
15_A	5	10.08	5.04	51.208	1.064
15_B	4.8	10.05	5.03	60.233	1.186
15_C	5	10.03	5.05	54.642	1.145
20_A	5	10	5.07	60.145	1.26
20_B	5.3	10.08	5	52.533	1.201
20_C	5.5	10.1	5.04	48.236	1.175
20_D	5	10.03	5.03	53.249	1.12
40_A	5	10.05	5.04	56.447	1.183
40_B	5	10.05	5.04	65.874	1.38
40_C	5	10.03	4.95	63.274	1.353
40_D	5	10.1	5.04	66.374	1.374

表 3-18 二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性測試數據

Silica content (wt%)	Fracture toughness K_{IC} (MPa-m ^{1/2})	Increment (%)
0	0.73	-
5	0.89	21.92%
10	1.05	43.84%
15	1.13	54.79%
20	1.19	63.01%
40	1.32	80.82%

表 3-19 二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性測試平均增益量表

Specimens	Crack length (mm)	Width (mm)	Depth (mm)	Peak Load (N)	K_{IC} (MPa-m ^{1/2})
Test A	5	10	5.07	41.202	0.866
Test B	5	10	5.05	44.145	0.951
Test C	5.4	10	5.04	38.612	0.93
Test D	5	10.05	5.07	47.745	0.993
Test E	5	10.05	5.01	46.382	0.976
Test F	5.5	10.05	5.06	35.581	0.873

表 3-20 雙重顆粒奈米複合材料(脆性基材)含量為 7wt%SiO₂+3wt% Al₂O₃破壞韌性測試表，三氧化二鋁粒徑為 10~20nm

Specimens	Crack length (mm)	Width (mm)	Depth (mm)	Peak Load (N)	K_{IC} (MPa-m ^{1/2})
Test A	4.8	10.03	5	51.336	1.021
Test B	5	10.05	5.03	52.591	1.035
Test C	4.8	10.02	5.02	46.441	0.920

表 3-21 雙重顆粒奈米複合材料(脆性基材)含量為 7wt%SiO₂+3wt% Al₂O₃破壞韌性測試表，三氧化二鋁粒徑為 300nm

Silica content (wt%)	Roughness R_a (nm)
0 A	7.374
10 A	12.645
10 B	14.231
40 A	18.292
40 B	14.135

表 3-22 二氧化矽奈米複合材料(延性基材)破壞韌性測試破壞面經由原子力顯微鏡量測平均粗糙度結果

Silica content (wt%)	Roughness R_a (nm)
0 A	7.653
10 A	19.048
10 B	16.405
10 C	14.851
40 A	36.834
40 B	34.569
40 C	29.453

表 3-23 二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性測試破壞面經由原子力顯微鏡量測平均粗糙度結果

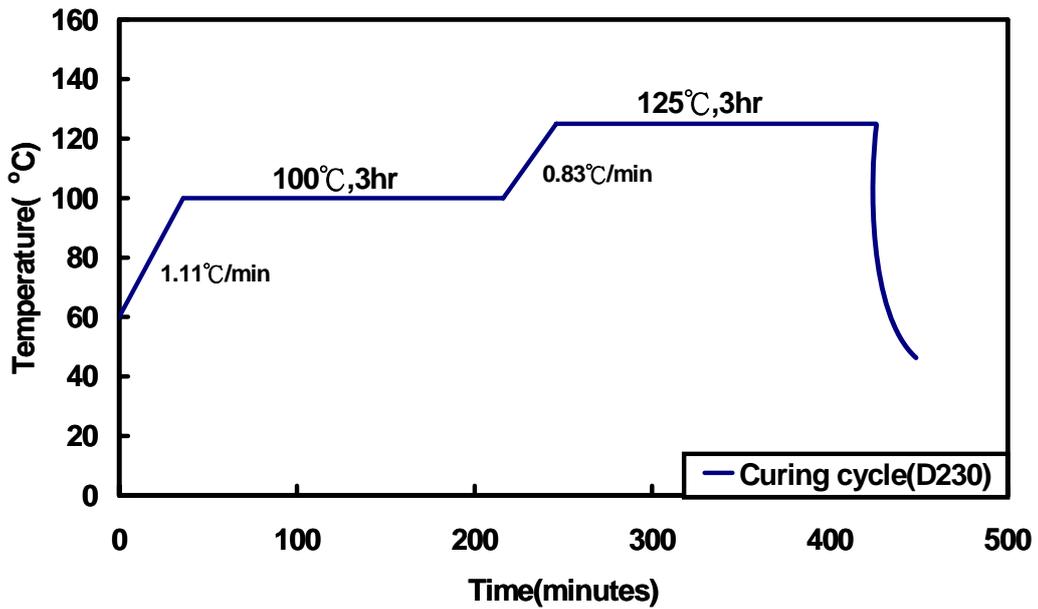


圖 2-1 奈米顆粒/環氧樹脂(延性基材)複合材料之硬化流程圖

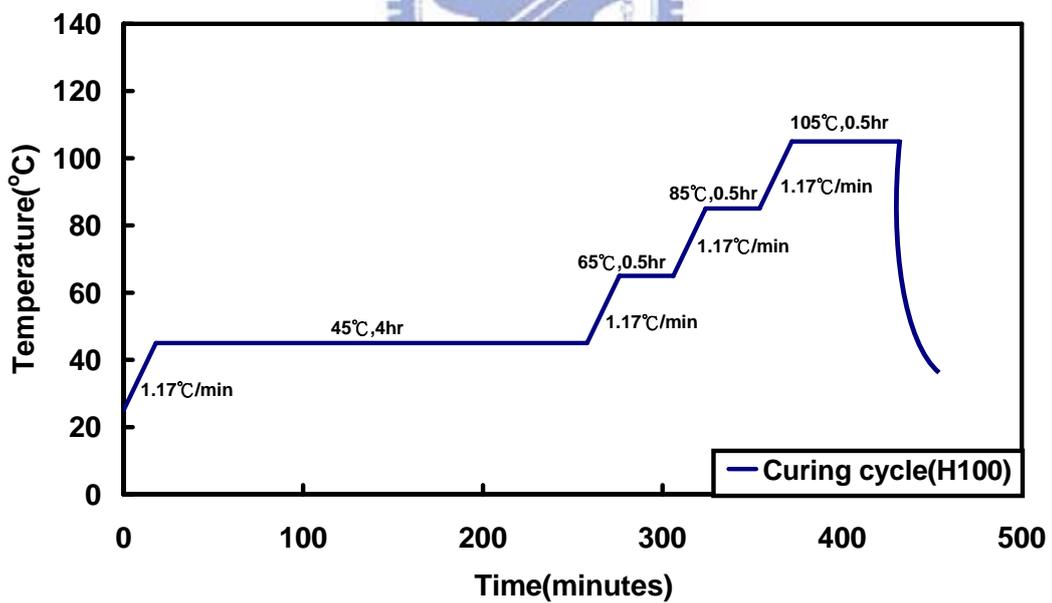


圖 2-2 奈米顆粒/環氧樹脂(脆性基材)複合材料之硬化流程圖

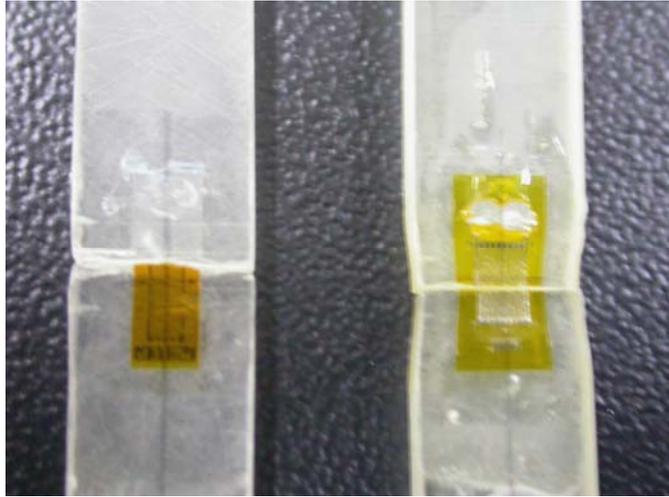
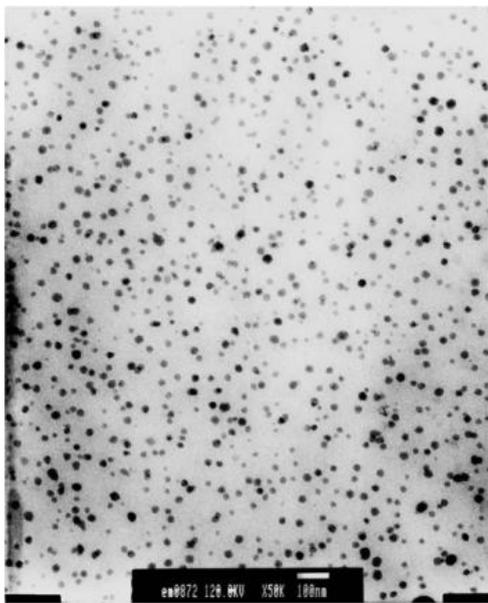
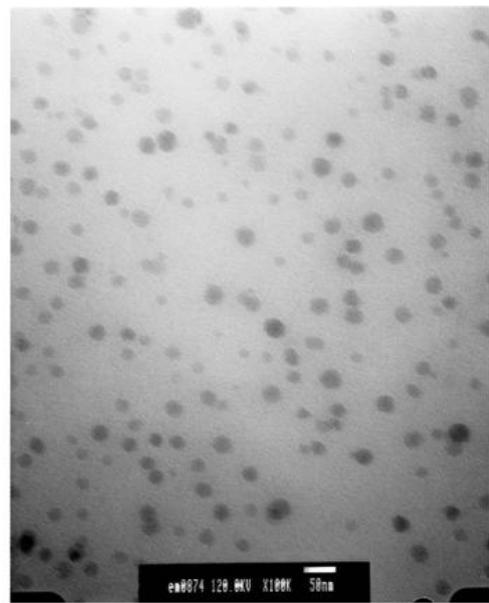


圖 2-3 經由拉伸測試後二種不同環氧樹脂基材之斷裂面情形，依左至右分別為脆性基材及延性基材

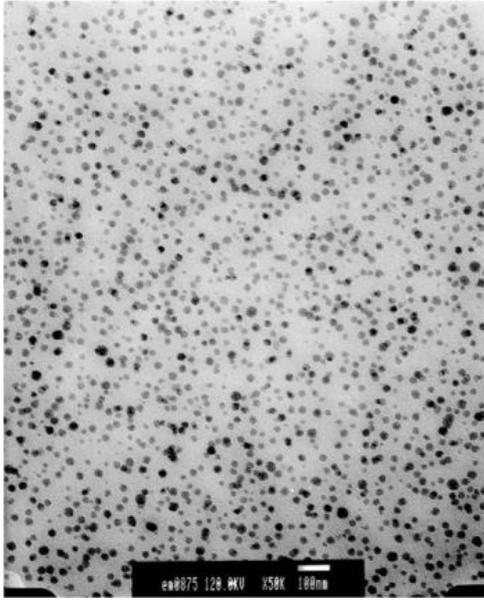


(a)

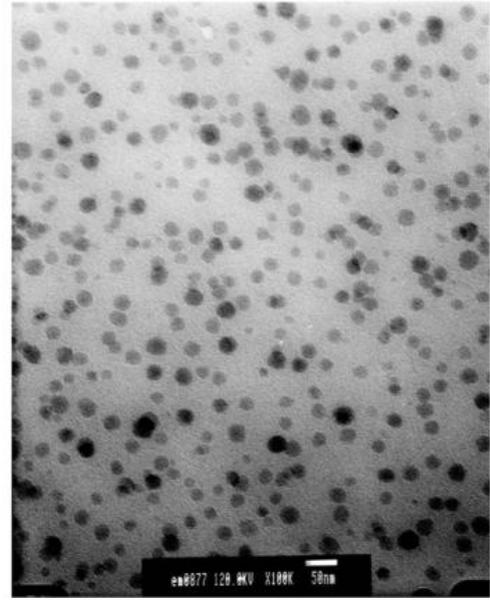


(b)

圖 2-4 添加比重為5%二氧化矽之環氧樹脂(延性基材)奈米複合材料經由穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測其分散情況，(a)放大倍率為5萬倍(b)放大倍率為10萬倍

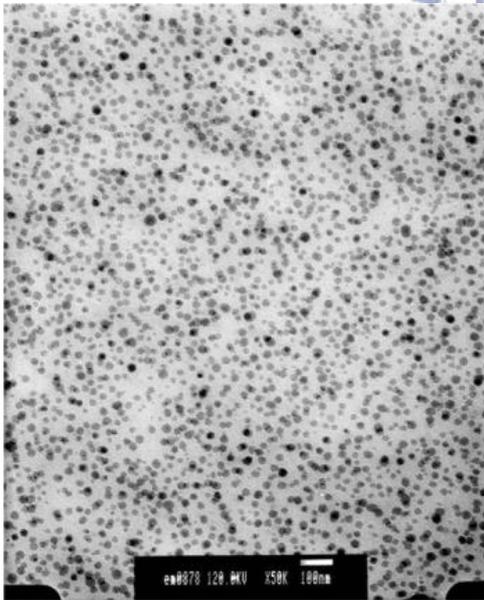


(a)

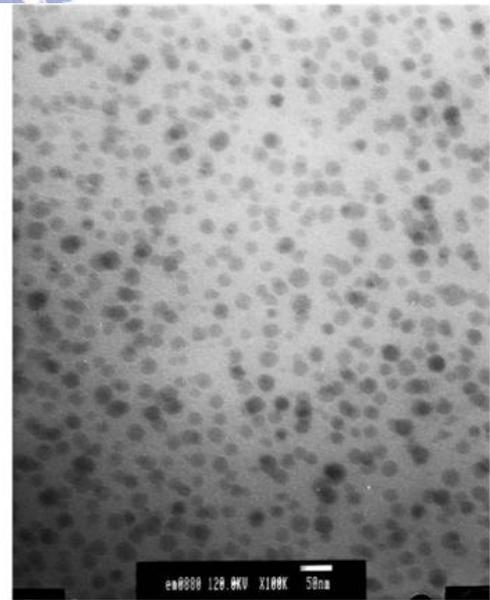


(b)

圖 2-5 添加比重為10%二氧化矽之環氧樹脂(延性基材)奈米複合材料經由穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測其分散情況，(a)放大倍率為5萬倍(b)放大倍率為10萬倍

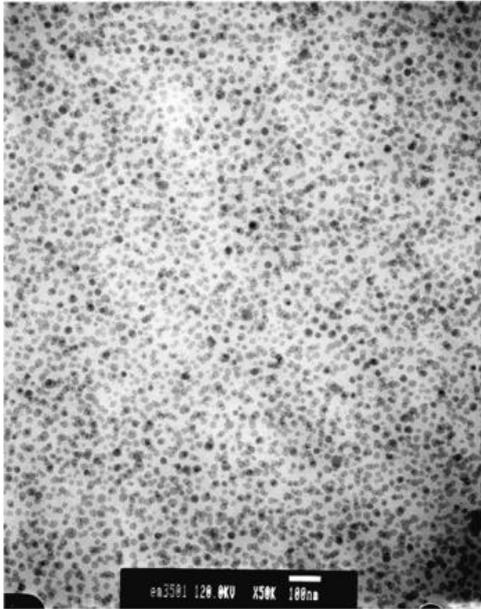


(a)

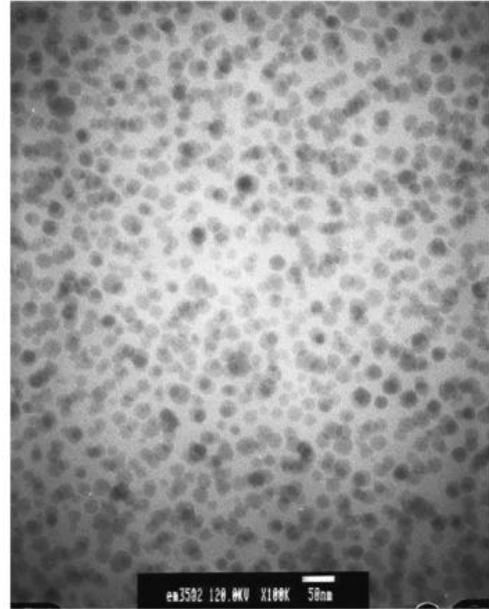


(b)

圖 2-6 添加比重為15%二氧化矽之環氧樹脂(延性基材)奈米複合材料經由穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測其分散情況，(a)放大倍率為5萬倍(b)放大倍率為10萬倍

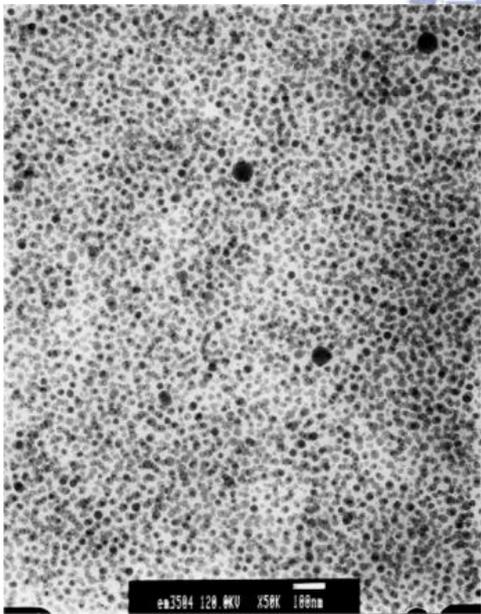


(a)

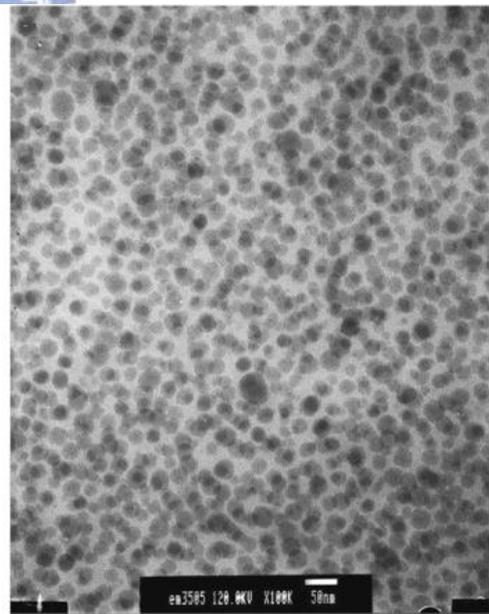


(b)

圖 2-7 添加比重為20%二氧化矽之環氧樹脂(延性基材)奈米複合材料經由穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測其分散情況，(a)放大倍率為5萬倍(b)放大倍率為10萬倍

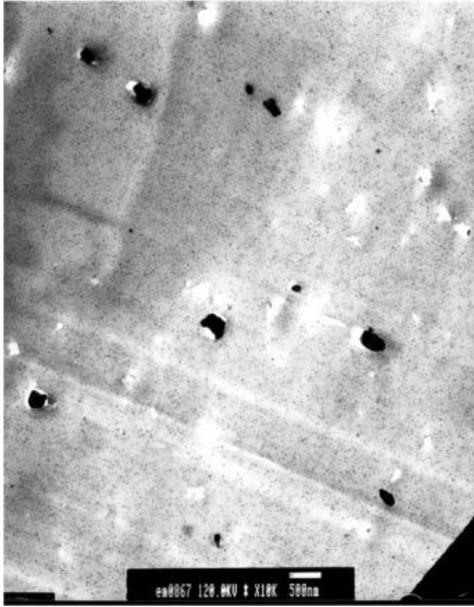


(a)

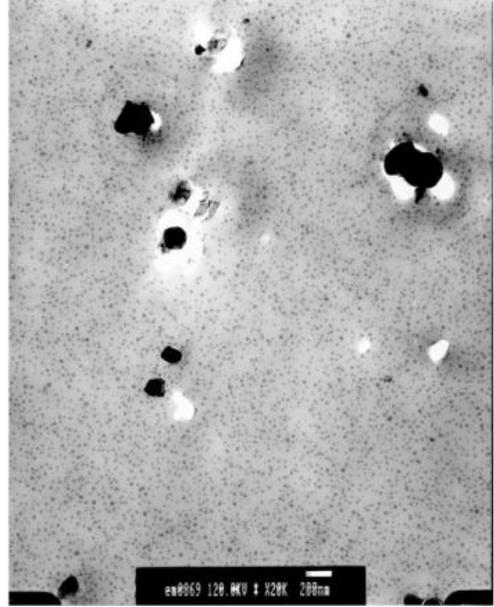


(b)

圖 2-8 添加比重為40%二氧化矽之環氧樹脂(延性基材)奈米複合材料經由穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測其分散情況，(a)放大倍率為5萬倍(b)放大倍率為10萬倍

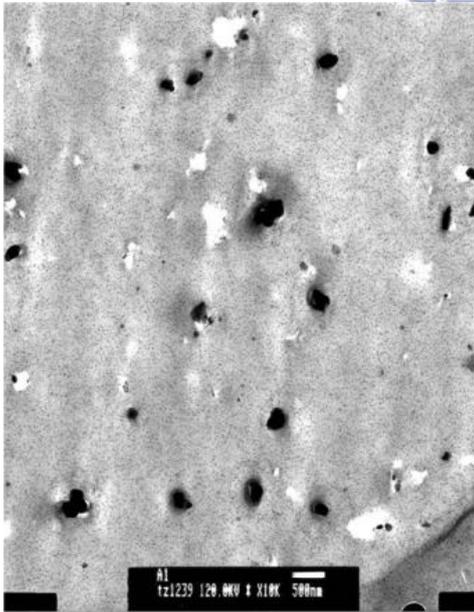


(a)

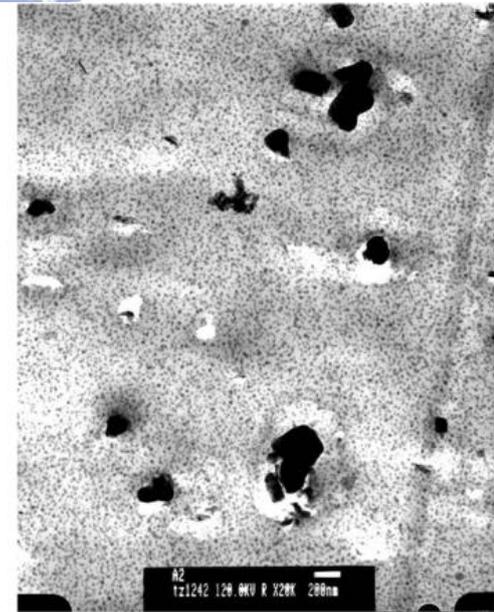


(b)

圖 2-9 添加比重為7%二氧化矽及3%三氧化二鋁之環氧樹脂(延性基材)奈米複合材料經由穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測其分散情況，(a)放大倍率為1萬倍(b)放大倍率為2萬倍，(三氧化二鋁粒徑為300nm)

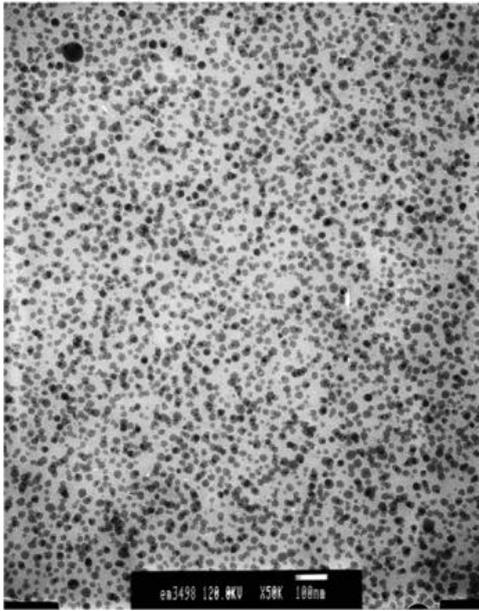


(a)

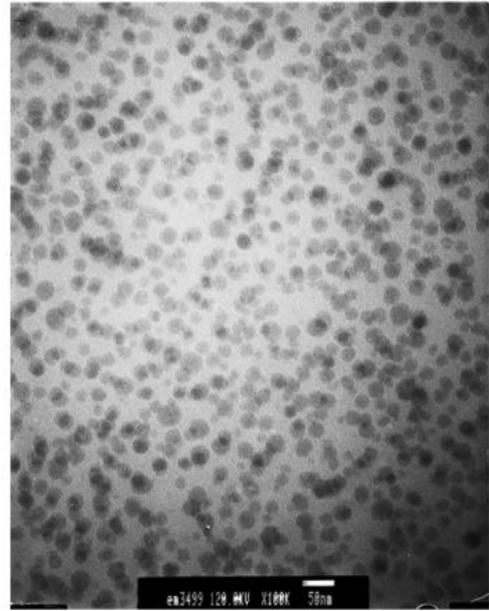


(b)

圖 2-10 添加比重為10%二氧化矽及5%三氧化二鋁之環氧樹脂(延性基材)奈米複合材料經由穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測其分散情況，(a)放大倍率為1萬倍(b)放大倍率為2萬倍。(三氧化二鋁粒徑為300nm)

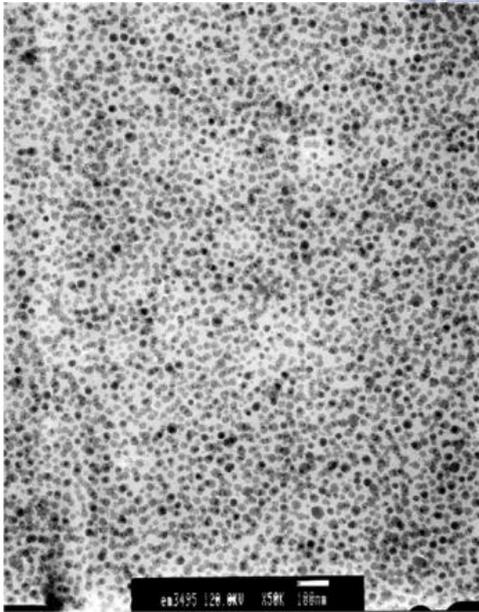


(a)

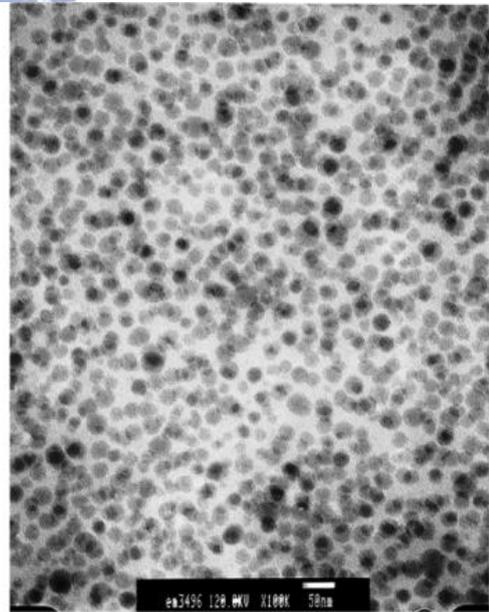


(b)

圖 2-11 添加比重為20%二氧化矽之環氧樹脂(脆性基材)奈米複合材料經由穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測其分散情況，(a)放大倍率為5萬倍(b)放大倍率為10萬倍



(a)



(b)

圖 2-12 添加比重為40%二氧化矽之環氧樹脂(脆性基材)奈米複合材料經由穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測其分散情況，(a)放大倍率為5萬倍(b)放大倍率為10萬倍。

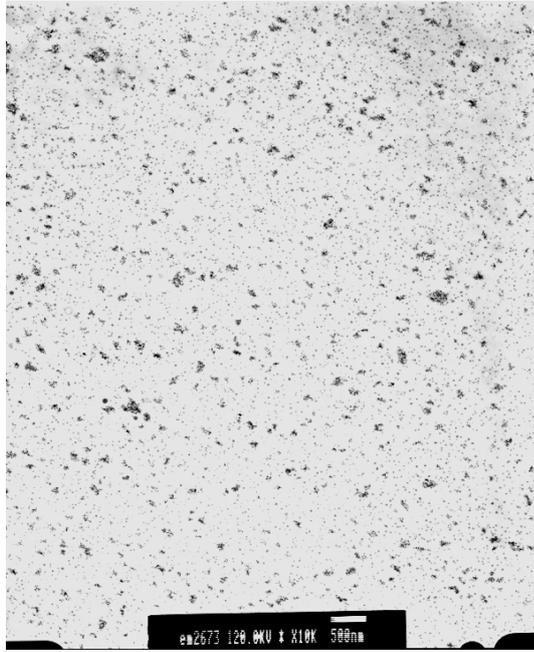


圖 2-13 添加比重為7%二氧化矽及3%三氧化二鋁之環氧樹脂(脆性基材)奈米複合材料經由穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測其分散情況，放大倍率為1萬倍，(三氧化二鋁粒徑為10~20nm)

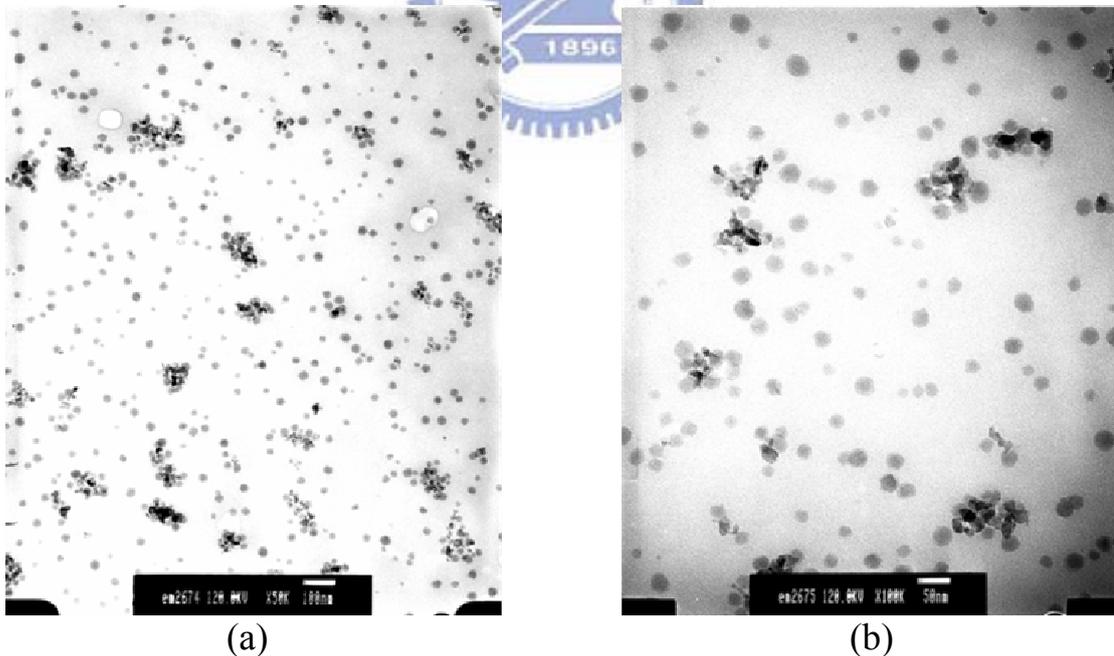


圖 2-14 添加比重為7%二氧化矽及3%三氧化二鋁之環氧樹脂(脆性基材)奈米複合材料經由穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測其分散情況，(a)放大倍率為5萬倍(b)放大倍率為10萬倍，(三氧化二鋁粒徑為10~20nm)

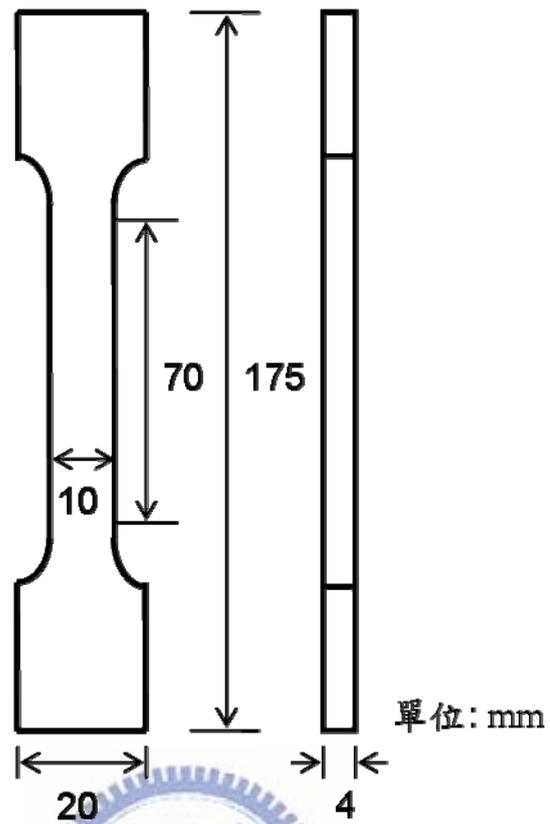


圖 3-1 拉伸試片規格圖

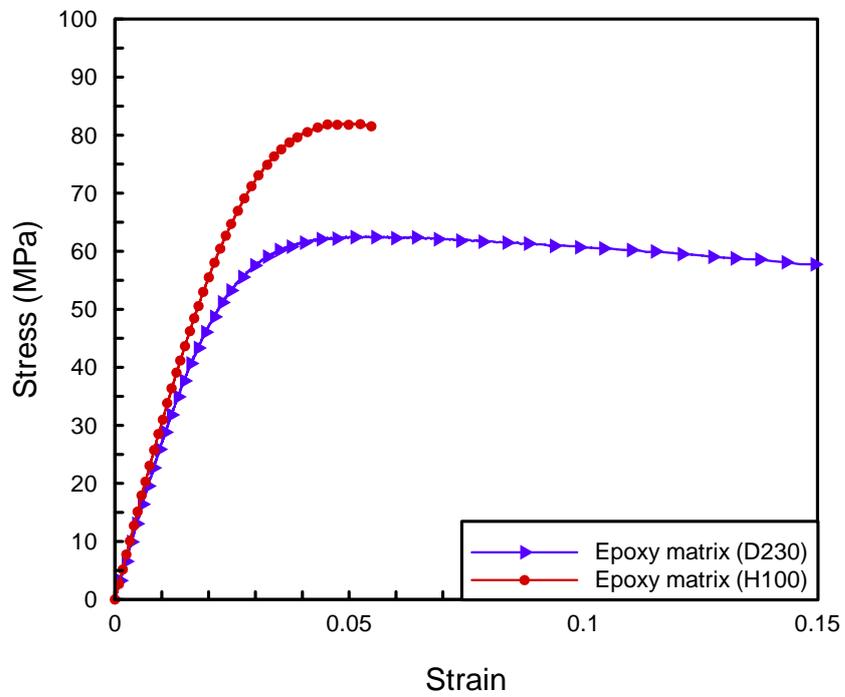


圖 3-2 延性基材與脆性基材樹脂系統之不同拉伸測試結果

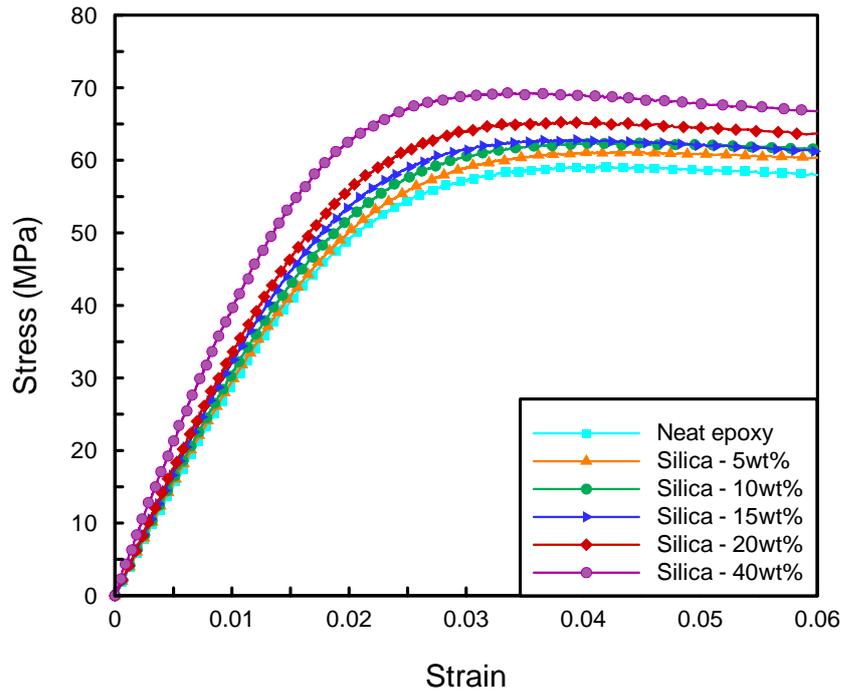


圖 3-3 添加不同二氧化矽之奈米複合材料(延性基材)拉伸試驗中拉伸應力對應變曲線圖

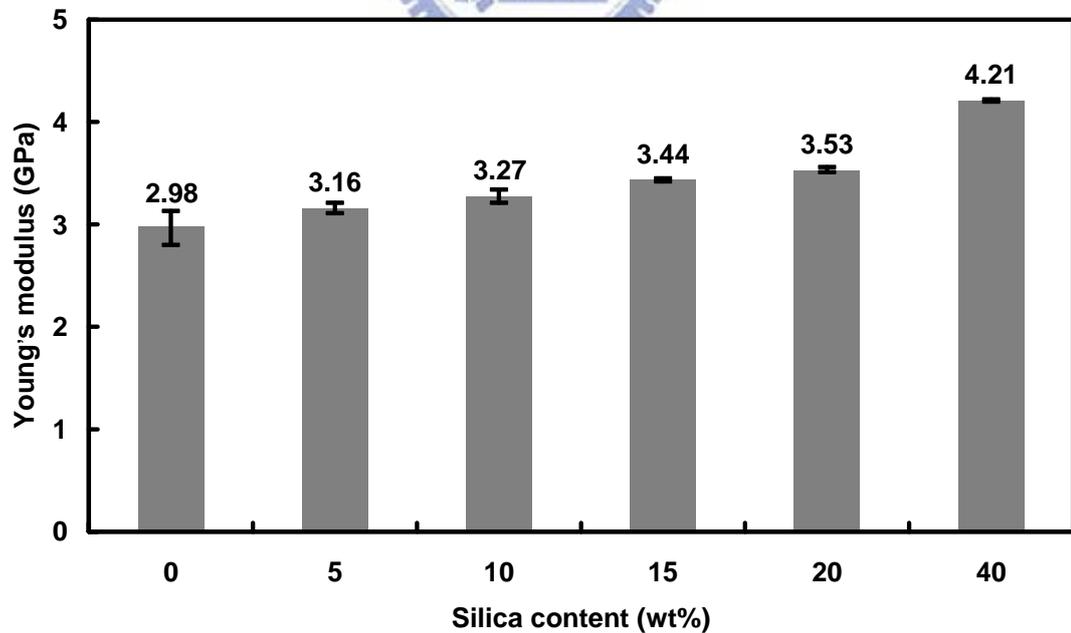


圖 3-4 根據不同二氧化矽含量相對於拉伸試驗之奈米複合材料(延性基材)拉伸模數(Modulus)柱狀圖

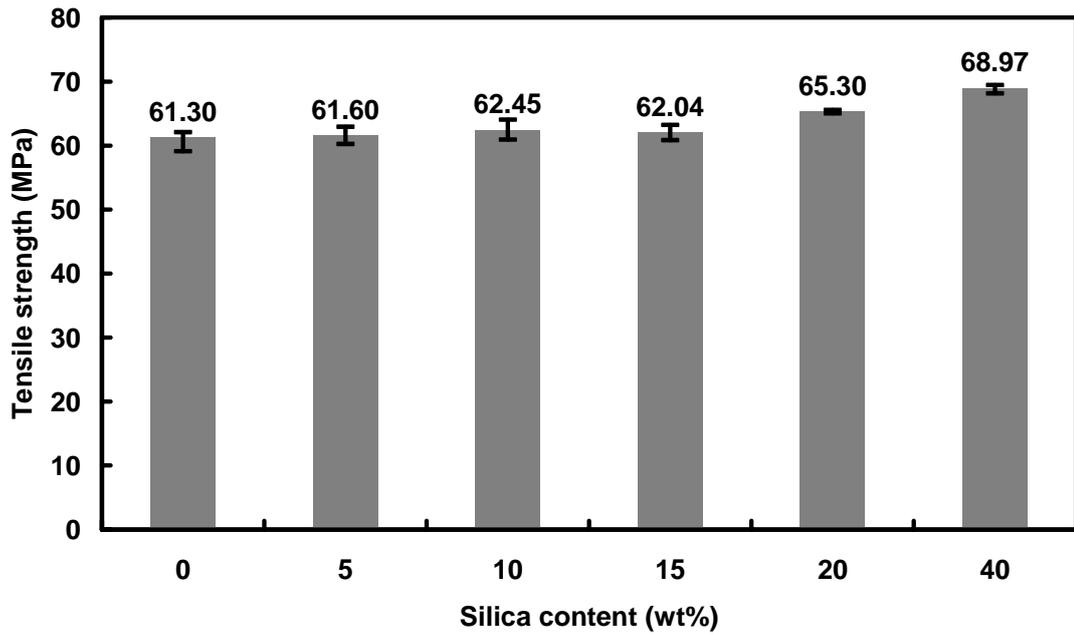


圖 3-5 根據不同二氧化矽含量相對於拉伸試驗之奈米複合材料(延性基材) 拉伸強度(Strength)柱狀圖

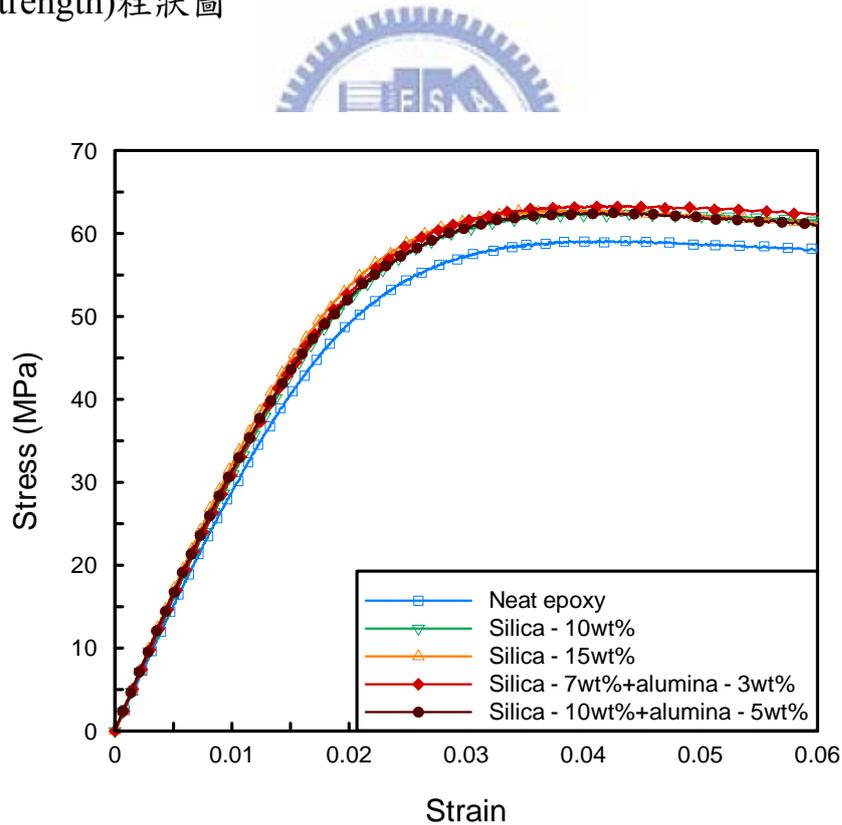


圖 3-6 雙重顆粒與同比含量二氧化矽奈米複合材料(延性基材)之拉伸應力對應變曲線圖，三氧化二鋁顆粒大小為 300nm

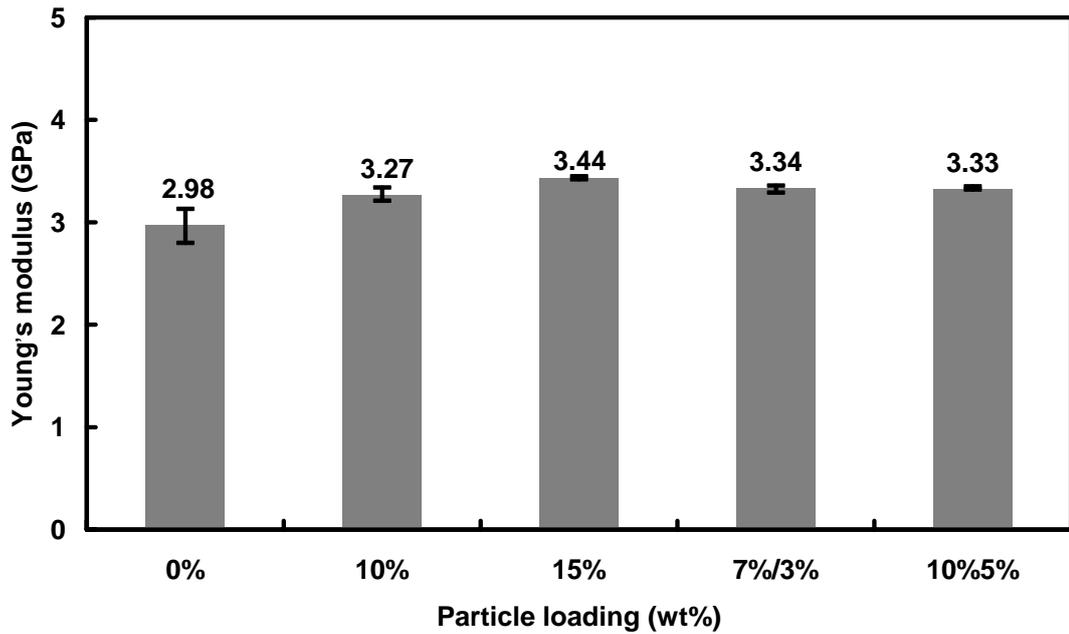


圖 3-7 雙重顆粒奈米複合材料(延性基材)與同比重含量二氧化矽之平均拉伸模數(Modulus)柱狀圖，(0%、10%為二氧化矽比重，7%/3%及 10%/5%為二氧化矽/三氧化二鋁比重，三氧化二鋁顆粒大小為 300nm)

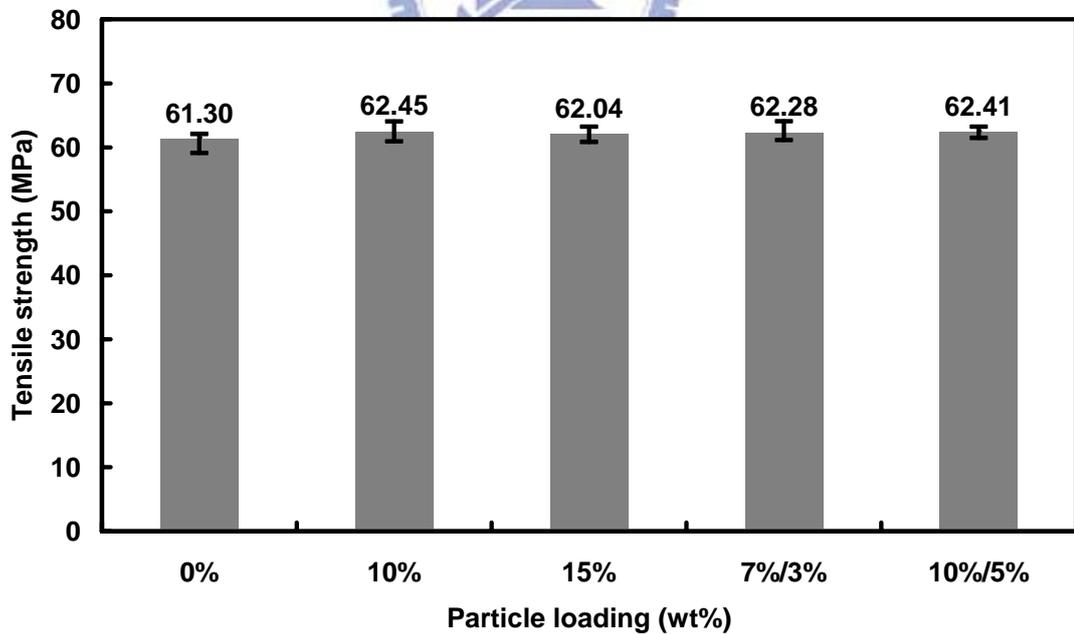


圖 3-8 雙重顆粒奈米複合材料(延性基材)與同比重含量二氧化矽之平均拉伸強度(Strength)柱狀圖，(0%、10%為二氧化矽比重，7%/3%及 10%/5%為二氧化矽/三氧化二鋁比重，三氧化二鋁顆粒大小為 300nm)

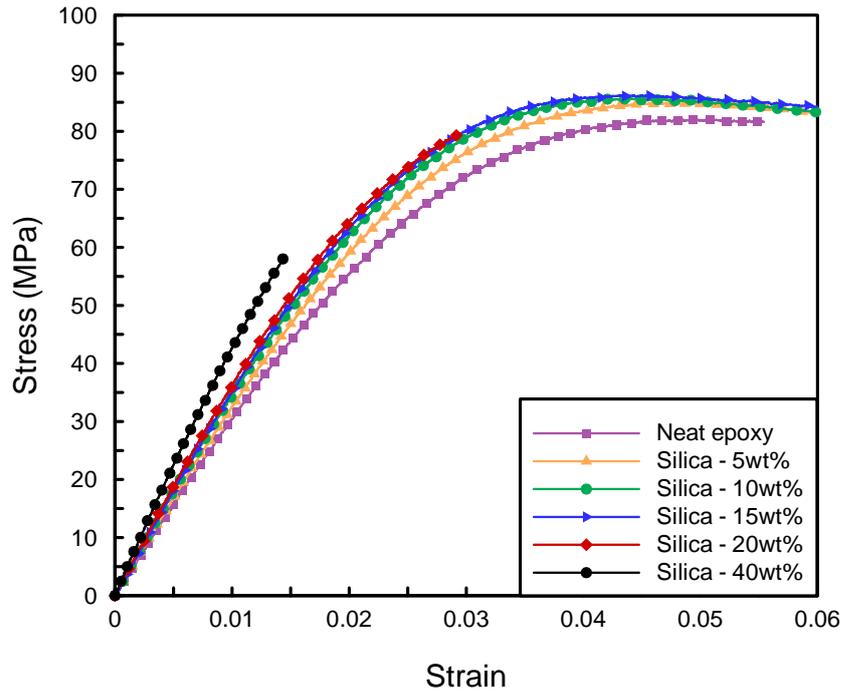


圖 3-9 添加不同二氧化矽之奈米複合材料(脆性基材)拉伸試驗中拉伸應力對應變曲線圖

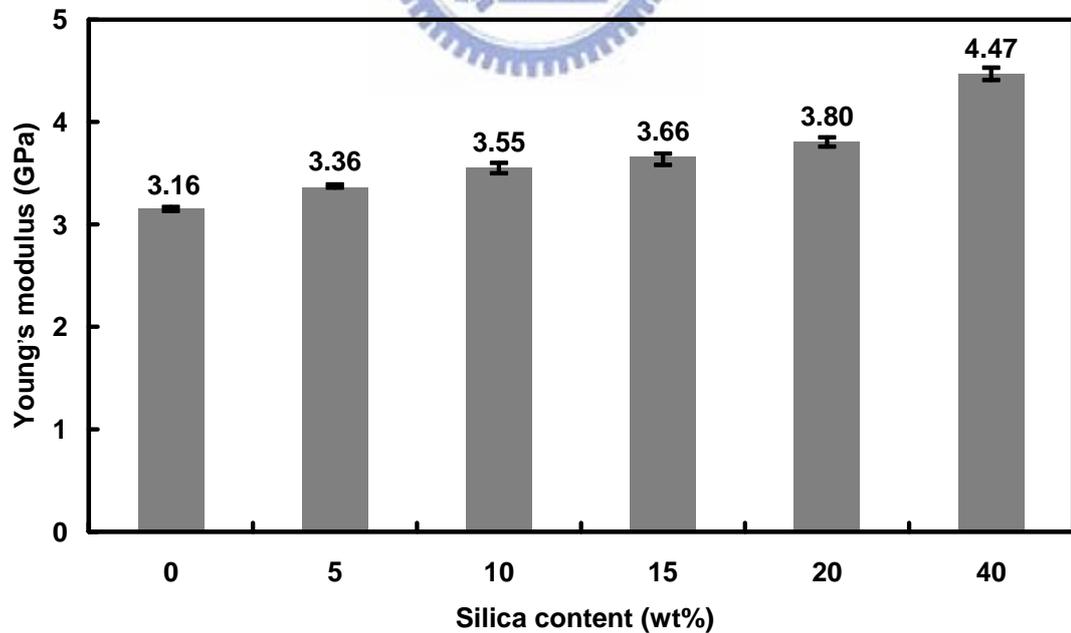


圖 3-10 根據不同二氧化矽含量相對於拉伸試驗之奈米複合材料(脆性基材)拉伸模數(Modulus)柱狀圖

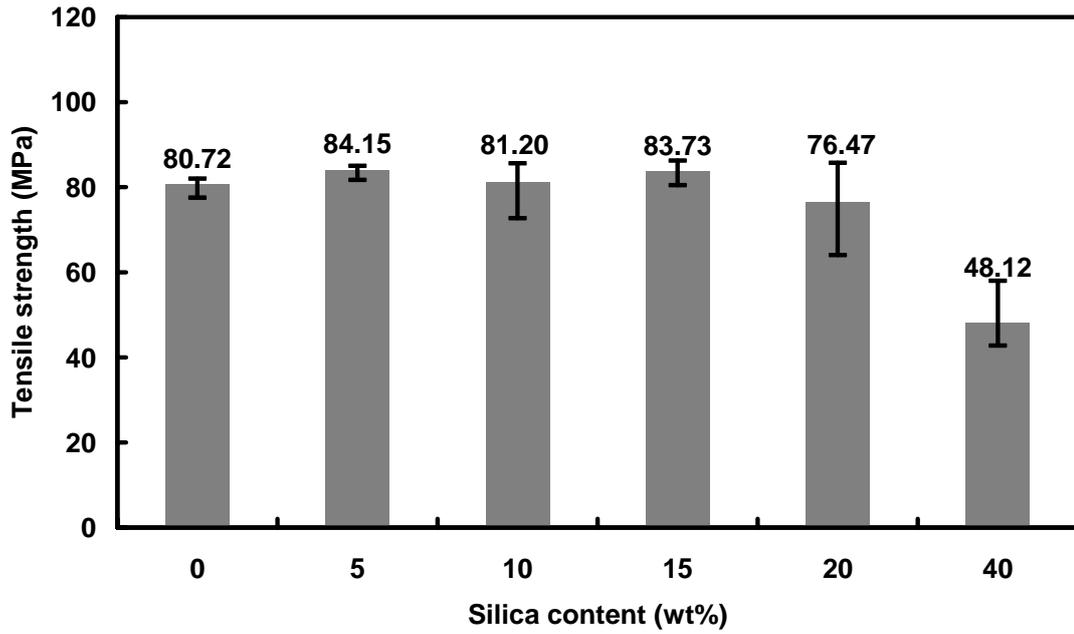


圖 3-11 根據不同二氧化矽含量相對於拉伸試驗之奈米複合材料(脆性基材) 拉伸強度(Strength)柱狀圖

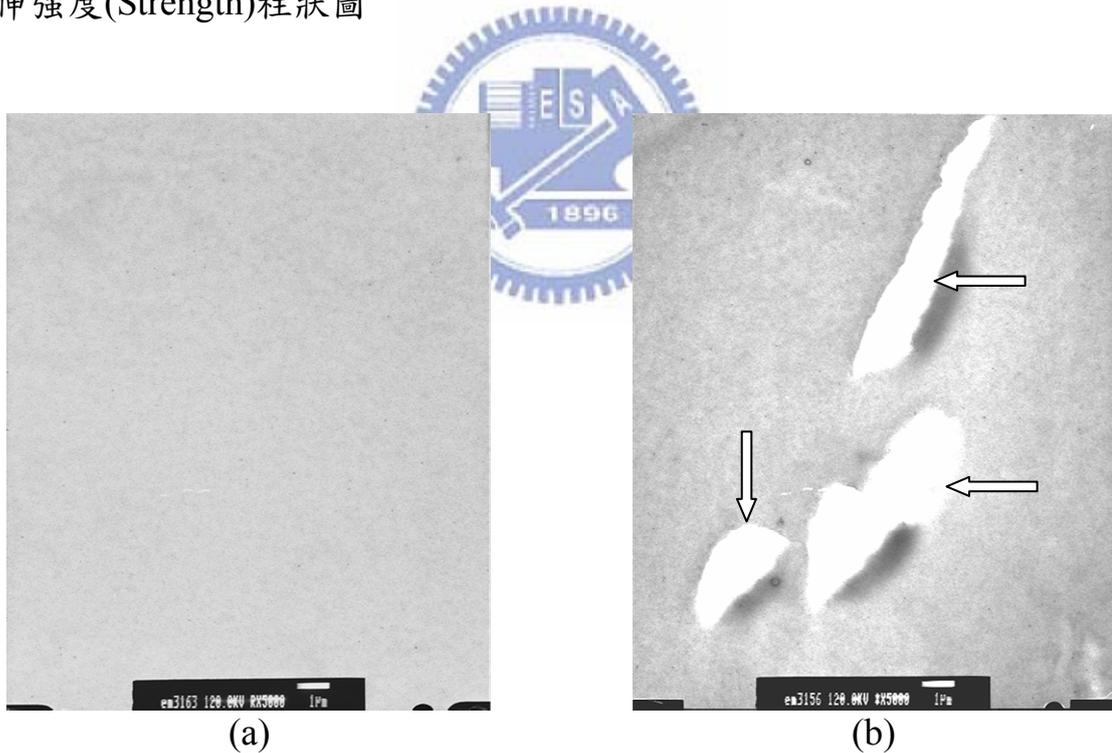


圖 3-12 含量 40wt%之二氧化矽奈米複合材料經由穿透式電子顯微鏡(TEM) 觀測其樣貌，放大倍率為五千倍，(a)為延性基材，(b)為脆性基材(箭頭所指 為缺陷位置)

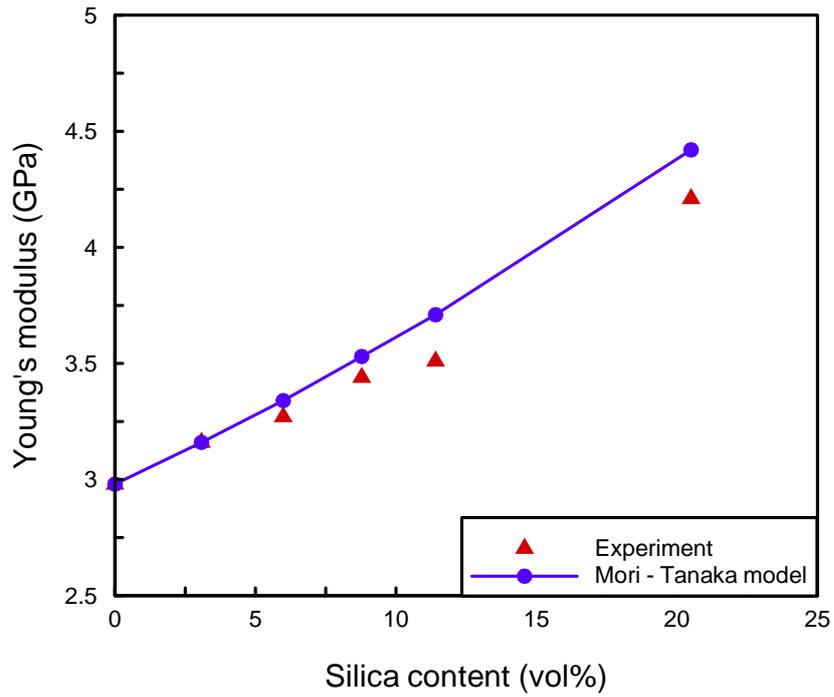


圖 3-13 二氧化矽奈米複合材料(延性基材)拉伸模數與Mori-Tanaka Model之嵌合曲線

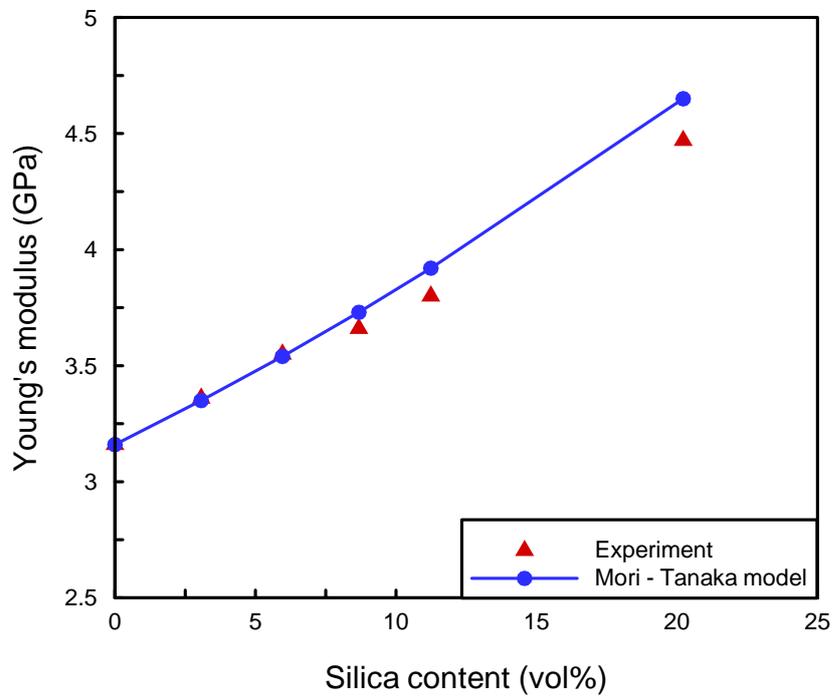


圖 3-14 二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)拉伸模數與Mori-Tanaka Model之嵌合曲線

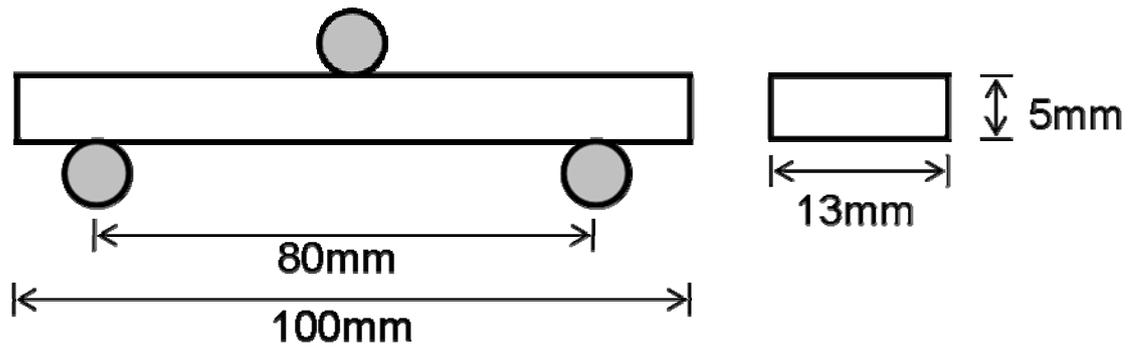


圖 3-15 三點式彎曲試片(Three point bending)之規格圖

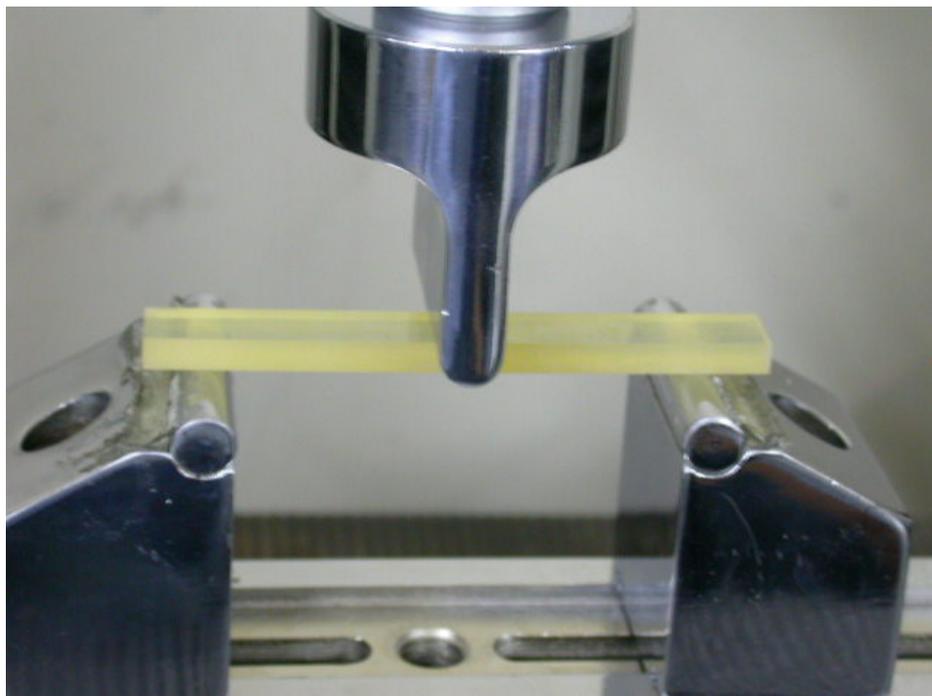


圖 3-16 彎曲測試實驗儀器架設概觀

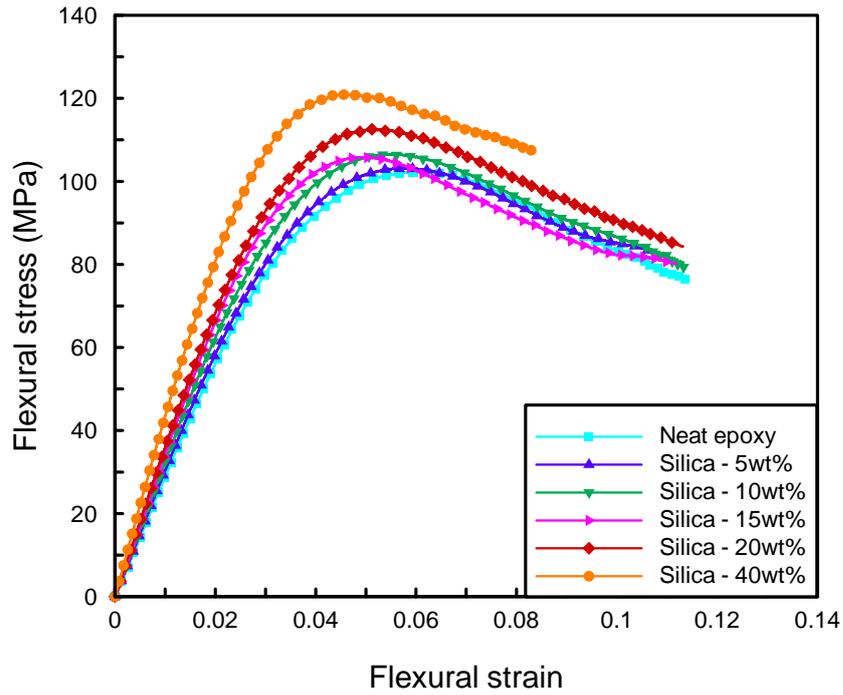


圖 3-17 添加不同二氧化矽之奈米複合材料(延性基材)彎曲試驗中彎曲應力對應變曲線圖

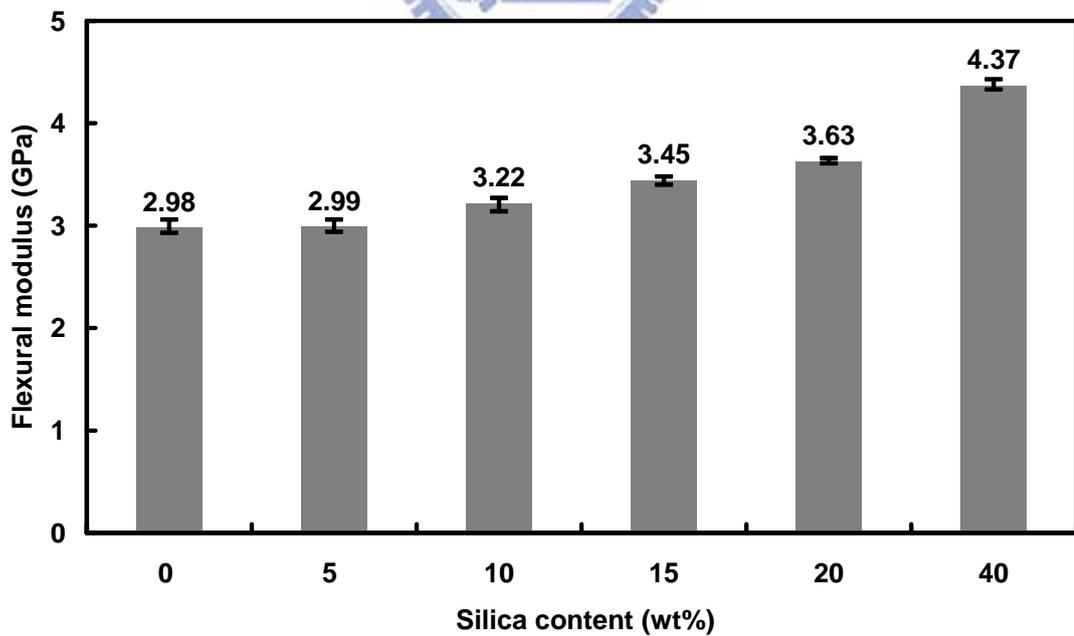


圖 3-18 根據不同二氧化矽含量相對於彎曲試驗之奈米複合材料(延性基材)彎曲模數(Modulus)柱狀圖

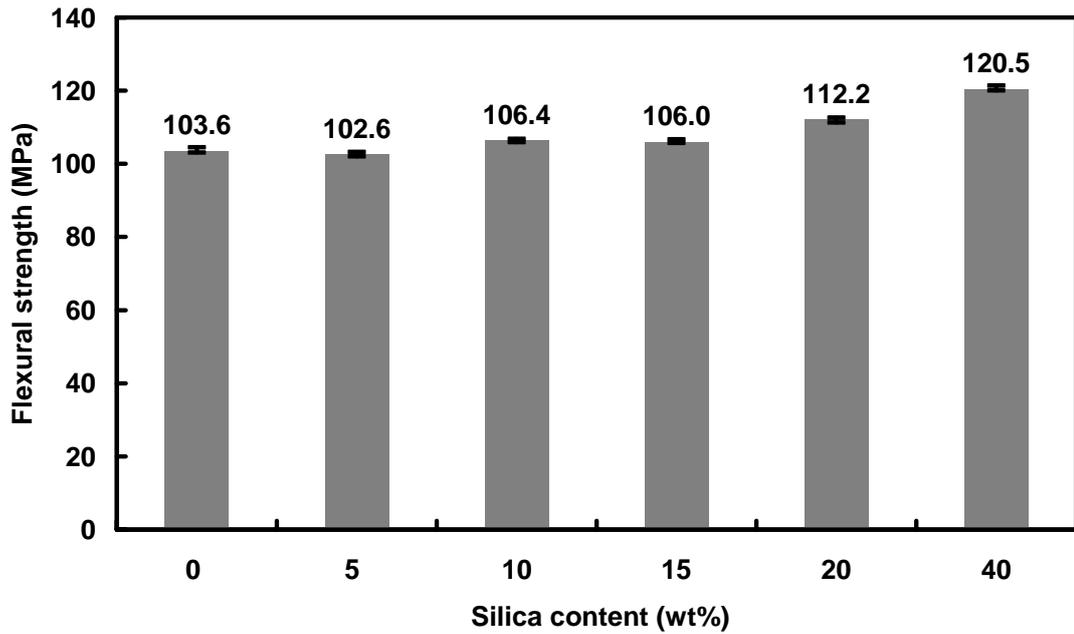


圖 3-19 根據不同二氧化矽含量相對於彎曲試驗之奈米複合材料(延性基材)彎曲強度(Strength)柱狀圖

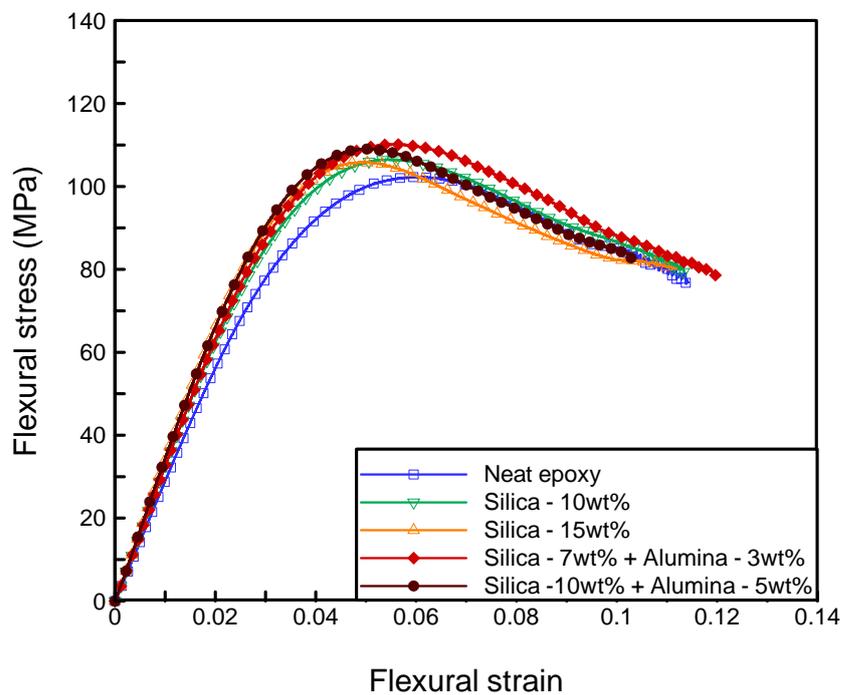


圖 3-20 雙重顆粒與同比含量二氧化矽奈米複合材料(延性基材)之彎曲應力對應變曲線圖，三氧化二鋁顆粒大小為 300nm

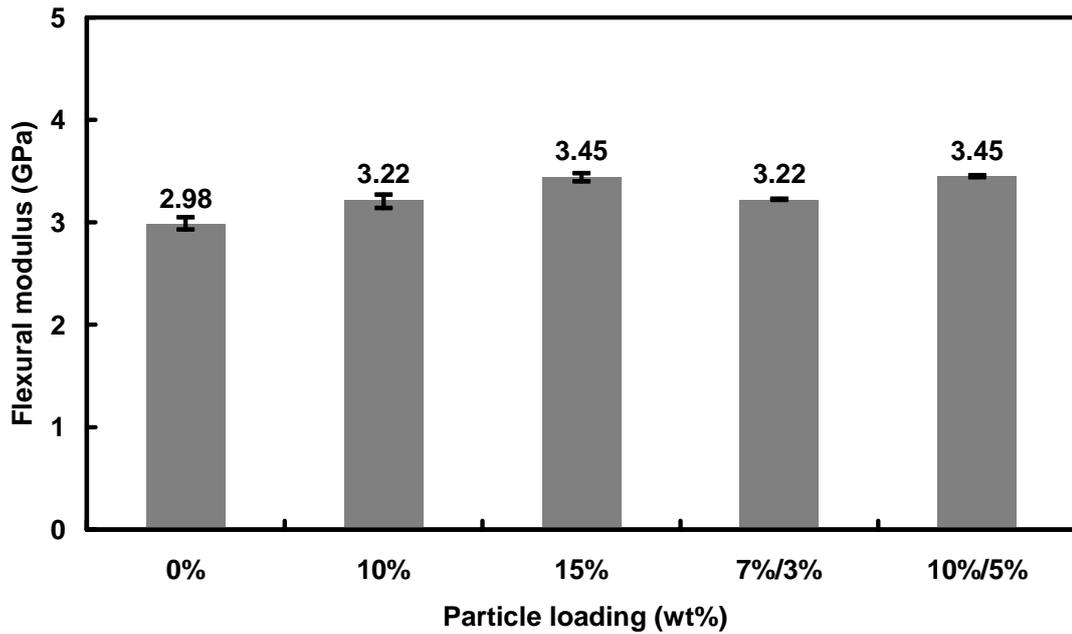


圖 3-21 雙重顆粒奈米複合材料(延性基材)與同比重含量二氧化矽之平均彎曲模數(Modulus)柱狀圖，(0%、10%為二氧化矽比重，7%/3%及 10%/5%為二氧化矽/三氧化二鋁比重，三氧化二鋁顆粒大小為 300nm)

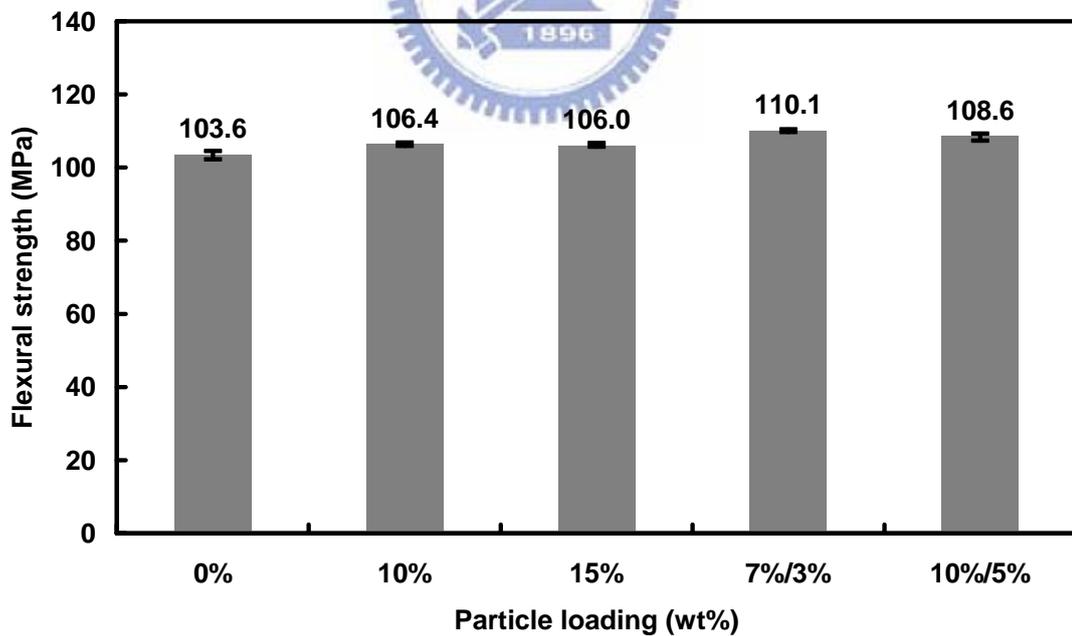


圖 3-22 雙重顆粒奈米複合材料(延性基材)與同比重含量二氧化矽之平均彎曲強度(Strength)柱狀圖，(0%、10%為二氧化矽比重，7%/3%及 10%/5%為二氧化矽/三氧化二鋁比重，三氧化二鋁顆粒大小為 300nm)

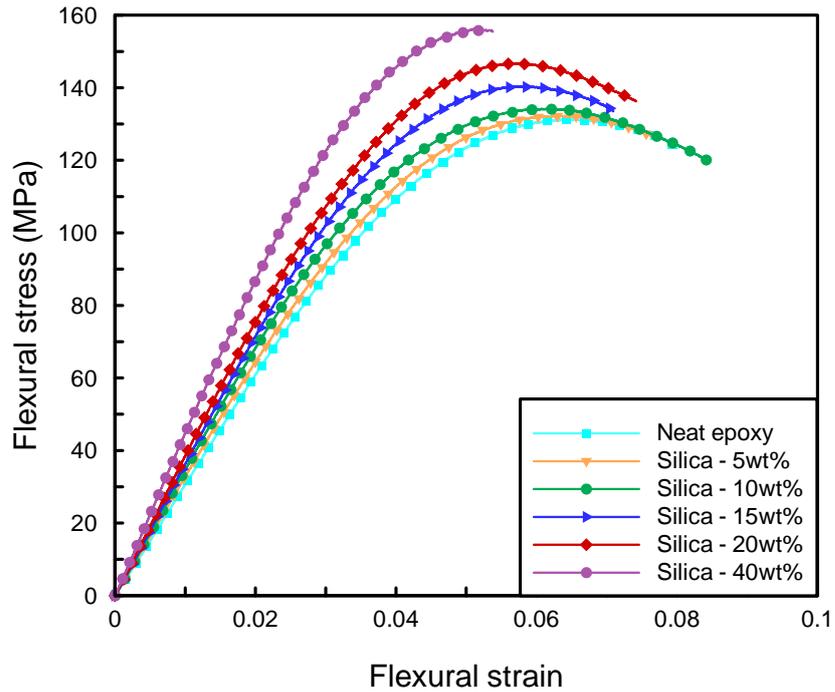


圖 3-23 添加不同二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)彎曲試驗中彎曲應力對
應變曲線圖

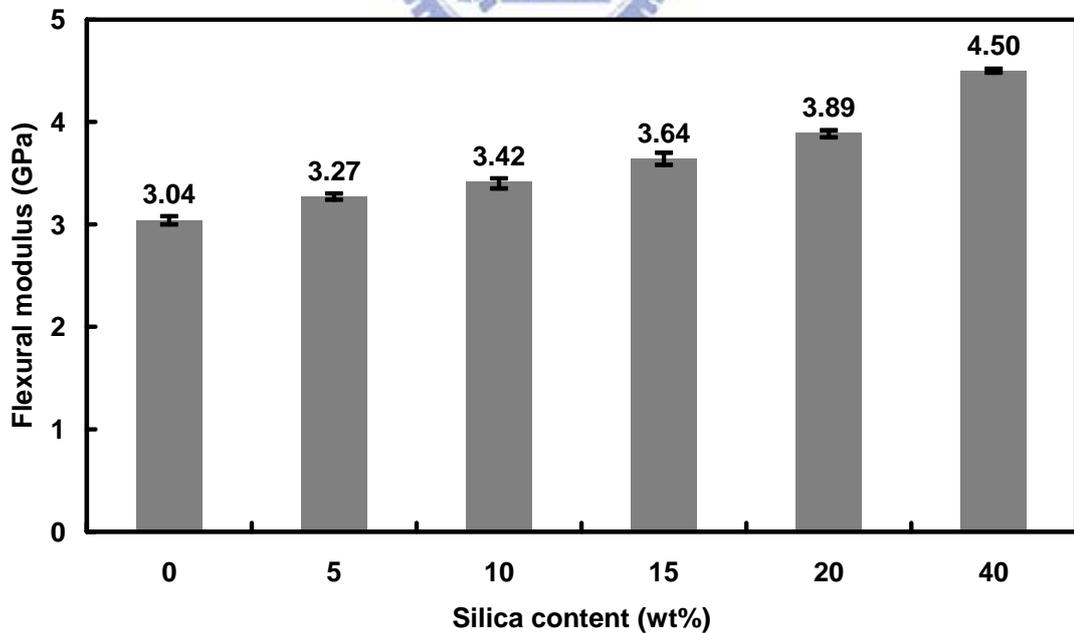


圖 3-24 根據不同二氧化矽含量相對於彎曲試驗之奈米複合材料(脆性基材)
彎曲模數(Modulus)柱狀圖

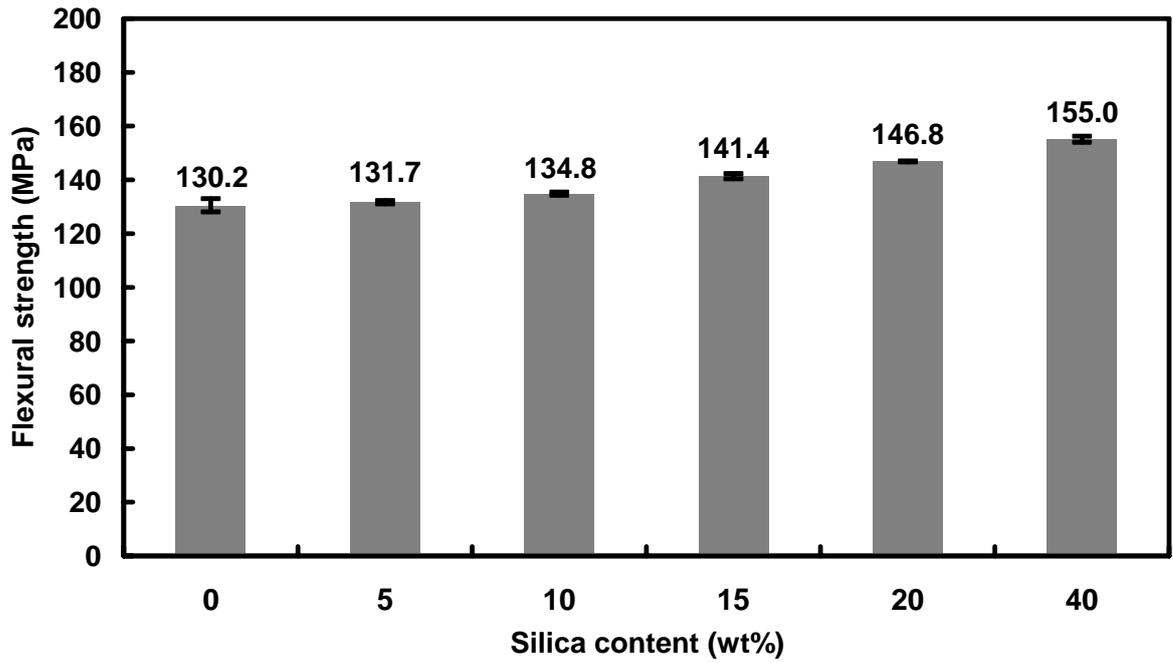


圖 3-25 根據不同二氧化矽含量相對於彎曲試驗之奈米複合材料(脆性基材)彎曲強度(Strength)柱狀圖

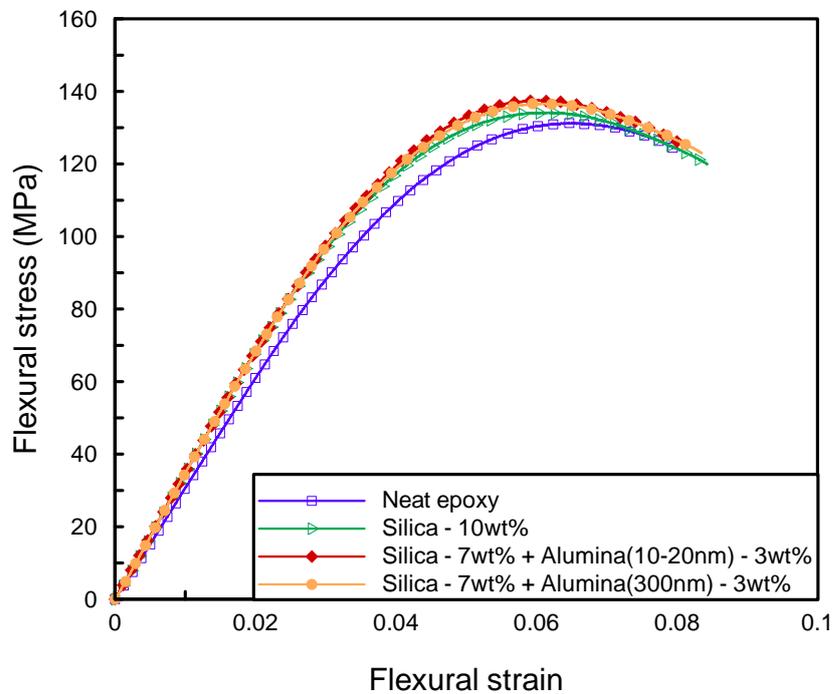


圖 3-26 雙重顆粒奈米複合材料(脆性基材)與同比重含量二氧化矽之彎曲應力對應變曲線圖

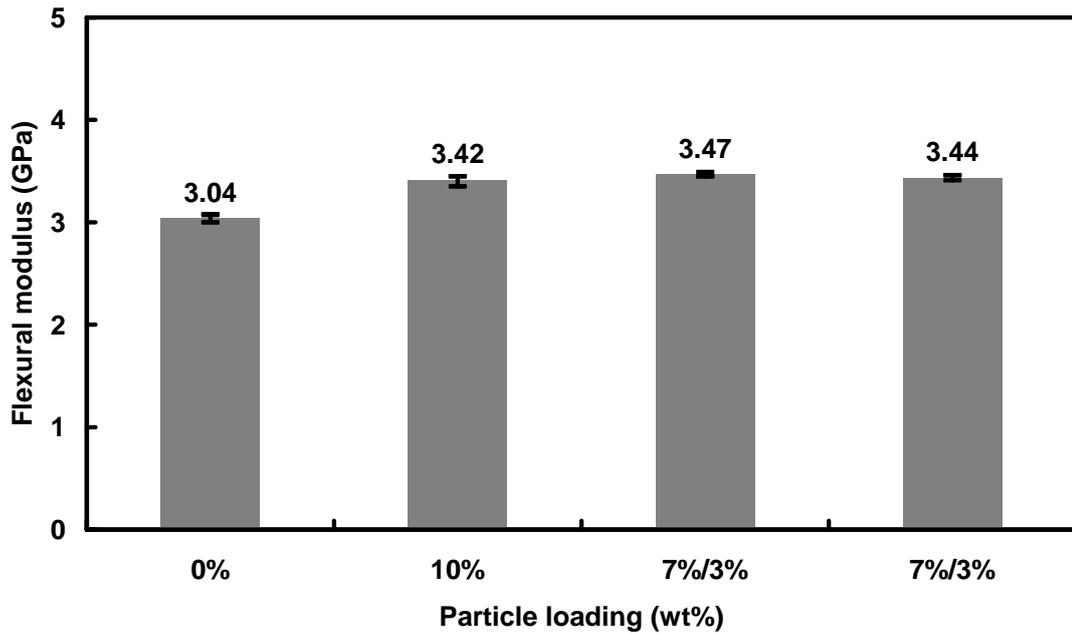


圖 3-27 雙重顆粒奈米複合材料(脆性基材)與同比含量二氧化矽之平均彎曲模數(Modulus)柱狀圖，(0%、10%為二氧化矽比重，7%/3% 為二氧化矽/三氧化二鋁比重，三氧化二鋁顆粒大小由左至右分別為 10~20nm 及 300nm

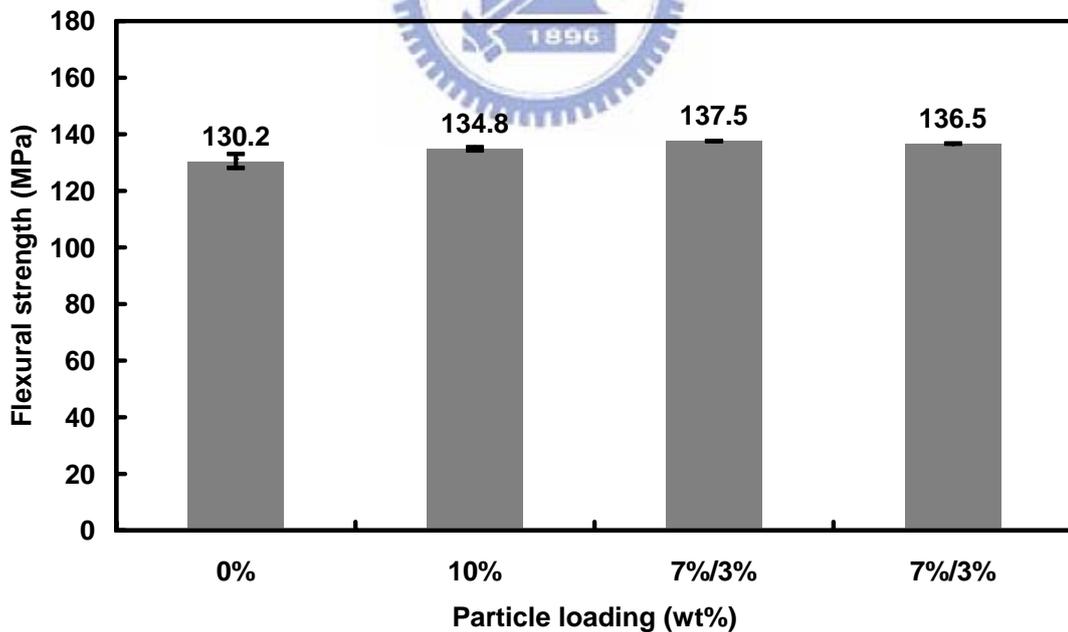


圖 3-28 雙重顆粒奈米複合材料(脆性基材)與同比含量二氧化矽之平均彎曲強度(Strength)柱狀圖，(0%、10%為二氧化矽比重，7%/3% 為二氧化矽/三氧化二鋁比重，三氧化二鋁顆粒大小由左至右分別為 10~20nm 及 300nm

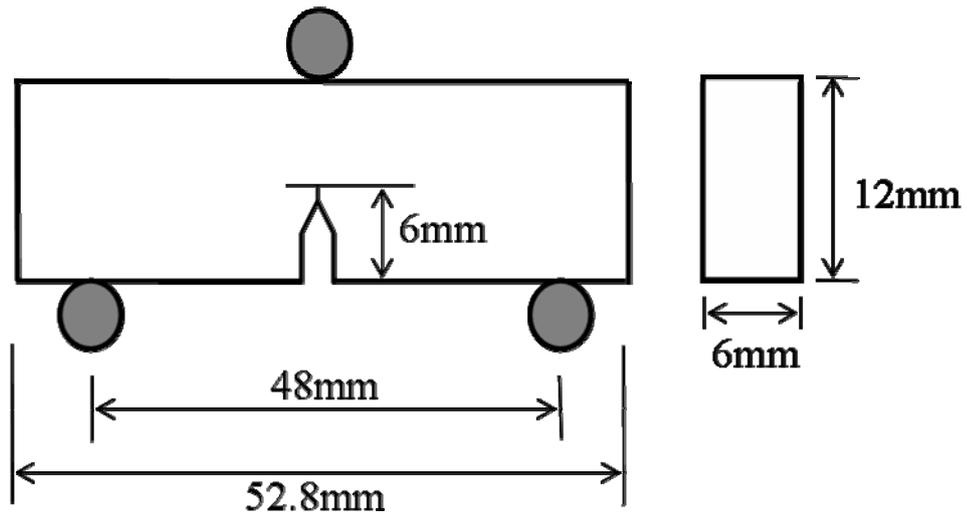


圖 3-29 奈米複合材料(延性基材)破壞韌性測試試片規格。

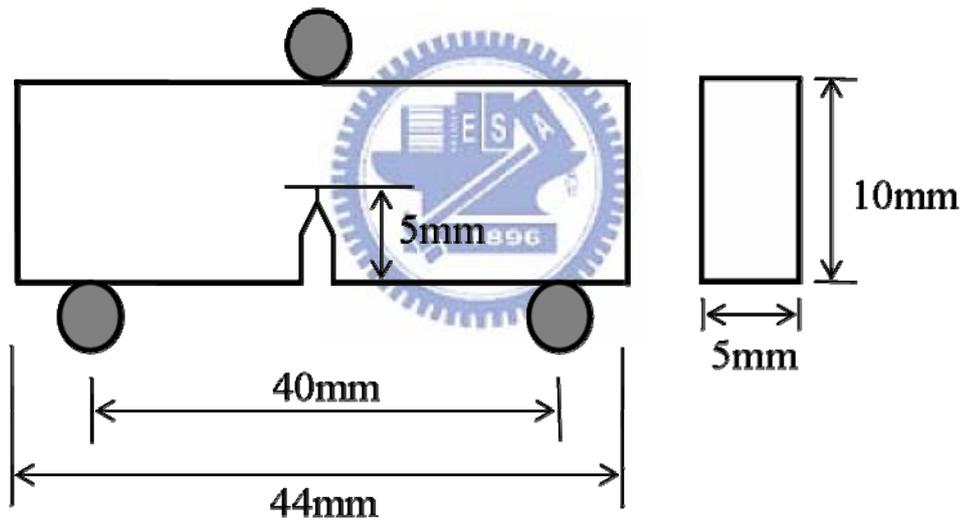


圖 3-30 奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性測試試片規格

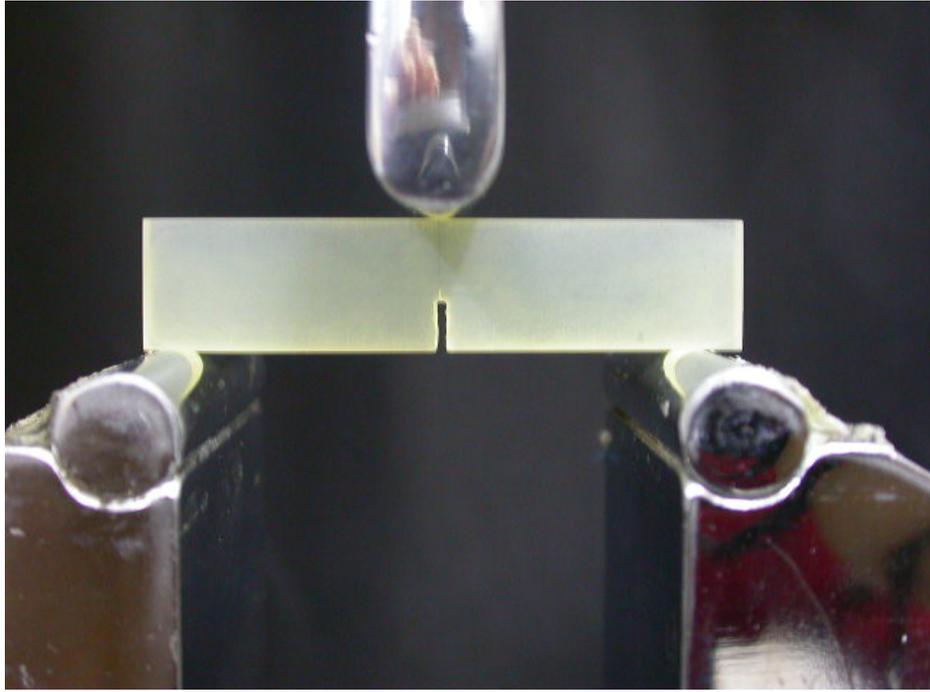


圖 3-31 破壞韌性實驗儀器架設概觀

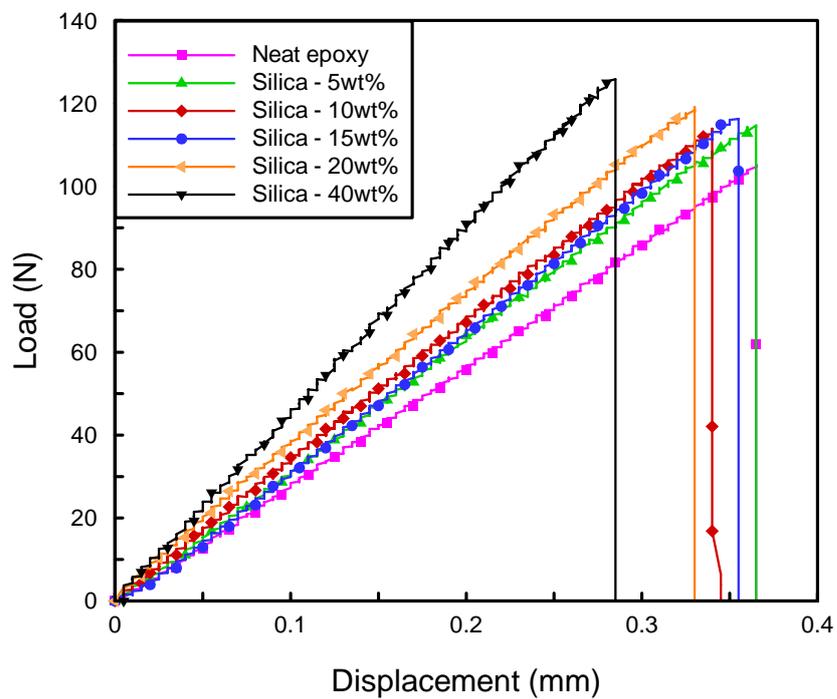


圖 3-32 不同二氧化矽含量奈米複合材料(延性基材)破壞韌性測試負載荷重對位移曲線圖

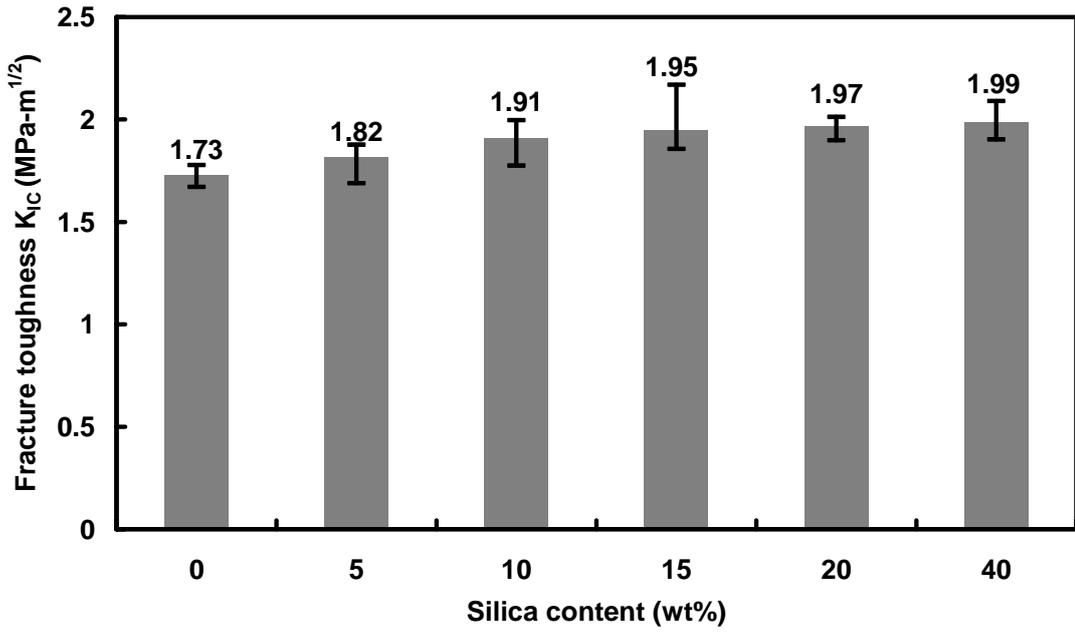


圖 3-33 不同二氧化矽含量之奈米複合材料(延性基材)平均破壞韌性 (Fracture toughness K_{IC})柱狀圖

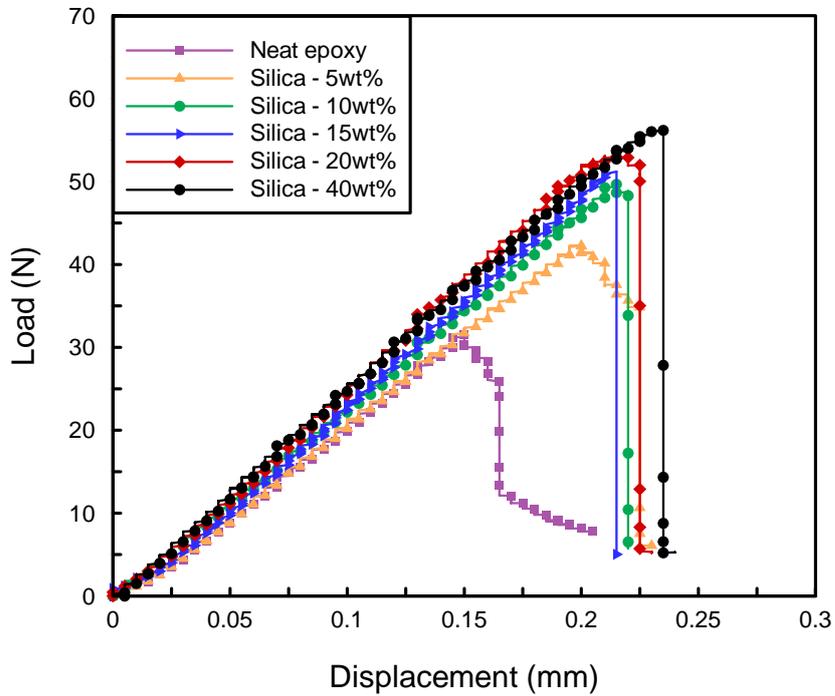


圖 3-34 不同二氧化矽含量奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性測試負載荷重對位移曲線圖

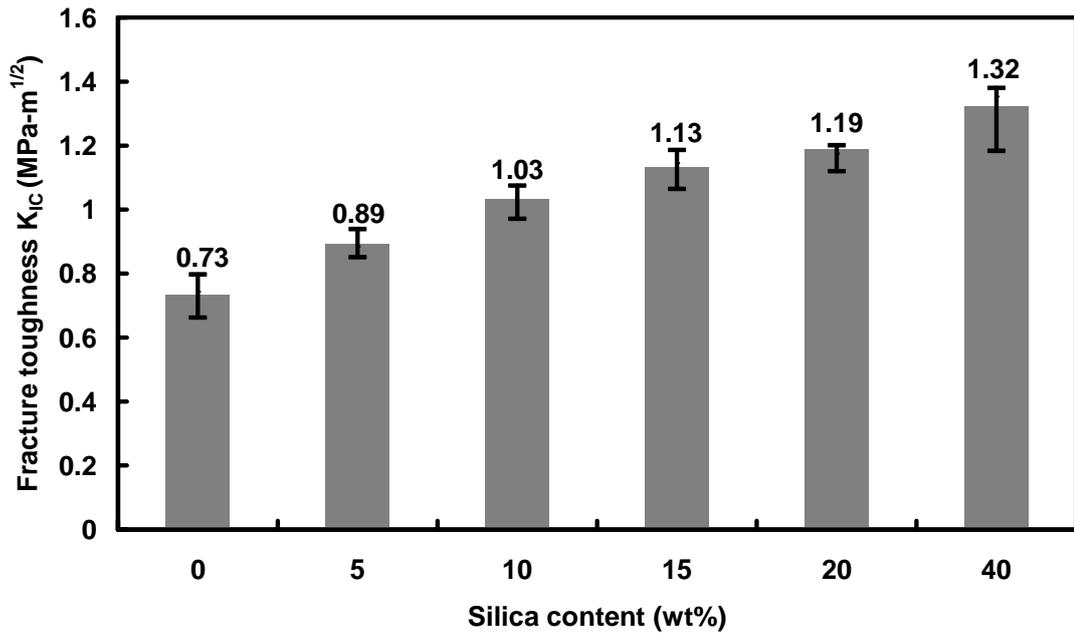


圖 3-35 不同二氧化矽含量之奈米複合材料(脆性基材)平均破壞韌性 (Fracture toughness K_{IC})柱狀圖

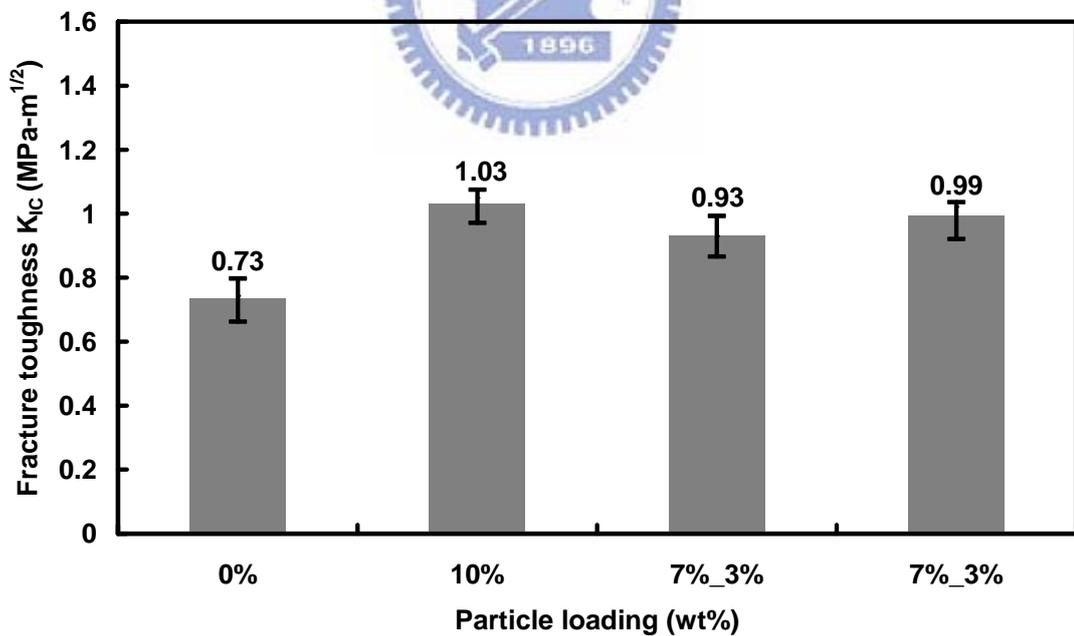


圖 3-36 雙重顆粒奈米複合材料(脆性基材)與同比重含量二氧化矽之平均破壞韌性(Fracture toughness K_{IC})柱狀圖，(0%、10%為二氧化矽之比重，7%/3%為二氧化矽/三氧化二鋁之比重，三氧化二鋁顆粒大小由左至右分別為 10~20nm 及 300nm)

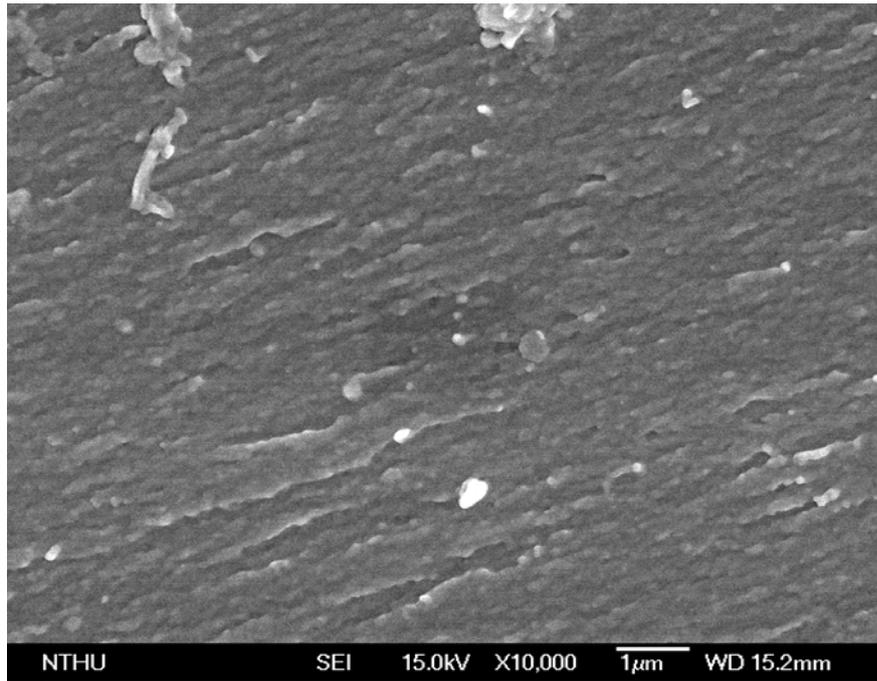


圖 3-37 二氧化矽含量5wt%於奈米複合材料(延性基材)之拉伸斷面圖

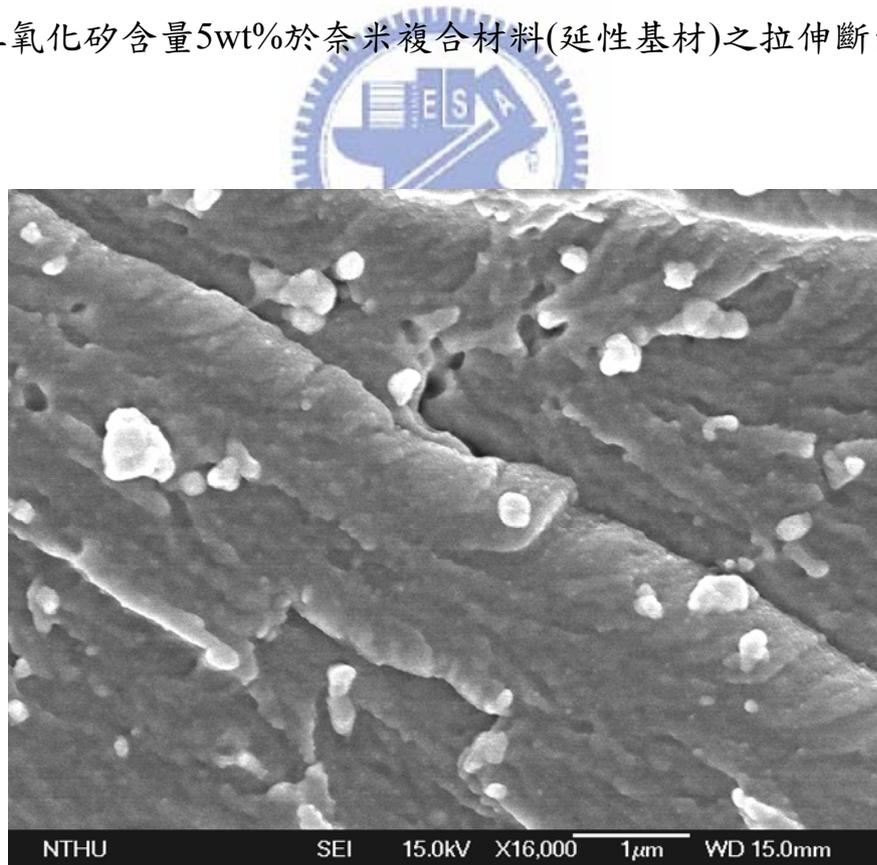


圖 3-38 二種不同顆粒7wt% SiO_2 +3wt% Al_2O_3 之奈米複合材料(延性基材)之拉伸斷面圖

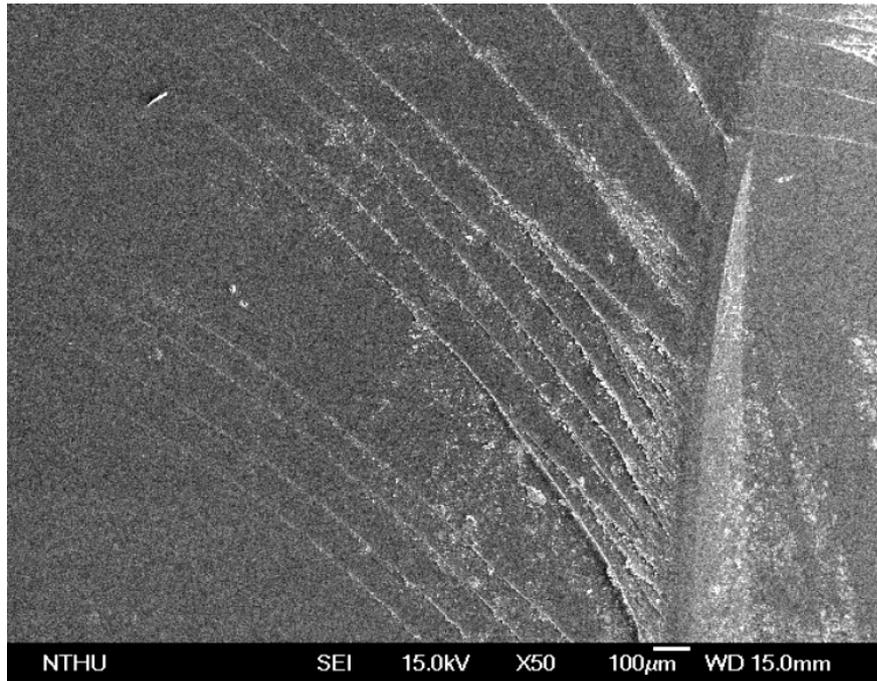
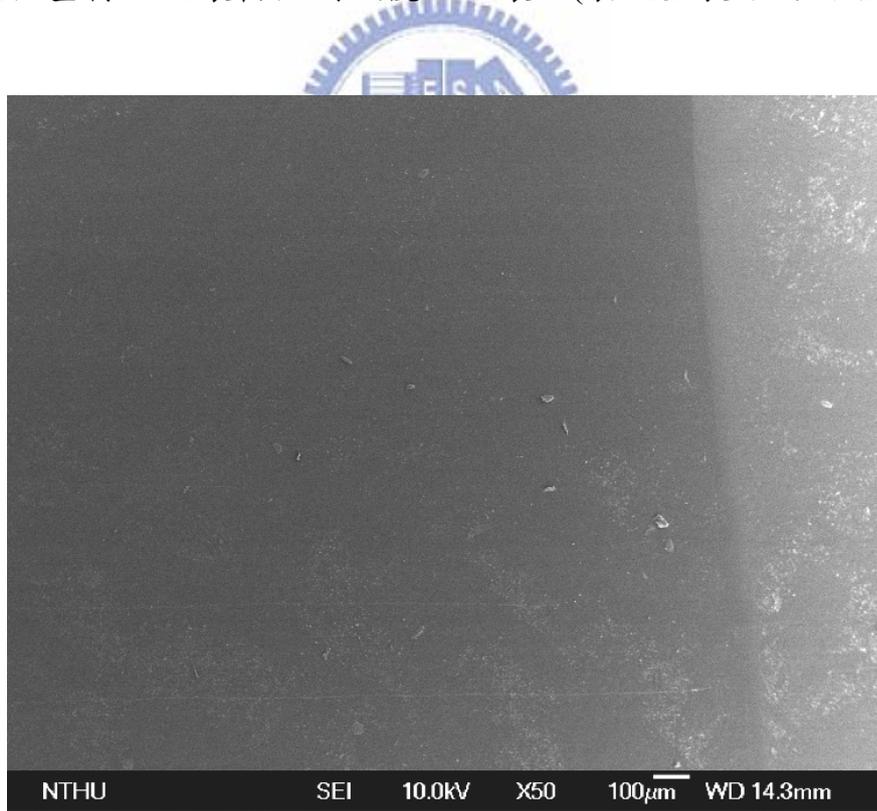
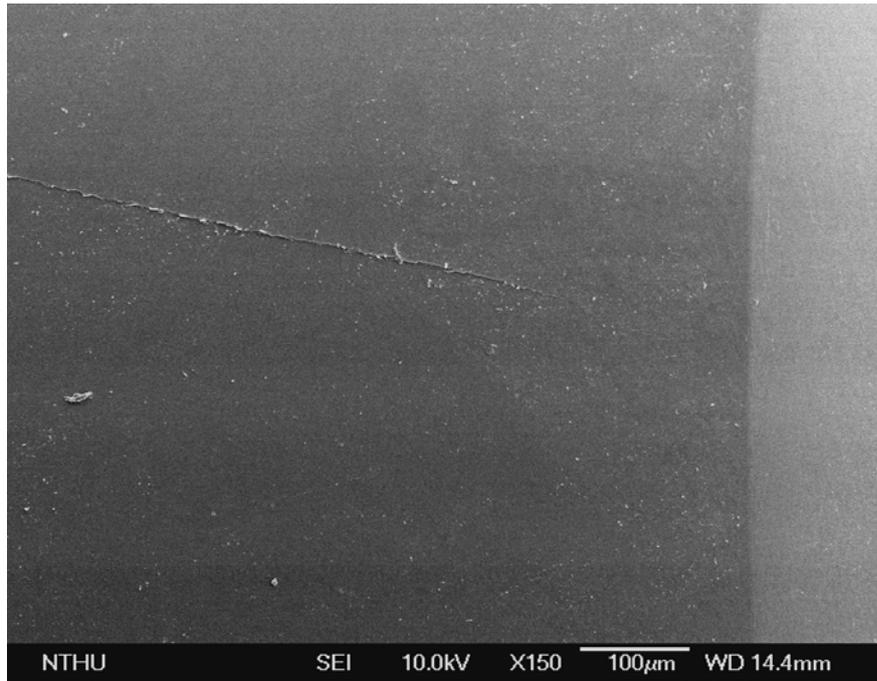


圖 3-39 延性基材於破壞韌性測試後之破壞面(裂紋生長方向由右至左)



(a)

圖 3-40 脆性基材於破壞韌性測試後之破壞面，(裂紋生長方向由右至左) (a) 放大倍率五十倍 (b) 放大倍率一百五十倍



(b)

圖 3-40 脆性基材於破壞韌性測試後之破壞面，(裂紋生長方向由右至左)，
(a)放大倍率五十倍(b)放大倍率一百五十倍(續)

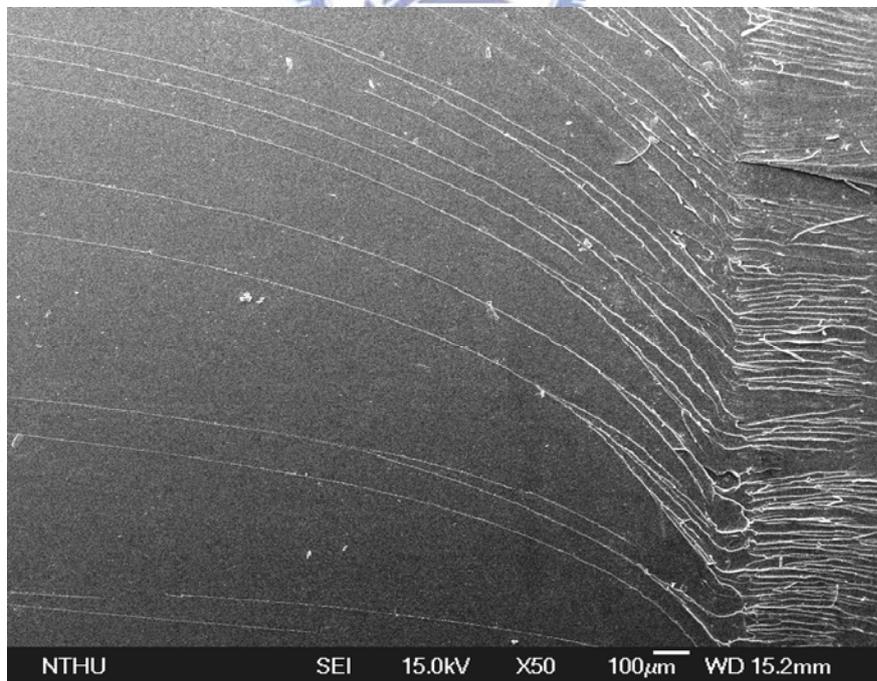


圖 3-41 含量10wt%二氧化矽奈米複合材料(延性基材)經由破壞韌測試後於
斷面巨觀破壞面，(裂紋生長方向由右至左)

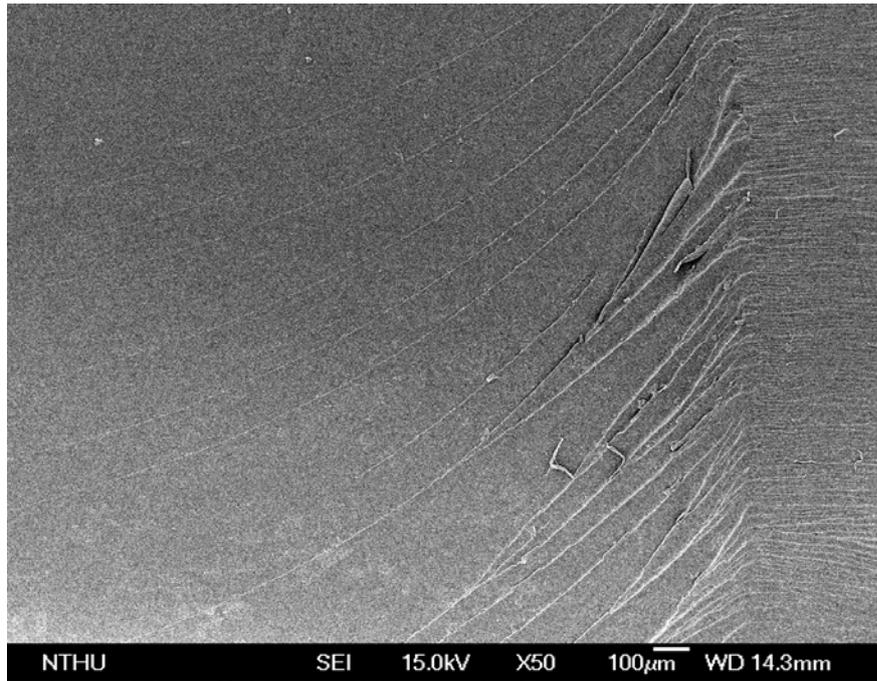


圖 3-42 含量20wt%二氧化矽奈米複合材料(延性基材) 經由破壞韌性測試後於斷面巨觀破壞面，(裂紋生長方向由右至左)

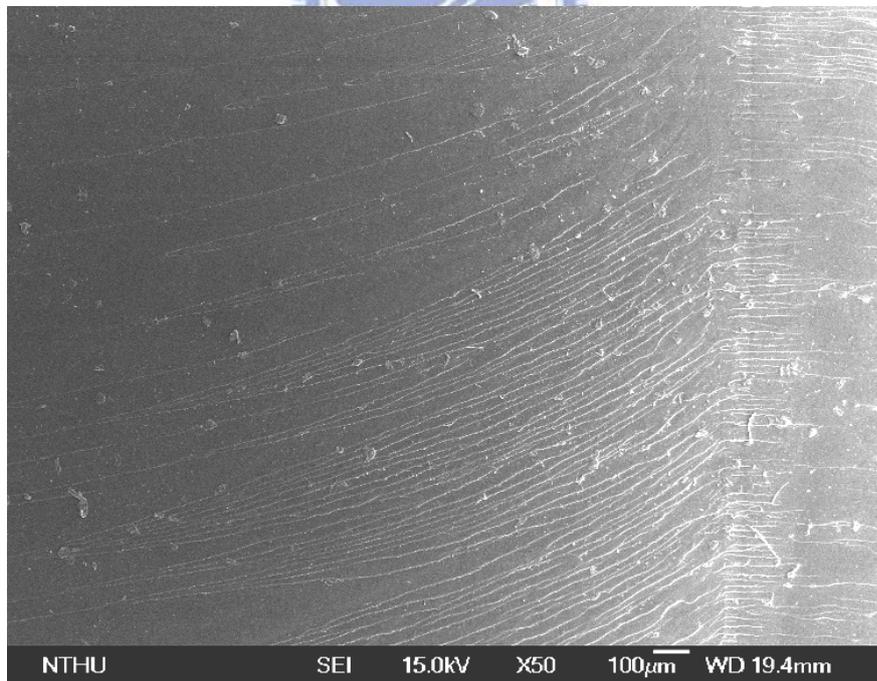


圖 3-43 含量40wt%二氧化矽奈米複合材料(延性基材)經由破壞韌性測試後於斷面巨觀破壞面，(裂紋生長方向由右至左)

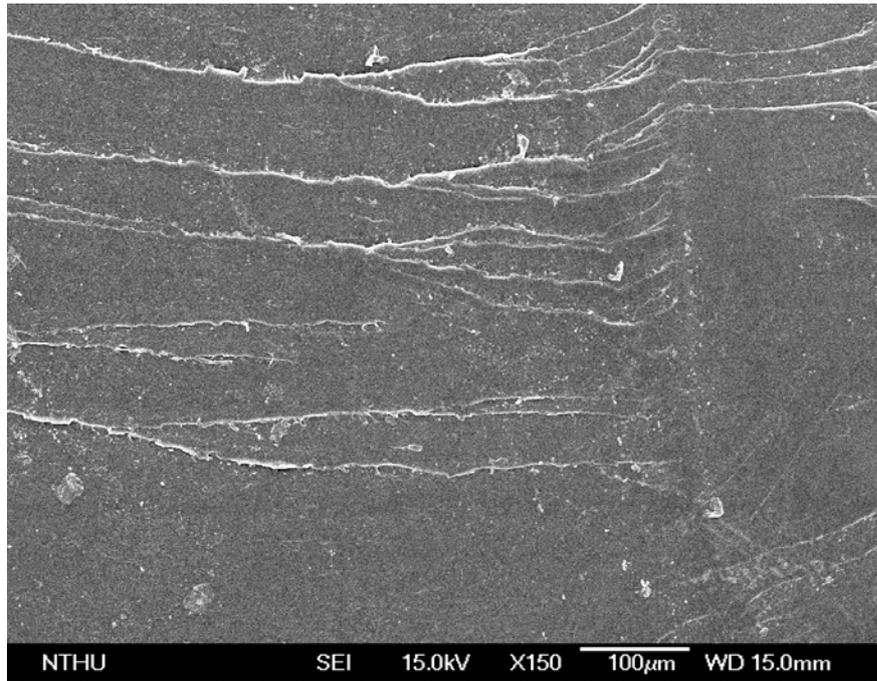


圖 3-44 含量10wt%二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)經由破壞韌性測試後於斷面巨觀破壞面，(裂紋生長方向由右至左)

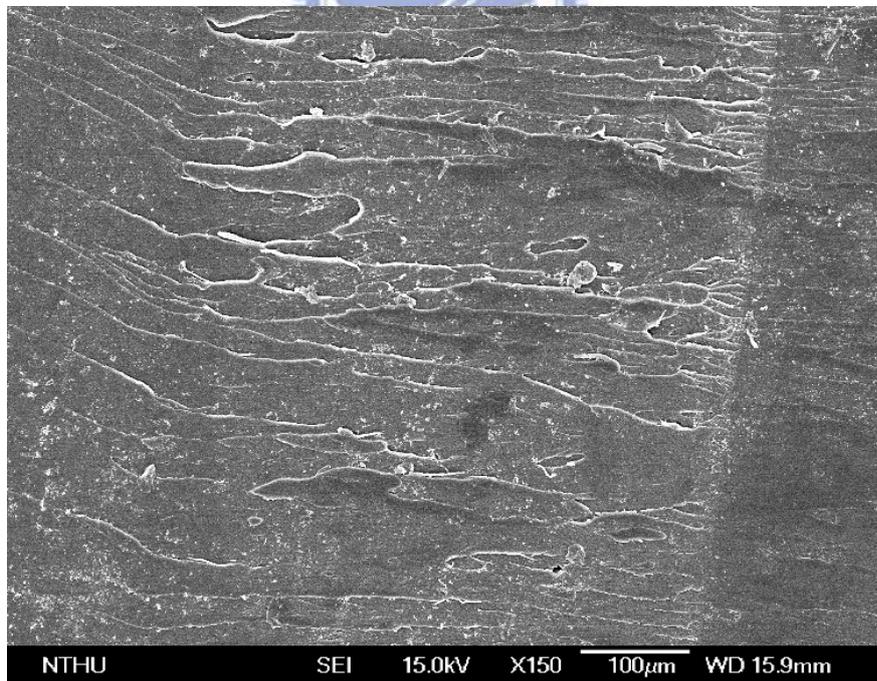
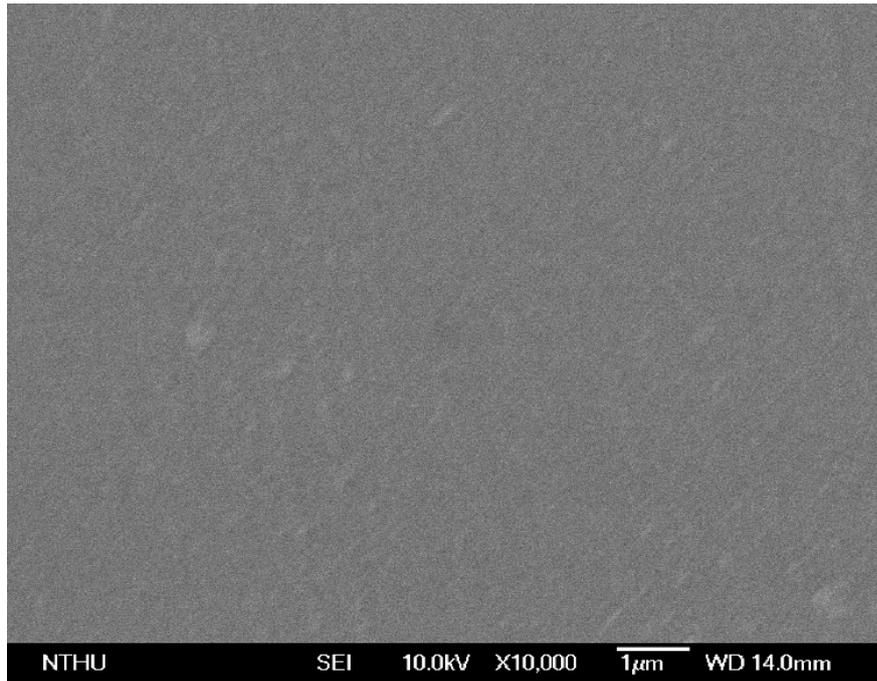
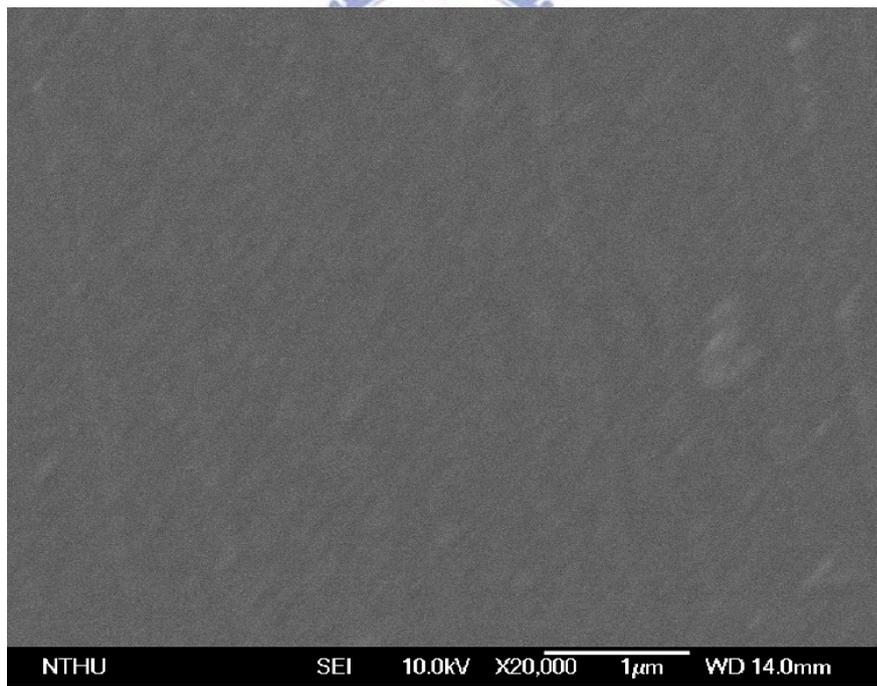


圖 3-45 含量40wt%二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)經由破壞韌性測試後於斷面巨觀破壞面，(裂紋生長方向由右至左)

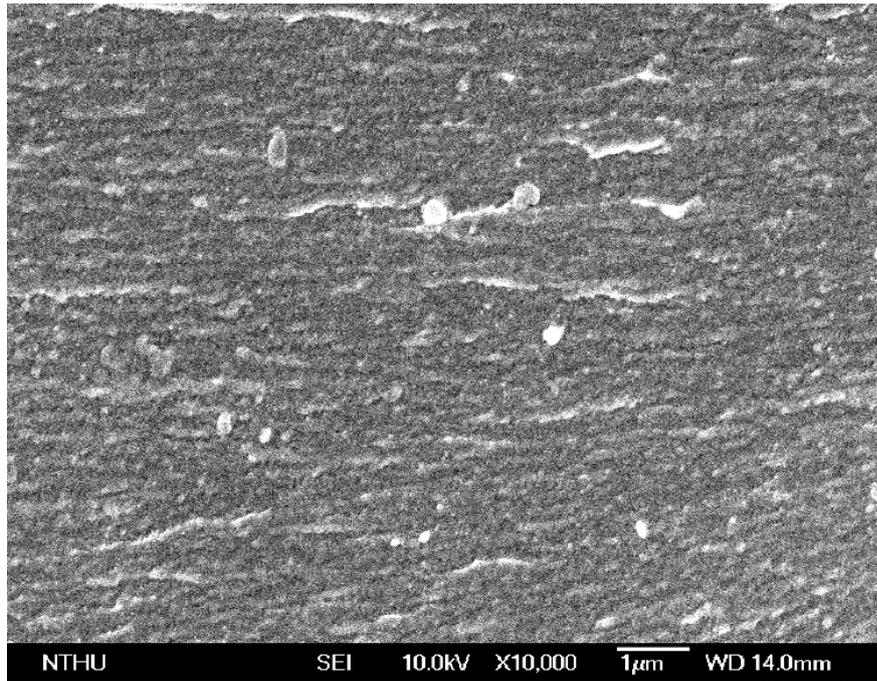


(a)10000倍

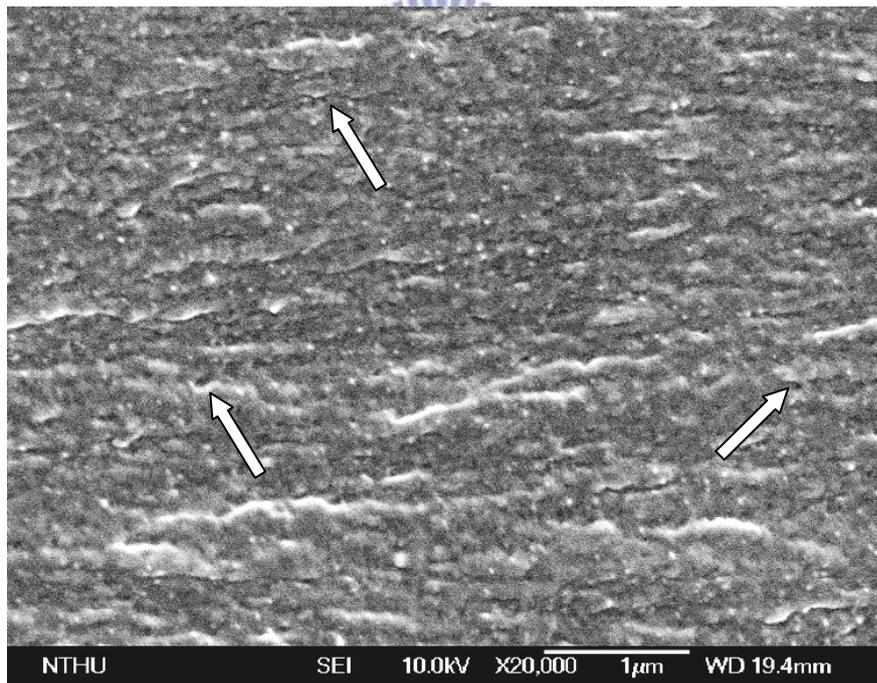


(b)20000倍

圖 3-46 延性基材於破壞韌性測試後高倍下之破壞面，(a)放大倍率一萬倍(b)放大倍率二萬倍



(a) 10000倍



(b) 20000倍

圖 3-47 含量10wt%二氧化矽奈米複合材料(延性基材)破壞韌性測試後於高倍下之破壞面，(a)放大倍率一萬倍(b) 放大倍率二萬倍

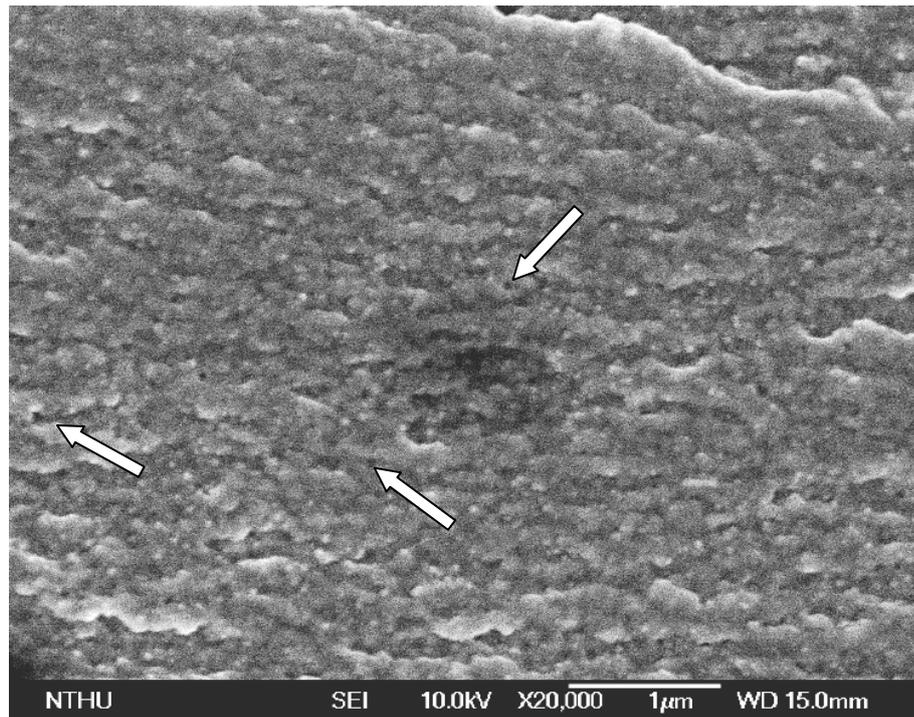
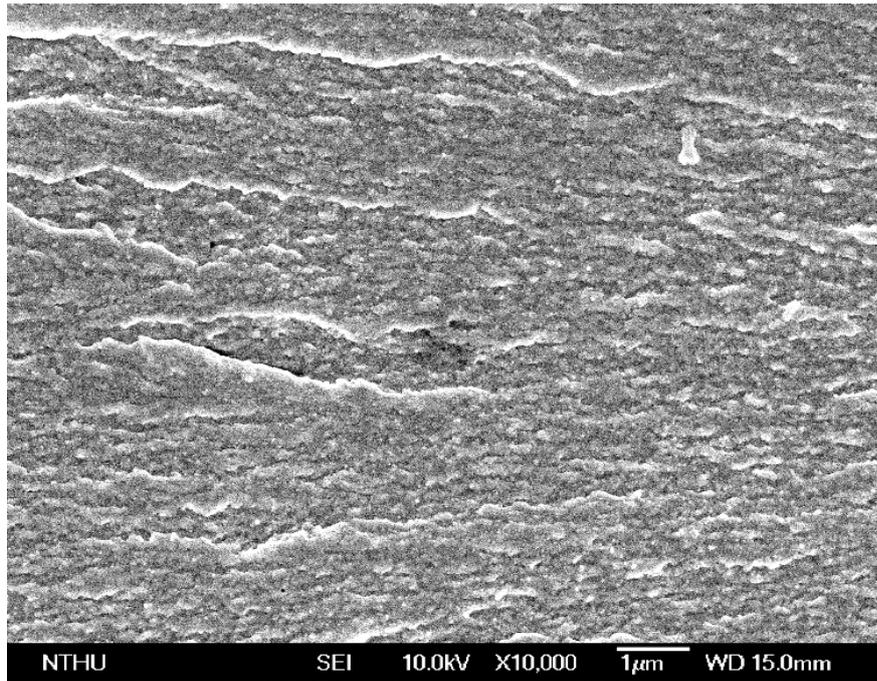
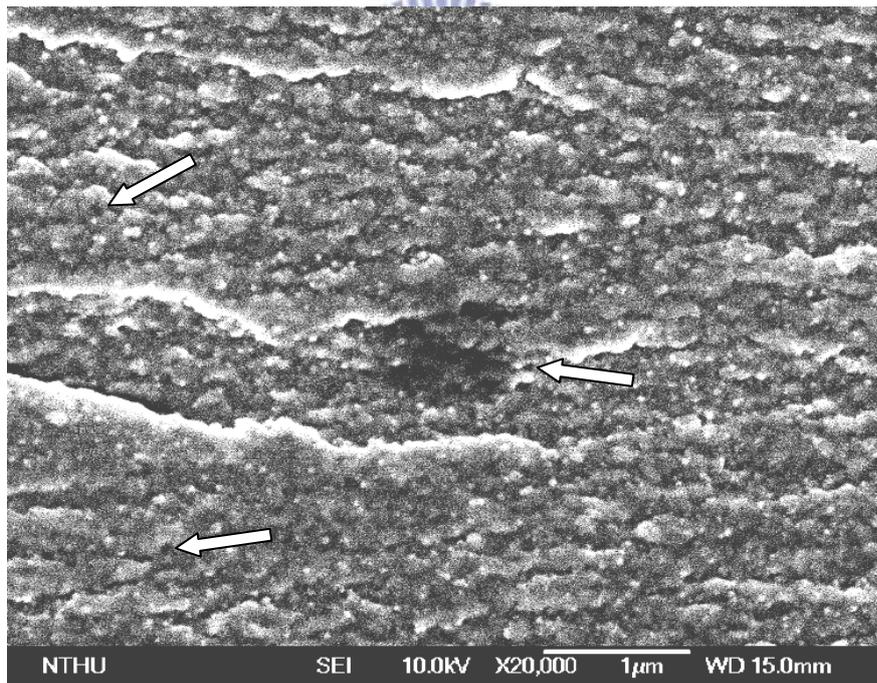


圖 3-48 含量20wt%二氧化矽奈米複合材料(延性基材)破壞韌性測試後於高倍下之破壞面



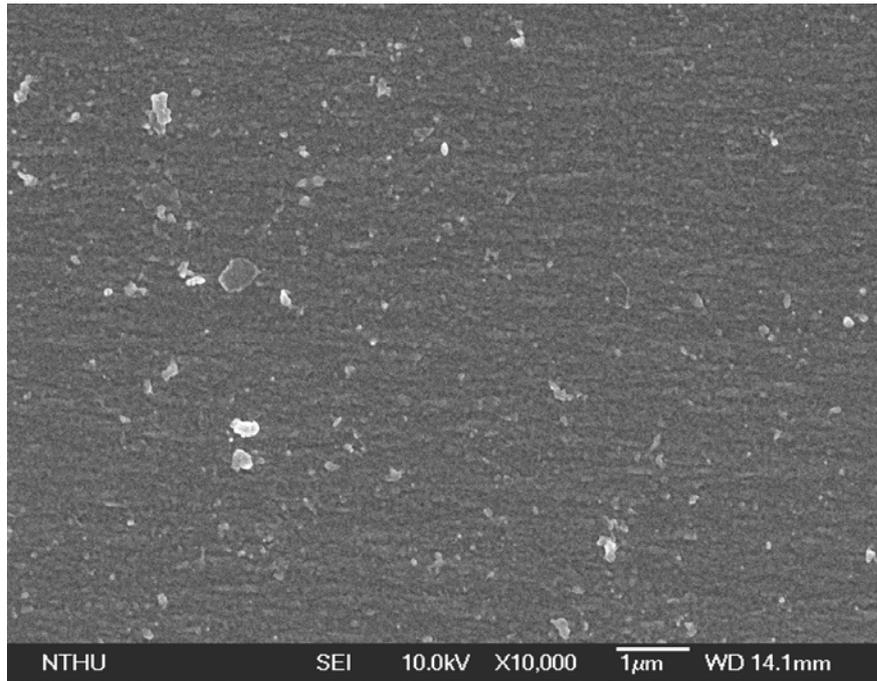


(a)10000倍

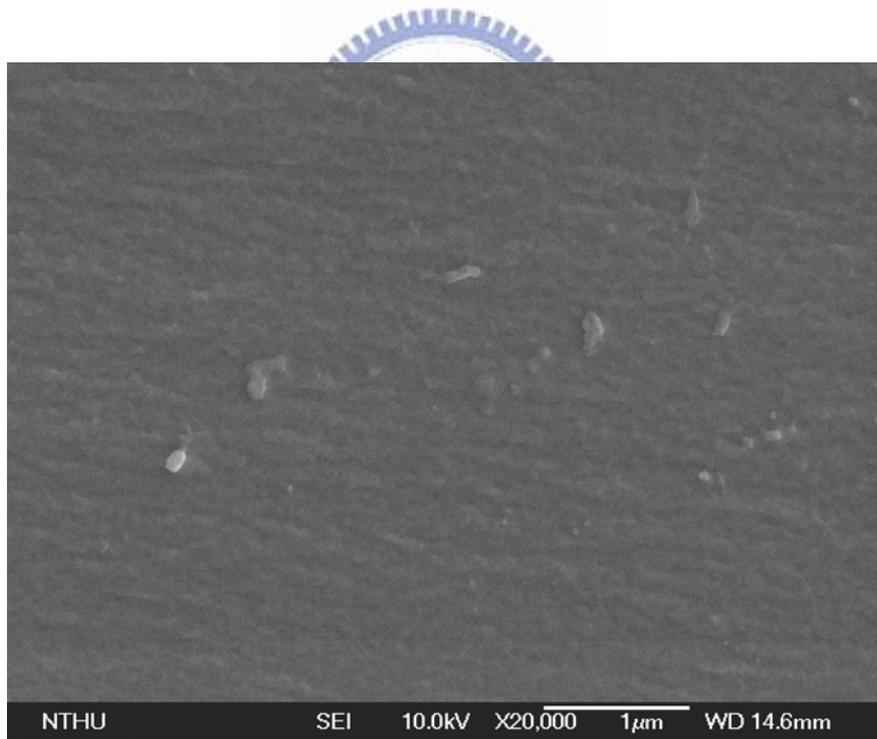


(b)20000倍

圖 3-49 含量40wt%二氧化矽奈米複合材料(延性基材)破壞韌性測試後於高倍下之破壞面，(a)放大倍率一萬倍(b) 放大倍率二萬倍

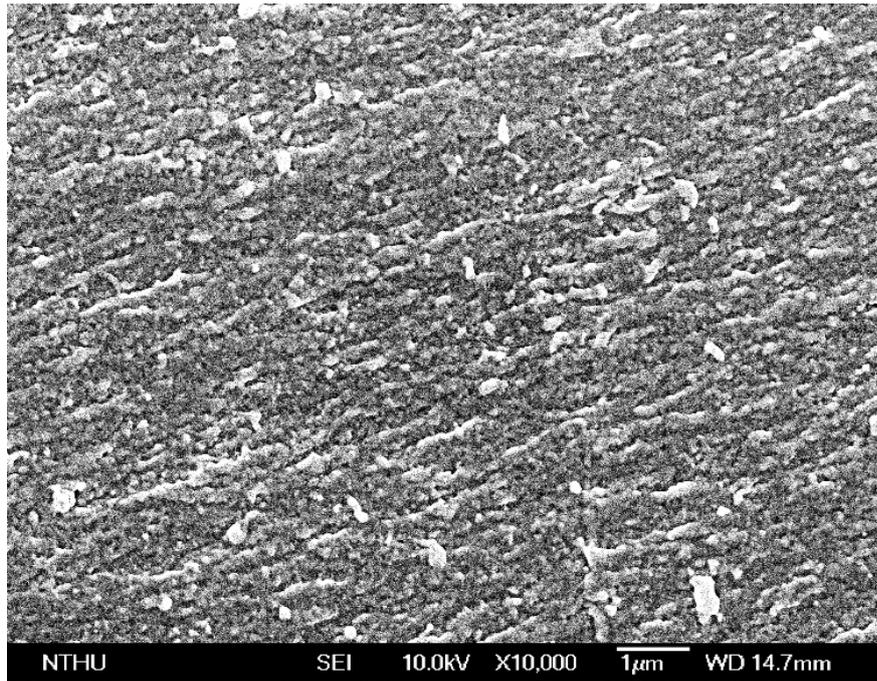


(a)10000倍

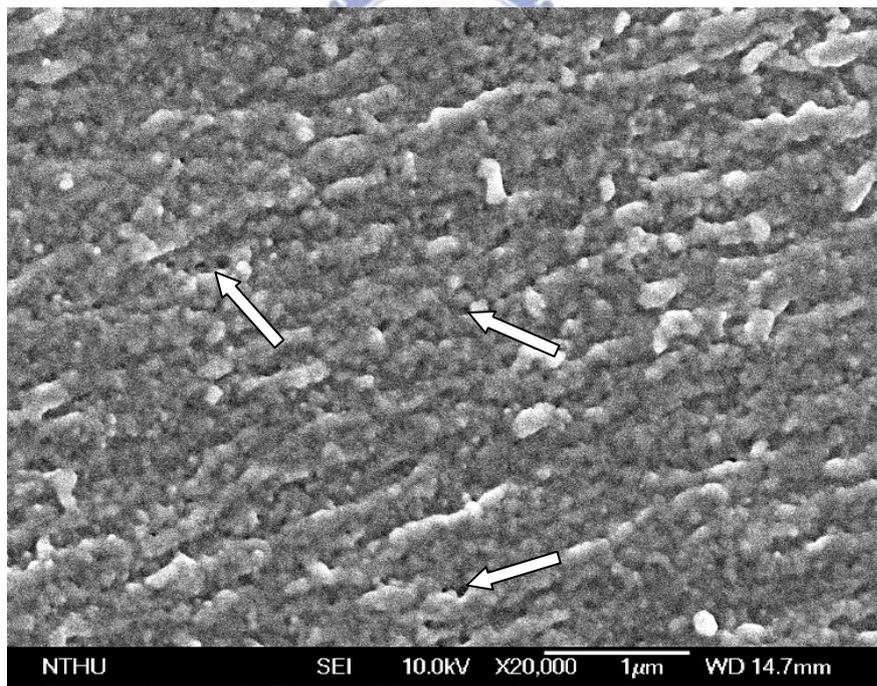


(b)20000倍

圖 3-50 脆性基材於破壞韌性測試後高倍下之破壞面，(a)放大倍率一萬倍(b)放大倍率二萬倍

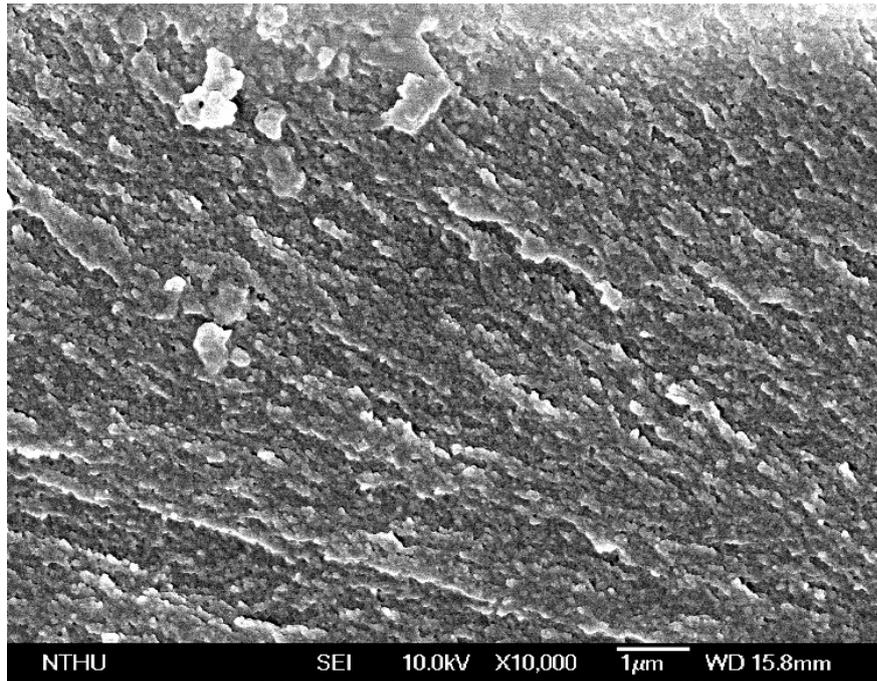


(a)10000倍

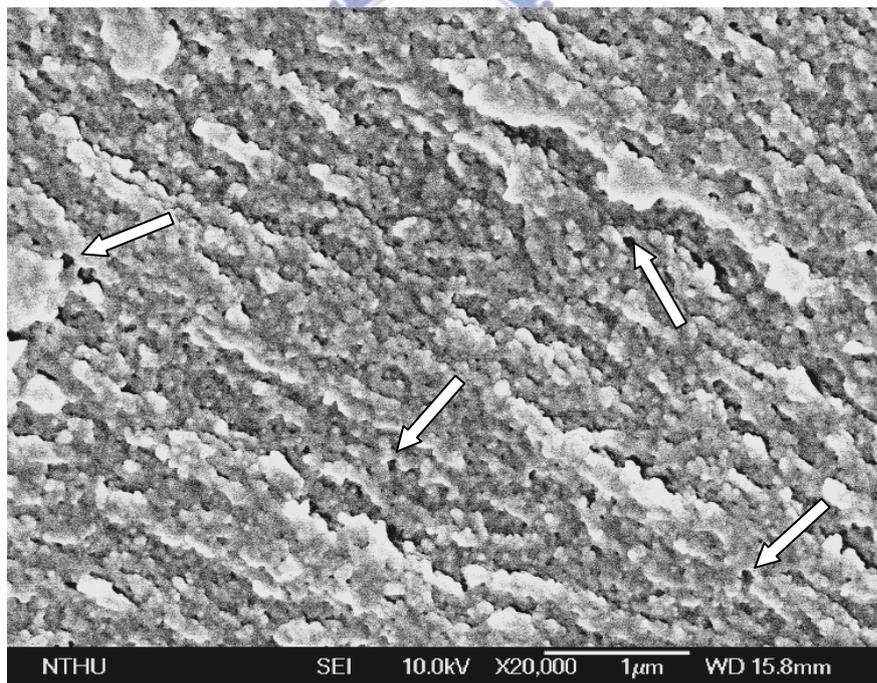


(b)20000倍

圖 3-51 含量10wt%二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性測試後於高倍下之破壞面，(a)放大倍率一萬倍，(b)放大倍率二萬倍



(a)10000倍



(b)20000倍

圖 3-52 含量40wt%二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性測試後於高倍下之破壞面，(a)放大倍率一萬倍，(b)放大倍率二萬倍

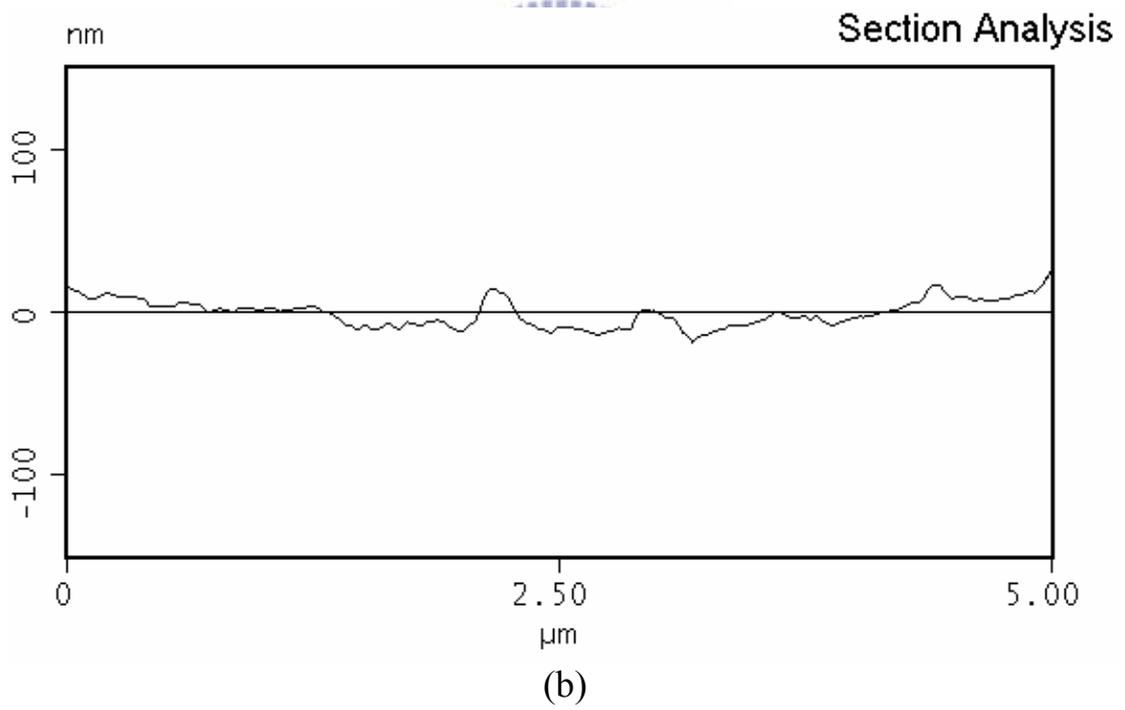
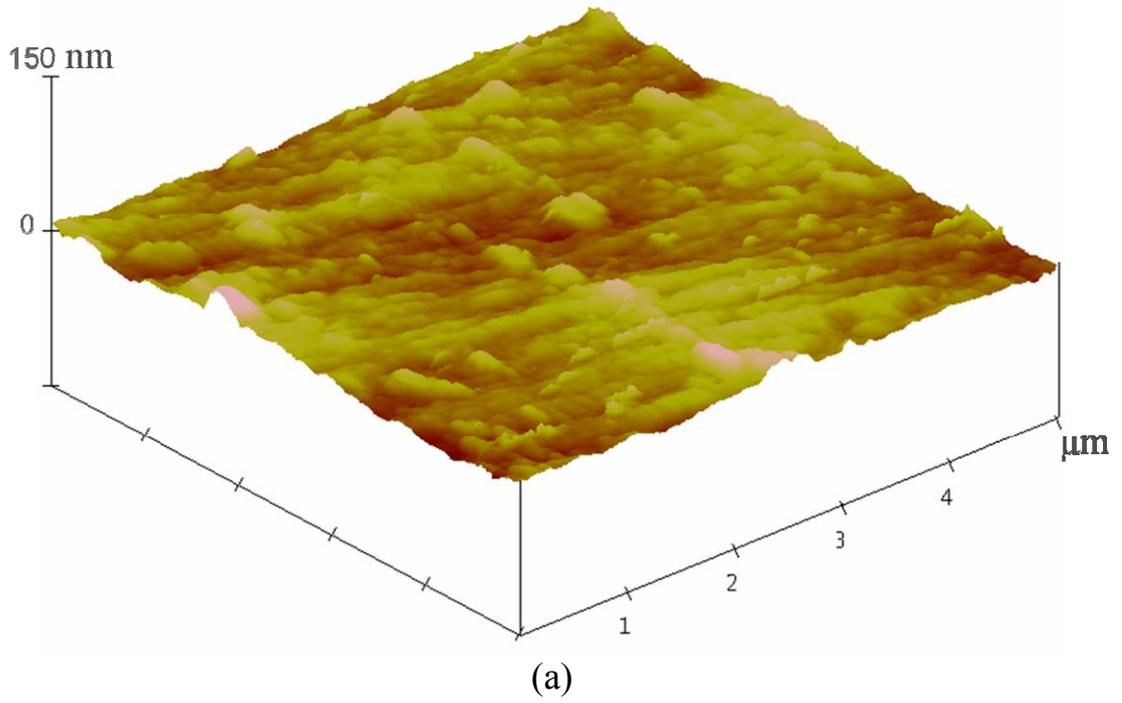


圖 3-53 延性基材於破壞韌性測試後破壞面經由 AFM 觀測結果

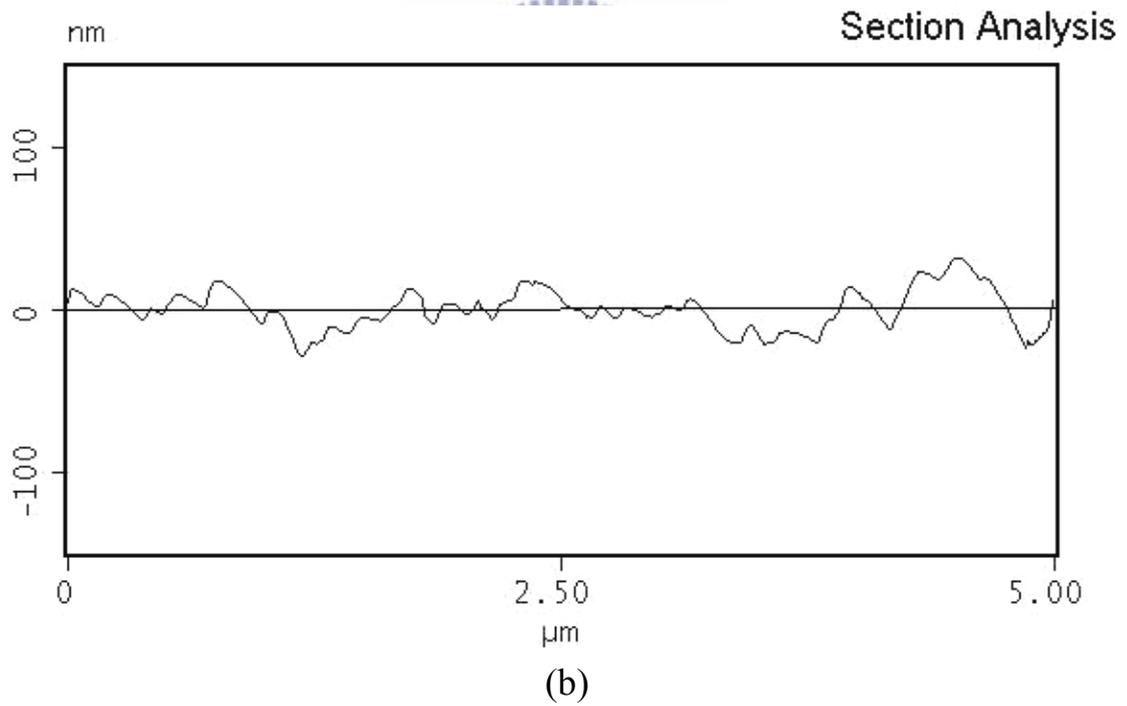
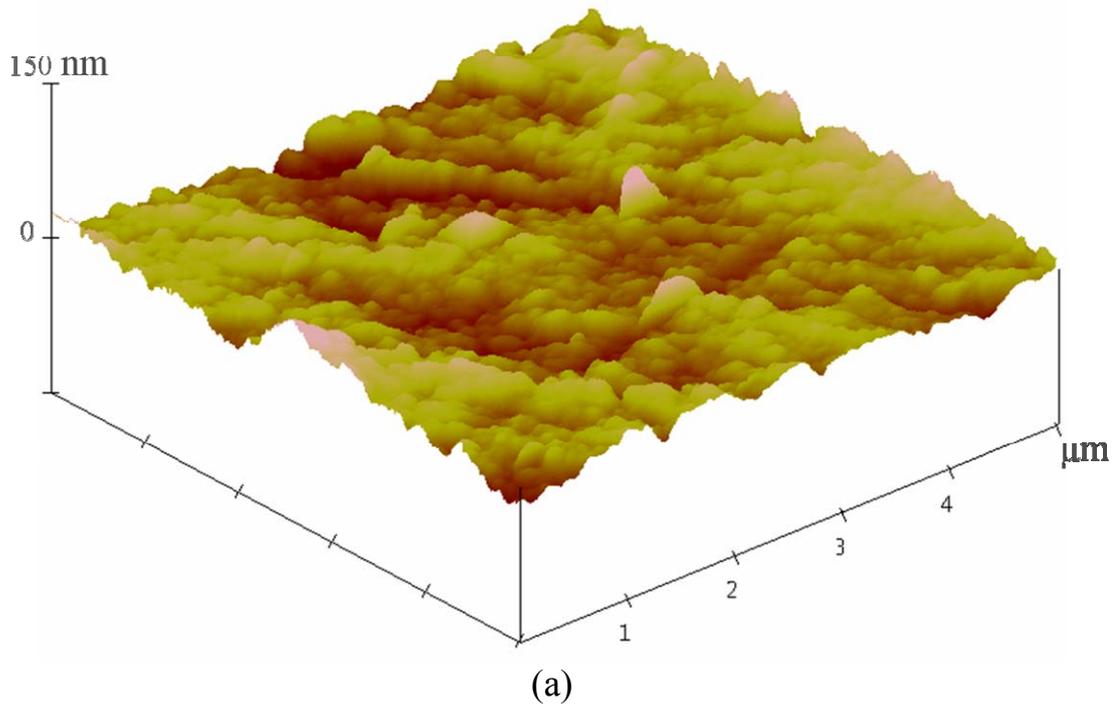


圖 3-54 含量 10wt% 二氧化矽奈米複合材料(延性基材)於破壞韌性測試後破壞面經由 AFM 觀測結果

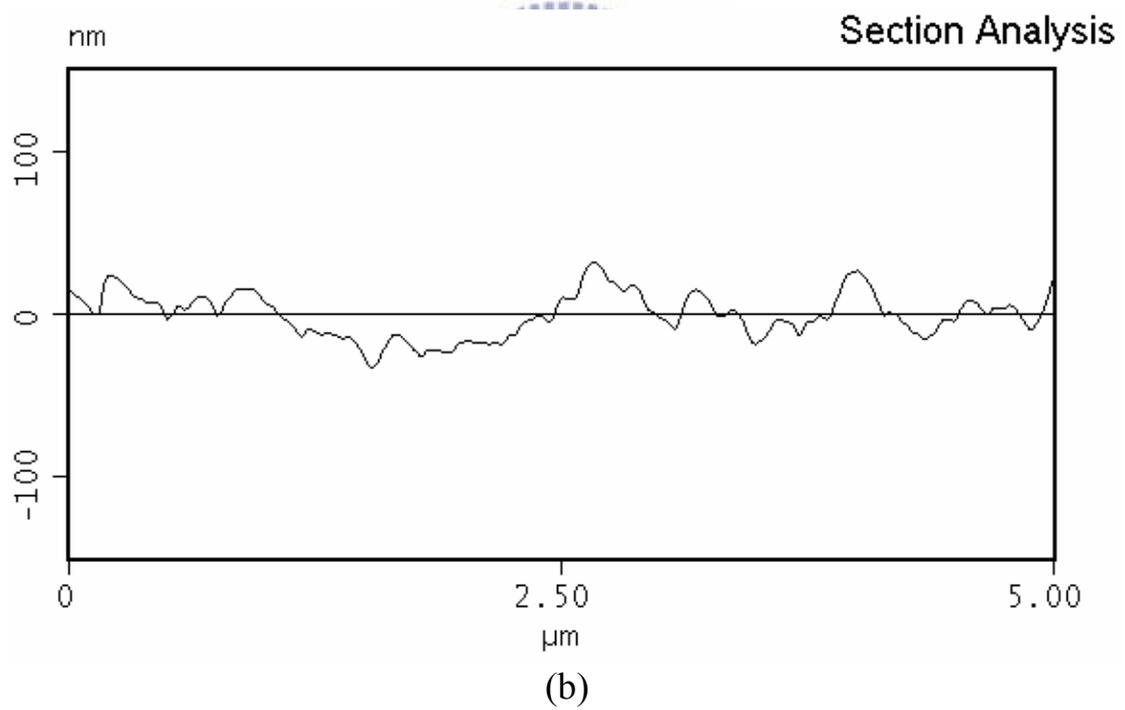
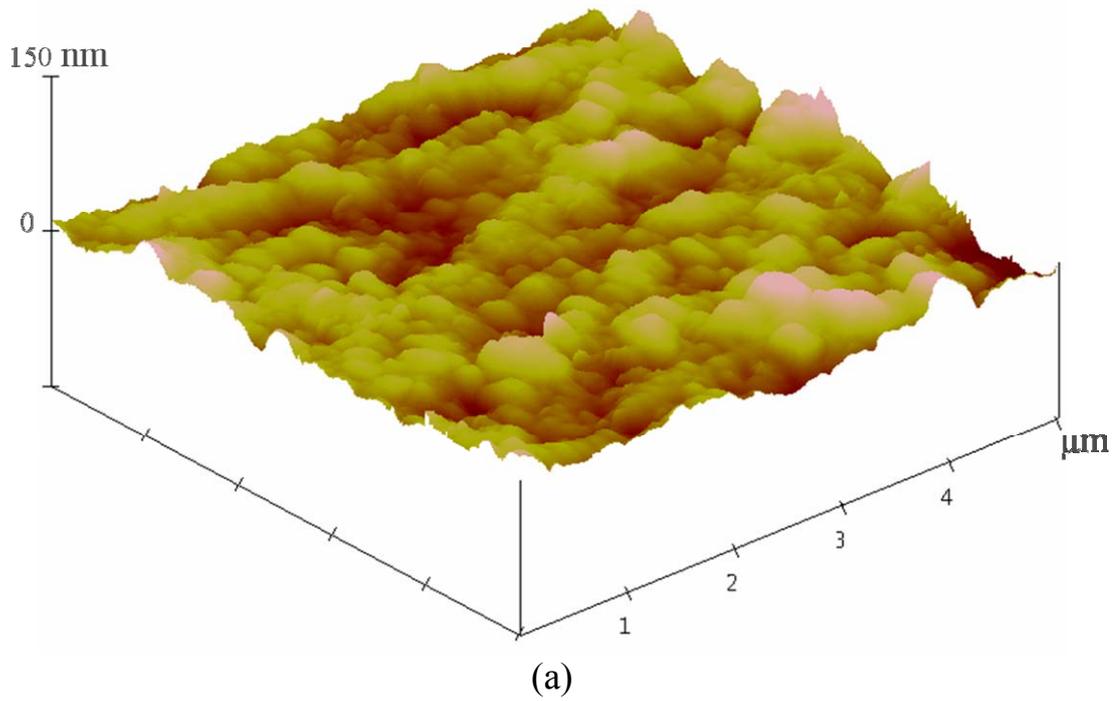


圖 3-55 含量 40wt% 二氧化矽奈米複合材料(延性基材)於破壞韌性測試後破壞面經由 AFM 觀測結果

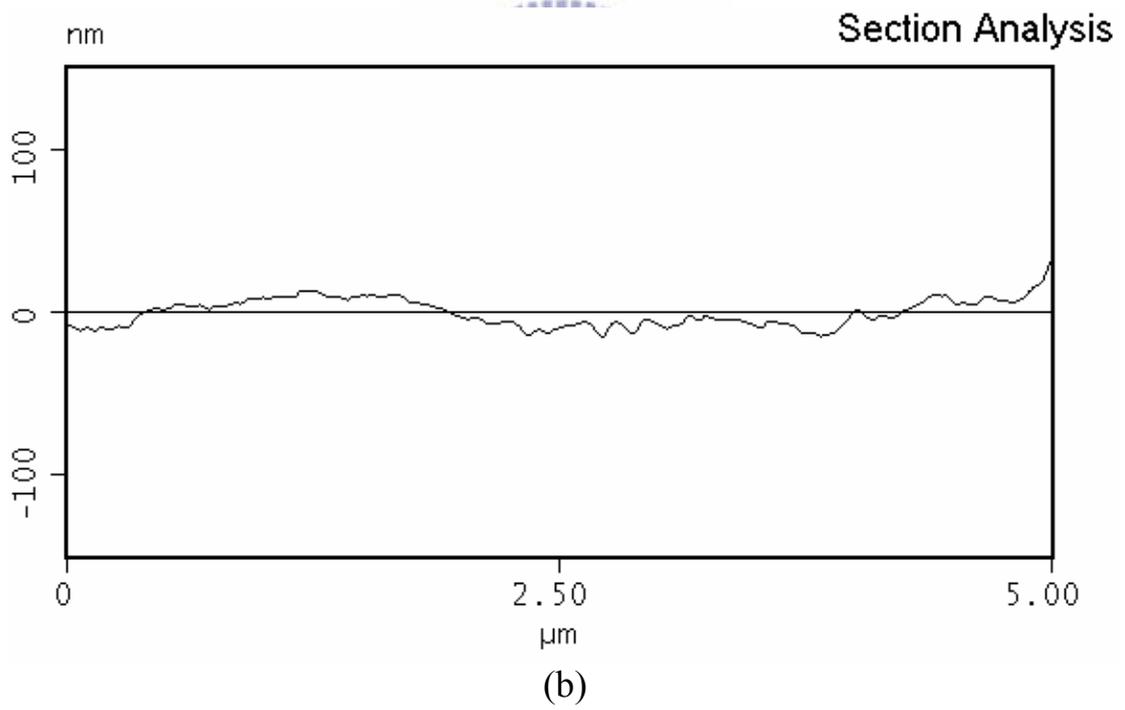
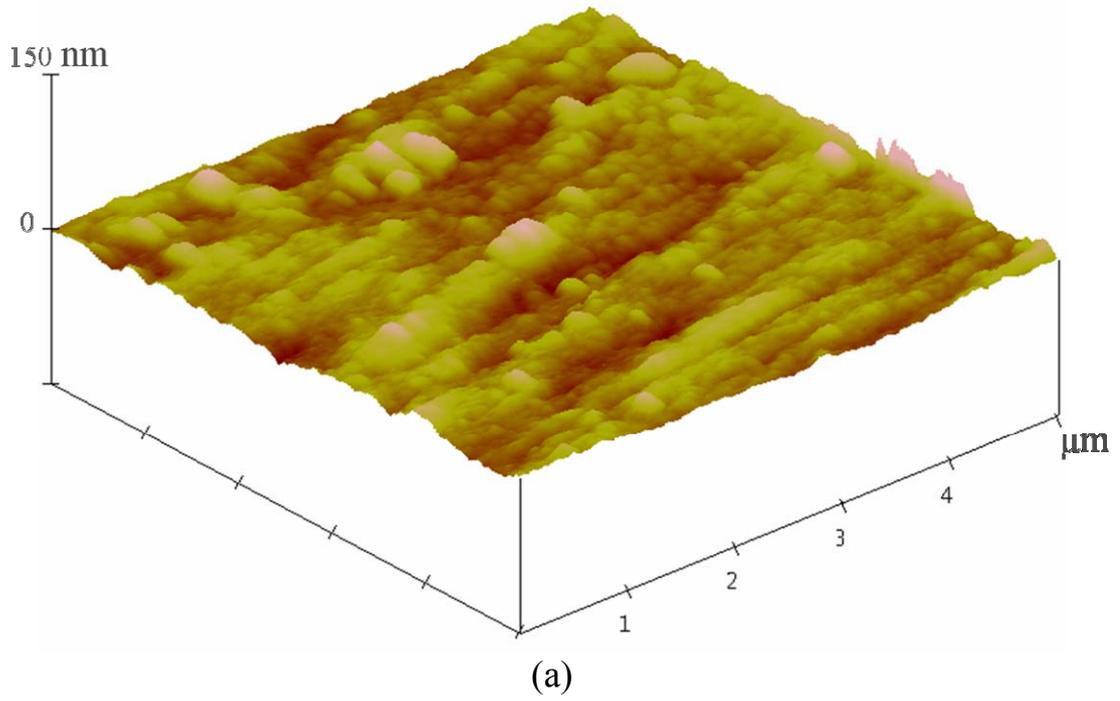


圖 3-56 脆性基材於破壞韌性測試後破壞面經由 AFM 觀測結果

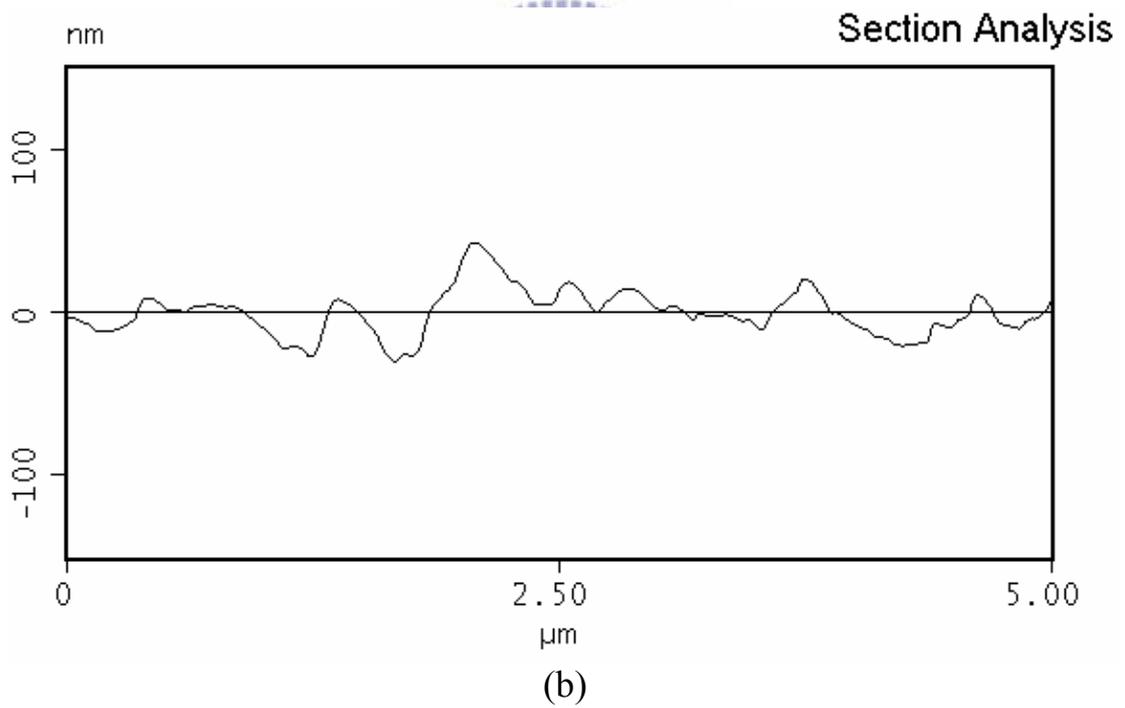
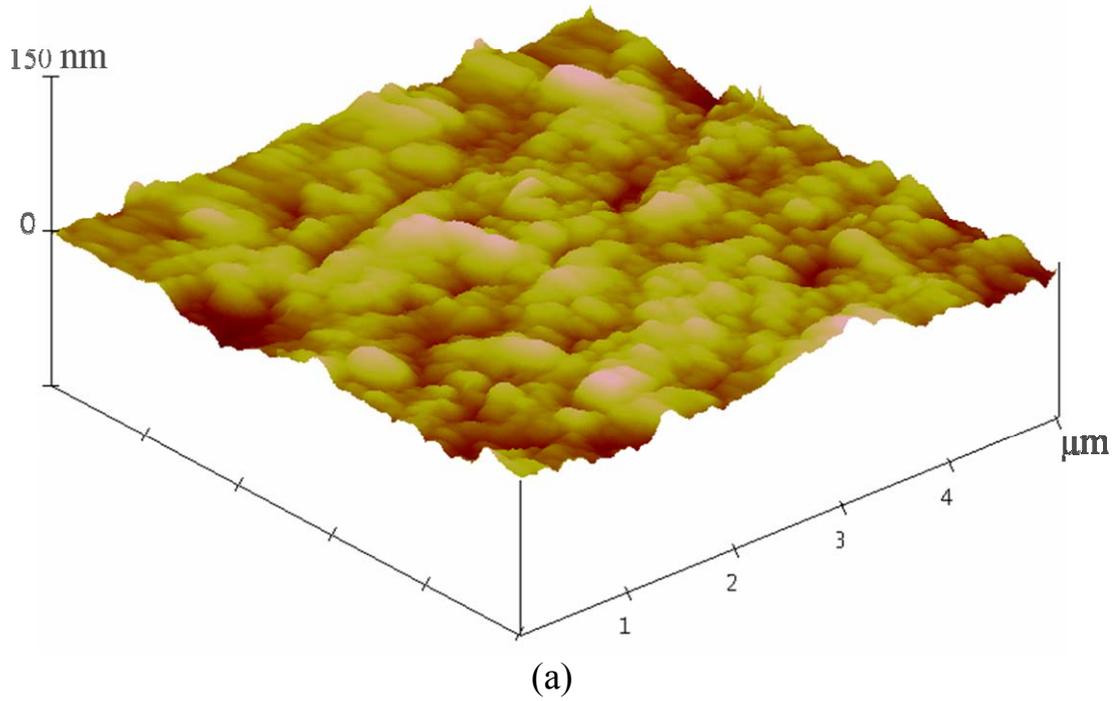


圖 3-57 含量 10wt% 二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)於破壞韌性測試後破壞面經由 AFM 觀測結果

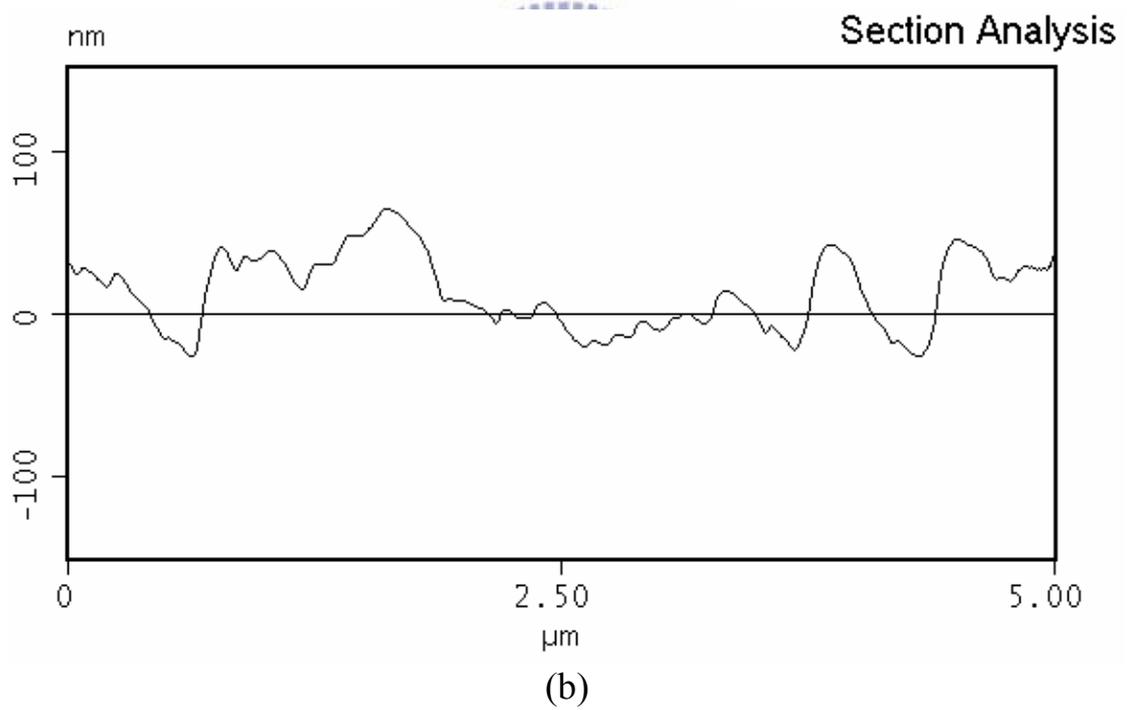
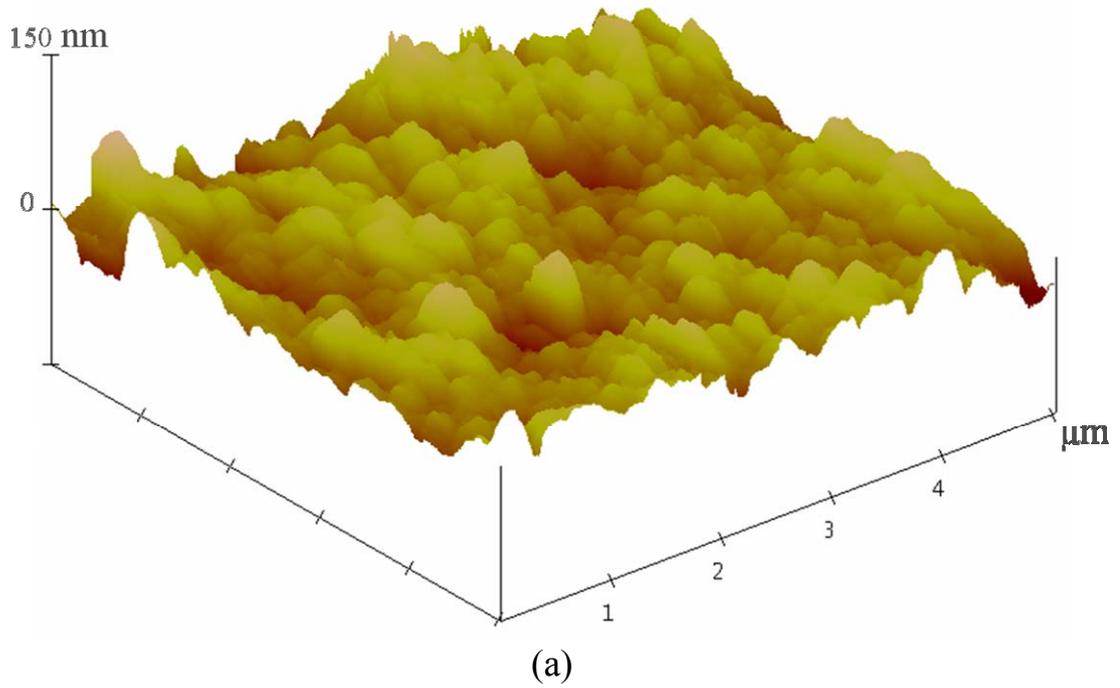


圖 3-58 含量 40wt% 二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)於破壞韌性測試後破壞面經由 AFM 觀測結果

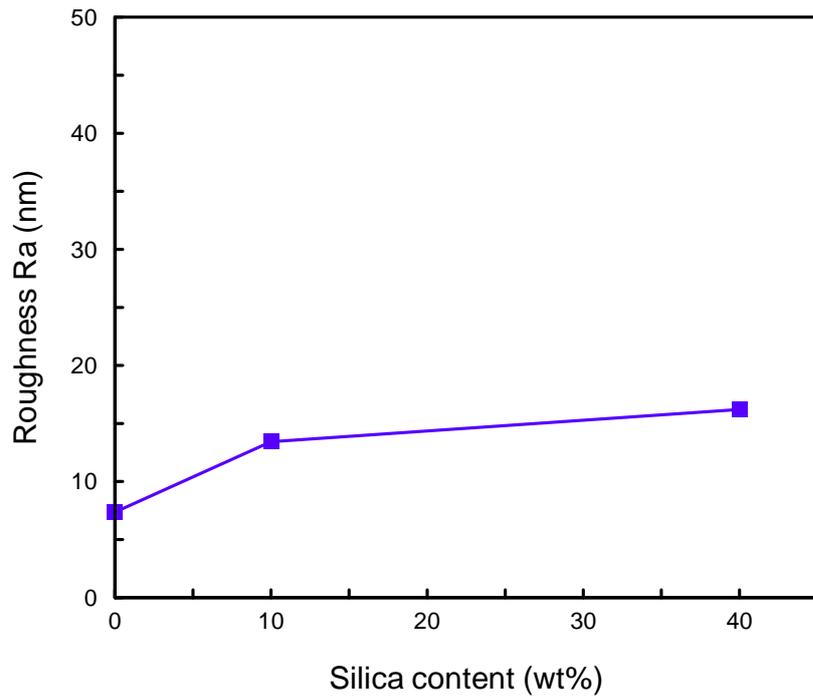


圖 3-59 二氧化矽奈米複合材料(延性基材)破壞韌性測試破壞面之平均粗糙度(Roughness)對不同二氧化矽含量對應圖

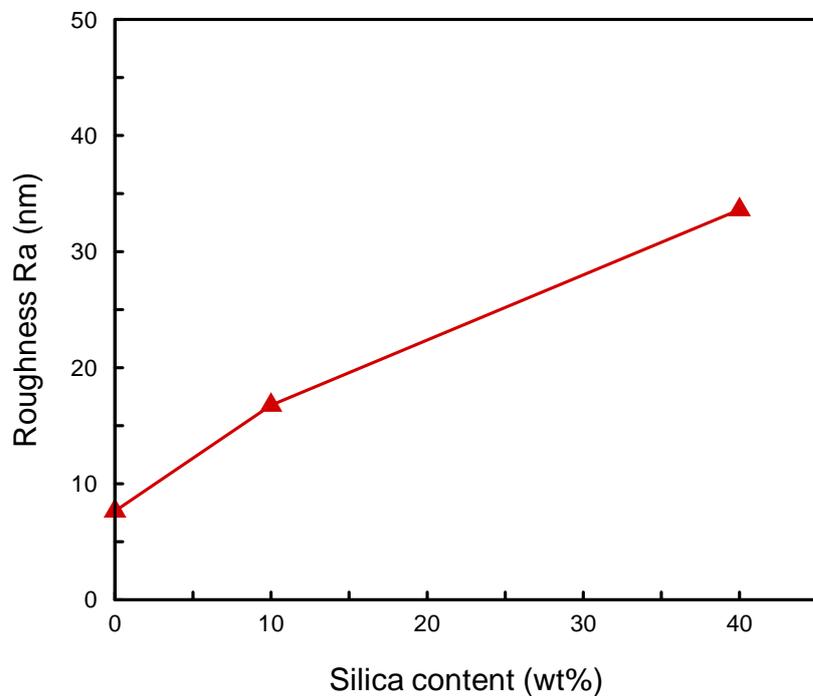


圖 3-60 二氧化矽奈米複合材料(脆性基材)破壞韌性測試破壞面之平均粗糙度(Roughness)對不同二氧化矽含量對應圖