

# 奈米顆粒對複合材料機械行為的影響

學生：黃寶鴻

指導教授：蔡佳霖

國立交通大學工學院精密與自動化工程碩士學程

## 摘要

本研究主要探討奈米級的氧化鋁、二氧化矽和橡膠顆粒對於環氧樹脂複合材料機械性質的影響，機械性質測試探討包括拉伸、彎曲及破壞韌性實驗。

結果顯示加入不同尺寸的氧化鋁顆粒，在拉伸、彎曲試驗的模數和強度值差異並不大，但破壞韌性實驗的韌性值則提升約 20%。

而添加橡膠顆粒對於環氧樹脂基材之破壞韌性的提升有顯著效果，同時二氧化矽顆粒可以補償因橡膠所造成的剛性下降現象。

利用穿透式電子顯微鏡(TEM)進行奈米顆粒在複合材料的分散性探討，結果顯示奈米級的氧化鋁顆粒，在複合材料中有明顯的團聚現象，而奈米級的二氧化矽顆粒與橡膠則有良好的分散性。

場發射電子顯微鏡(FESEM)觀察破壞韌性試驗後複合材料表面的微觀現象變化，與破壞韌性增益表現比較，可推論破壞韌性的提高，是由奈米顆粒顆粒導致裂紋的初始生長與延伸受到阻礙，以及顆粒的脫落和空孔化後，在空孔的周圍應力集中使得基材塑性變形，達到消散能量的作用提升破壞韌性值。

# **Effect of Nanoparticles on Mechanical Performance of Composites**

Student : Pao-Hung Huang

Advisor : Dr. Jia-Lin Tsai

Submitted to Degree Program of Automation and Precision Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

## **Abstract**

This research aims to investigate nanoparticles effect on mechanical behaviors of epoxy matrix. Mechanical tests including tensile, flexure and fracture toughness experiments were conducted on the sample with alumina, silica and rubber nanoparticles.

Based on the experimental observations, it was found that the tensile, flexural and fracture behaviors of the particulate composites were not affected by the particle sizes.

The fracture toughness of epoxy resin can be improved significantly by the inclusion of rubber particles. In addition, it was found the reduction of the stiffness caused by the rubber particles can be compensated by the silica nanoparticles

SEM observations on the fracture surface of rubber particle reinforced composites indicated that the increment of fracture toughness in the composites could be due to the formation of plastic deformation as well as the particle debonding and cavitations which can dissipate fracture energy dramatically.

# 目錄

摘要.....	i
Abstract.....	ii
目錄.....	iii
圖表目錄.....	v
第一章 緒論.....	1
1.1 研究背景與文獻回顧.....	1
1.2 研究目標.....	10
第二章 奈米複合材料之製作流程.....	11
2.1 奈米顆粒/環氧樹脂材料說明.....	11
2.2 奈米顆粒/環氧樹脂複合材料製作流程.....	12
2.2.1 氧化鋁複合材料製作流程.....	12
2.2.2 二氧化矽複合材料製作流程.....	15
2.2.3 ATBN 複合材料製作流程.....	16
2.2.4 CTBN 複合材料製作流程.....	16
2.2.5 CSR 複合材料製作流程.....	17
2.2.6 二氧化矽和 CTBN 雙重顆粒複合材料製作流程.....	18
2.2.7 二氧化矽和 CSR 雙重顆粒複合材料製作流程.....	19
2.3 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.....	22
3.1 單軸拉伸試驗.....	22
3.1.1 單軸拉伸試驗值與理論值(Mori-Tanaka model)之比較	25
3.2 彎曲機械性質測試.....	27
3.3 破壞韌性實驗.....	29
3.4 場發射電子顯微鏡(FESEM)分析.....	32
第四章 結論.....	35
參考文獻.....	37



## 圖表目錄

表3-1	氧化鋁複合材料拉伸測試結果數據表.....	41
表3-2	氧化鋁複合材料拉伸試驗之平均楊氏模數增益量.....	42
表3-3	氧化鋁複合材料拉伸試驗之平均拉伸強度增益量.....	42
表3-4	二氧化矽/橡膠複合材料拉伸試驗結果數據表.....	43
表3-5	二氧化矽和橡膠雙重顆粒複合材料拉伸試驗結果數據表....	44
表3-6	二氧化矽/橡膠/雙重顆粒複合材料拉伸試驗之平均楊氏模數 增益量.....	44
表3-7	二氧化矽/橡膠/雙重顆粒複合材料拉伸試驗之平均拉伸強度 增益量.....	45
表3-8	複合材料中各種不同材料之物理性質.....	45
表3-9	氧化鋁複合材料平均楊氏模數與Mori-Tanaka模組嵌合表...	45
表3-10	氧化鋁複合材料彎曲測試結果數據表.....	46
表3-11	氧化鋁複合材料彎曲試驗之平均彎曲模數增益量.....	46
表3-12	氧化鋁複合材料彎曲試驗之平均彎曲強度增益量.....	47
表3-13	氧化鋁複合材料破壞韌性測試結果數據表.....	48
表3-14	氧化鋁複合材料破壞韌性試驗之平均破壞韌性增益量.....	49
表3-15	二氧化矽/橡膠複合材料破壞韌性試驗整體數據.....	50
表3-16	二氧化矽和橡膠雙重顆粒複合材料破壞韌性試驗整體數據..	51
表3-17	二氧化矽/橡膠/雙重顆粒複合材料破壞韌性試驗之平均破壞 韌性增益量.....	51
圖2-1	奈米顆粒/環氧樹脂複合材料之硬化流程圖.....	52
圖2-2	添加尺寸為20nm氧化鋁5wt%之環氧樹脂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5萬倍.....	52
圖2-3	添加尺寸為100nm氧化鋁5wt%之環氧樹脂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5千倍(b)放大倍率為1萬倍.....	53
圖2-4	添加尺寸為300nm氧化鋁5wt%之環氧樹脂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5千倍(b)放大倍率為1萬倍.....	53
圖2-5	添加比重為10%二氧化矽之環氧樹脂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.....	54
圖2-6	添加比重為20%二氧化矽之環氧樹脂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.....	54
圖2-7	添加比重為10%二氧化矽和CTBN雙重顆粒之環氧樹脂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8千倍，(b)放大倍率為2萬倍(c)放大倍率為5萬倍.....	55
圖2-8	添加比重為10%二氧化矽和CSR雙重顆粒之環氧樹脂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6千倍，(b)放大倍率為1萬倍(c)放大倍率為2萬倍.....	56
圖3-1	拉伸試片規格圖.....	57
圖3-2	拉伸試驗儀器架設概觀.....	57
圖3-3	添加不同氧化鋁顆粒複合材料拉伸試驗拉伸應力對應變曲線圖.....	58
圖3-4	根據不同顆粒尺寸的氧化鋁複合材料相對於拉伸試驗之楊氏模數柱狀圖.....	58
圖3-5	根據不同顆粒尺寸的氧化鋁複合材料相對於拉伸試驗之拉伸強度柱狀圖.....	59
圖3-6	二氧化矽/橡膠/雙重顆粒複合材料之拉伸應力對應變曲線圖	59
圖3-7	平均楊氏模數相對於不同二氧化矽含量與不同種類橡膠複合	

材料的柱狀圖.....	60
圖3-8 平均楊氏模數相對於雙重顆粒複合材料的柱狀圖.....	60
圖3-9 平均拉伸強度值相對於不同二氧化矽含量與不同種類橡膠複合材料的柱狀圖.....	61
圖3-10 平均拉伸強度值相對於雙重顆粒複合材料的柱狀圖.....	61
圖3-11 三點式彎曲試驗之試片規格圖.....	62
圖3-12 三點彎曲測試實驗儀器架設概觀.....	62
圖3-13 氧化鋁顆粒複合材料彎曲試驗之彎曲應力對應變曲線圖....	63
圖3-14 平均彎曲模數(Modulus)相對於不同顆粒尺寸氧化鋁複合材料的柱狀圖.....	63
圖3-15 平均彎曲強度值相對於不同顆粒尺寸氧化鋁複合材料的柱狀圖.....	64
圖3-16 複合材料破壞韌性測試試片規格.....	64
圖3-17 破壞韌性實驗儀器架設概觀.....	65
圖3-18 不同顆粒尺寸氧化鋁複合材料破壞韌性測試之負載荷重對位移曲線圖.....	65
圖3-19 不同顆粒尺寸的氧化鋁複合材料相對於平均破壞韌性柱狀圖	66
圖3-20 二氧化矽/橡膠/雙重顆粒複合材料破壞韌性測試負載荷重對位移曲線圖.....	66
圖3-21 平均破壞韌性相對於二氧化矽/橡膠/雙重顆粒複合材料的柱狀圖.....	67
圖3-22 氧化鋁顆粒20nm複合材料破壞韌性測試後之破壞面 (a)放大倍率為2百倍，(b)放大倍率為2萬倍.....	68
圖3-23 氧化鋁顆粒100nm複合材料破壞韌性測試後之破壞面 (a)放大倍率為3千倍(b) 放大倍率為9千倍.....	69
圖3-24 氧化鋁顆粒300nm複合材料破壞韌性測試後之破壞面 (a)放	

	大倍率為750倍，(b)放大倍率為9千倍.....	70
圖3-25	CTBN複合材料破壞韌性測試後之破壞面(a)放大倍率為100倍，(b)放大倍率為2千倍，(c)放大倍率為1萬倍.....	71
圖3-25	CTBN複合材料破壞韌性測試後之破壞面(a)放大倍率為100倍，(b)放大倍率為2千倍，(c)放大倍率為1萬倍(續).....	72
圖3-26	CSR複合材料破壞韌性測試後之破壞面(a)放大倍率為100倍，(b)放大倍率為2千倍，(c)放大倍率為7千倍.....	72
圖3-26	CSR複合材料破壞韌性測試後之破壞面(a)放大倍率為100倍，(b)放大倍率為2千倍，(c)放大倍率為7千倍(續).....	73
圖3-27	二氧化矽和CTBN雙重顆粒複合材料破壞韌性測試後之破壞面(a)放大倍率為100倍，(b)放大倍率為2千倍，(c)放大倍率為2萬倍.....	74
圖3-27	二氧化矽和CTBN雙重顆粒複合材料破壞韌性測試後之破壞面(a)放大倍率為100倍，(b)放大倍率為2千倍，(c)放大倍率為2萬倍(續).....	75
圖3-28	二氧化矽和CSR雙重顆粒複合材料破壞韌性測試後之破壞面(a)放大倍率為100倍，(b)放大倍率為2千倍，(c)放大倍率為5萬倍.....	75
圖3-28	二氧化矽和CSR雙重顆粒複合材料破壞韌性測試後之破壞面(a)放大倍率為100倍，(b)放大倍率為2千倍，(c)放大倍率為2萬倍(續).....	76



# 第一章 緒論

## 1.1 研究背景與文獻回顧

近年來日常生活中複合材料已被廣泛應用，如網球拍、高爾夫球桿是由碳纖維和環氧樹脂結合而成。在航空產業上因複合材料有質輕、強度高且可減少使用特殊金屬的原因下成為熱門發展重點。

複合材料 (Composites) 複合材料之定義，陳[1]等人認為可由下列各條件來界定：

- 一、複合材料是以人工合成的；
- 二、由兩種或以上的不同化學成分及物理性質物質所組成；
- 三、複合材料無法由一般的熱處理方式相變化得到；
- 四、複合材料的性質不是由組成成分中的單一成分所能達成；
- 五、複合材料中的各成分有清楚的界面。

故複合材料有成份材料的各自性質特徵和優點，而且還可能形成單一材料所沒有的新性質，具有超越原材料機能的優勢。

高分子複合材料(Polymer composites)是以高分子材料為基材(Matrix)，加上比基材更為強硬的補強材(Reinforcement)組合而成。通常以有機樹脂為基材，加入無機材料如金屬粉粒、玻璃纖維、碳纖維為補強材結合而成，在機械性質及熱性質上的提升有很好的效果。在複材的研究過程中可發現，當補強材顆粒越小時，其均勻分散效果以

及基材界面之間的作用力也越好，補強的效果越佳。但是有機基材和無機補強材兩者的相容性通常較差，所以基本上複合材料的補強效果可由補強尺寸和在基材中的分散性，以及兩者之間的結合強度決定。傳統複合材料的補強材尺寸為微米級且以機械式分散，故補強效果受到限制，目前因奈米科技的成熟，補強材尺寸已可到達奈米 (Nanometer,  $10^{-7}\sim 10^{-9}$  m) 等級，由於是奈米的尺寸，所以均勻分散性可提高，加上奈米等級補強材與基材的接觸表面積比大於微米級傳統的複合材料，使得補強材與高分子基材可更緊密的結合，成為機械性質更為優異的奈米複合材料 (Nanocomposites)。

學者Naous [2]等人以環氧樹脂(DGEBA)為基材，製作含氧化鋁 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )0.5%體積比至2%體積比之氧化鋁複合材料試片，進行機械性質試驗。在拉伸試驗時應力值隨氧化鋁的含量上升，而應變值卻是下降。在破壞韌性方面，韌性值也是隨氧化鋁的含量上升，最高提升百分之40。由SEM觀察破壞韌性試驗測試後的試片表面，可發現純環氧樹脂的斷裂面是光滑的，但是含2%體積比的氧化鋁複合材料試片斷裂面有大規模的塑性變形區域。

Cho 等人[3]以乙烯基酯樹脂(Vinyl ester resin)為基材，加入 1%和 3%體積比含量的微米和奈米級氧化鋁進行拉伸測試，發現添加 3%時拉伸試驗之楊氏模數較 1%佳。如果以顆粒大小來看，對於揚氏模數

影響並不大，提升最高者為顆粒尺寸 15nm 時提升 1.15 倍，同時應變量有小幅的上升趨勢。最大應力值則有較明確的影響，當顆粒尺寸減小時最大應力值明顯增加，尤其是在微米尺度範圍時，但在奈米尺度添加 3%氧化鋁顆粒時其應力值反而下降，經由掃描式電子顯微鏡觀察後，可知其分散性相較於添入 1 %氧化鋁較差，有較明顯的團聚 (Agglomerates)情形。同時也可觀察出顆粒尺寸達微米尺寸時，基材和顆粒界面間附著能力下降，推測是導致機械性質下降的原因。

Singh 等人[4]在不飽和聚酯樹脂中加入 20um、3.5um 及 100um 三種不同大小粒徑的鋁球，進行破壞韌性第一模態破壞韌性測試，發現破壞韌性值隨含量增加而增加。但當含量超過 2.3vol%以上時，顆粒為 100um 的試片其破壞韌性值開始下降，觀察 SEM 可發現明顯的顆粒團聚情形。文中也提出使用超音波振盪可以大量減少顆粒團聚的現象。

學者 Wetzela 等人[5]以 4 到 15um 的矽酸鈣( $\text{CaSiO}_3$ )，和 13nm 的氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )加到環氧基聚合物中進行衝擊能量，彎曲強度，動態熱機械性能及材料磨損性能等試驗，結果只須添加 1~2%體積比的氧化鋁各機械性質就可有效提升，當以氧化鋁和環氧基聚合物為基材再加入 2%的矽酸鈣後，可進一步提升彎曲模數和材料的抗磨損性能。試驗可知矽酸鈣和氧化鋁顆粒，都可以提高環氧樹脂的耐磨性，不過其

磨損機制有所不同。純氧化鋁減少材料磨損的原因是由於顆粒本身的硬度增加材料的抗磨耗性能，而有更好抗磨損性能的矽酸鈣複合材料可能是因為表面伸出的微粒結構，形成矽酸鹽層黏附在環氧樹脂表面，可以暫時保護基材減少環氧樹脂的磨損。

Hussain 等人[6]進行以碳纖維加入微米或奈米氧化鋁顆粒的雙重顆粒(Hybrid)複合材料來增強機械性質之研究，由試驗得出，加入微米或是奈米的氧化鋁顆粒/碳纖維的複合材料，在彎曲試驗中的彎曲模數值，依碳纖維含量上升而向上，但是 10%微米氧化鋁再加碳纖維含量 40%以上的複合材料，其彎曲強度反而下降。由 SEM 觀察發現氧化鋁顆粒可以在不破壞纖維材料表面情形下使纖維表現粗糙不規則排列。藉由這些不規則的纖維和顆粒作用在基材產生機械聯鎖作用(Mechanical interlocking)，和增加摩擦係數，提高複合材料的彎曲和剪切強度使得破壞韌性值明顯改善。

Wang 等人[7]在環氧樹脂中添入 4 $\mu$ m 之二氧化矽(Silica)製作不同體積比含量的複合材料，並在不同的溫度條件下進行拉伸測試，發現在室溫下測試時其揚氏模數及降服應力與二氧化矽之含量有正相關之線性趨勢，但測試溫度提高至 150 $^{\circ}$ C 時，在二氧化矽含量約 2.7 處產生最低應力值，之後再依二氧化矽含量上升而有上升的趨勢。

Rosso 等人[8]用含有已理想分散之二氧化矽的環氧樹脂複合材料

進行機械性質測試，當添入之二氧化矽含量為 5vol%時拉伸試驗的揚氏模數增加 20%，破壞韌性增加 70%，破壞能量( $G_{IC}$ )增加 140%。同時指出其韌性增加是由於二氧化矽和基材界面脫離現象(Debonding)造成基材塑性變形消散破壞能量。

Johnsen 等人[9] 研究添加奈米級二氧化矽對於環氧樹脂的熱性質及機械性質之影響。發現添加二氧化矽對於玻璃轉移溫度( $T_g$ )沒有顯著的影響，但在機械性質的揚氏模數及破壞韌性卻有顯著的增益效果，當二氧化矽含量為 13.4vol%其破壞韌性提升 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，發現主要增韌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)等也相繼提出探討。

Mohammed 等人[10]討論已具備良好分散的二氧化矽樹脂，對於奈米級氧化鋁顆粒分散性的幫助。將奈米氧化鋁顆粒加到含有理想分散二氧化矽的環氧樹脂溶液中，製成氧化鋁和二氧化矽雙重顆粒環氧樹脂混合奈米複合材料。為了使奈米氧化鋁顆粒均勻分散到二氧化矽/環氧樹脂中，採用超音波震盪方式分散。試驗以三點彎曲試驗比較二氧化矽/環氧樹脂複合材料，氧化鋁/環氧樹脂複合材料，以及同時添加氧化鋁和二氧化矽的雙重顆粒複合材料三者的差異，試驗結果顯

示當顆粒含量達 15wt%時，不論是添加單一的二氧化矽、氧化鋁或雙重顆粒的複合材料其彎曲模數及彎曲強度均提高，但是氧化鋁複合材料的斷裂伸長率(Elongation at break)比氧化鋁和二氧化矽雙重顆粒複合材料低，而二氧化矽複合材料則較高於氧化鋁和二氧化矽雙重顆粒複合材料。當 7wt%的二氧化矽含量配合含量 3wt%的氧化鋁時，有最佳的機械性質。以 SEM 觀察可以發現氧化鋁顆粒在基材含有二氧化矽的情況下分散性最佳。

Zhang 等人[11]以顆粒大小為 25nm 且均勻分散的二氧化矽環氧樹脂複合材料，討論藉由改變二氧化矽含量來控制顆粒間的距離變化對於機械性質影響。其結果顯示二氧化矽含量的提升，使得二個二氧化矽顆粒之間的距離小於顆粒粒徑後，對於變曲模量強度和破壞韌性都有所幫助。

Kinloch 等人[12]加入奈米級二氧化矽和微米級橡膠(Hycar CTBN 1300x8)於環氧樹脂中，進行第一模式破壞韌性試驗，其破壞韌性值隨二者加入的含量同步上升。添入單一的二氧化矽之破壞韌性(Fracture energy,  $G_{IC}$ )最高上升 347%，揚氏模數則提高 30%。添加單一的 CTBN 含量為 9wt% 時，其破壞韌性提升 88%。當同時加入兩者時可改善添加 CTBN 後揚氏模數下降的缺點，而破壞韌性更可由  $103 \text{ J/m}^2$  大幅提升到  $1400 \text{ J/m}^2$ 。

Liu等人[13]於環氧樹脂中加入CTBN和有機黏土(Organoclay)形成雙顆粒(Hybrid)製作脫層型奈米複合材料(Exfoliated nanocomposites)時，可以有較佳的脫層效果和較高的Tg點溫度。就機械性質來看，添加有機黏土後全面提升了複合材料的破裂韌性、壓縮模數、降伏應力。試片的破壞表面使用SEM觀察，可發現在純樹脂中其破壞表面是光滑的，當單獨添加20p.h.r的CTBN時表面可清楚看出CTBN顆粒分散在基材中，和顆粒脫落形的空穴(Cavities)現象。而白線(White lines)部份是因為在基材表面的二個裂紋(Crack planes)成長過程造成基材的撕裂(Tearing)所形成。當單獨添加6p.h.r的有機黏土的破壞表面則是出現大量裂紋分岐(Crack bifurcation)現象。在Hybrid系統時添加較少量的有機黏土其破壞表面可同時觀察到CTBN顆粒和裂紋分岐現象，但是當有機黏土含量提高時，空穴現象並未被觀察到，主要是裂紋分岐現象。

Pearson和Yee [14]探討在環氧樹脂中不同顆粒大小的CTBN對於雙缺口(Double-notched four-point bending, DN-4PB)韌性試驗的影響。發現顆粒較小的CTBN顆粒增韌效果是大顆粒的2倍左右，由SEM觀察發現顆粒較小的CTBN顆粒之間會形成空穴效應(Cavitated)，當集中應力持續作用，基材會產生剪切帶(Shear bands)來消散能量使增韌的效果提高；而較大的顆粒其增韌機理主要是橡膠架橋(Rubber

bridging) 及裂紋偏折 (Crack deflection)。

學者Jingqiang等人[15]採用三滾輪法(Three-roll miller)分散核殼型橡膠(Core Shell Rubber, CSR)，以加強CSR在基材中分散性後進行機械性質測試，結果顯示剪切強度(Shear strength) 和衝擊強度(Impact Strength)與CSR含量同步上升，當添加量達8p.h.r時剪切強度提升2.2倍而耐撞能力提升2.3倍，SEM觀察出光滑的破壞表面當未加入CSR時，而加入CSR後的破壞試片表面，呈現是非常的不平坦的表面形成應力發白區(Stress whitened zones)，產生的空穴(Cavitations)可以消散破壞能量進而提高衝擊強度。

Sun等人[16]探討添加5wt%的CSR及黏土(Clay)對於破壞韌性之影響，可知單獨加入CSR的破壞韌性提升77%，單獨加入Clay的破壞韌性提升36%，而同時加入二者的雙重顆粒複合材料僅提升25%。雖然雙重顆粒系統的破壞韌性值提升效果並不是最佳，但文中提出相對於CSR顆粒造成複合材料的模數和強度下降，雙重顆粒系統在改善CSR和Clay顆粒之間非均勻分散的問題後，會是一個較佳的選擇。利用掃描式電子顯微鏡觀察破壞表面，加入CSR產生的空穴(Cavitation)現像最為明顯。

Longuet等人[17]討論CSR顆粒在不同顆粒尺寸下，和顆粒間不同的距離時，對於機械性質的影響，結果顯示加入SCR後拉伸試驗和壓



縮試驗的模數值都略為下降，而平均顆粒大小為600nm和顆粒間距離在400nm左右時會有最佳的增韌效果。

Kim 等人[18]以直徑0.16 $\mu\text{m}$ 到1.2 $\mu\text{m}$ 的CSR進行破壞韌性的研究，發現0.4 $\mu\text{m}$ 至1.2 $\mu\text{m}$ 顆粒的CSR在低交鏈密度(lower crosslinked)的DGEBA/ Pipendine樹脂中有明顯的增韌效果，但是相同顆粒尺寸範圍的CSR在高交鏈密度(Higher crosslinked)的DGEBA / Diamino diphenyl methane (DDM)樹脂中其增韌效果並不明顯。觀察SEM後可發現在低交鏈密度樹脂系統中，CSR引發了空穴效應(Cavitated)和剪切變形(Shear deformation)，而高交鏈密度樹脂中並無剪切變形現象，增韌的唯一途徑只有空穴效應故增韌效果較差。對於增韌的機理，文中認為CSR殼的部份在破壞過程中會與環氧樹脂界面產生脫落(Debonding)的作用，而核心則在殼脫落後被拉伸成空穴，進一步誘發環氧樹脂基材產生剪切形變的方式達到釋放能量的效果。

學者Lu等人[19]觀察以CSR對於不同交鏈密度的基材產生之增韌機理，發現低交鏈密度的基材加入CSR後其破壞面陳現出羽毛形態(Feather-like)的裂紋，其原因是在裂紋尖端(Crack tip)前面產生了空穴作用(Cavitation)，圍繞在同一平面上的空穴互相作用在空穴的周遭形成應力集中後觸發了剪力降伏(Shear yielding)所形成。反觀加入CSR的高交鏈密度基材，觀察後並未發現CSR顆粒所產生的增韌機理。

學者[20] Kim等人添加CTBN和空心微球(Expandable hollow microspheres)於環氧樹脂中進行彎曲和破壞韌性試驗，發現加入單一的CTBN和空心微球其機械性質會受到添加量影響，各自加入2.0p.h.r的CTBN和空心微球時各自有最高韌性值，當含量再上升後，韌性值呈下降趨勢。但是同時加入二者成為雙重顆粒系統後，其最高韌性值雖然不會大幅高於單一系統，但是在各種添加含量變化下都可以保持相當穩定的增韌值。推測可能的原因是在空心微球和周圍因CTBN引起的空穴作用(Cavitation)有助於承受更多的應力。

## 1.2 研究目標

本研究探討添加奈米級顆粒的氧化鋁、二氧化矽和橡膠對於環氧樹脂複合材料機械性質影響之研究。

本研究中加入不同的奈米顆粒於環氧樹脂基材中，進行拉伸實驗、彎曲實驗及破壞韌性實驗之探討。再以穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscope, TEM)觀察奈米顆粒於複合材料中的分散性，以判斷尺寸與顆粒分散性對機械性質之影響。最後以場發射電子顯微鏡(Field emission scanning electron microscope, FESEM)觀察材料破壞面，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/環氧樹脂材料說明

本研究利用常見的環氧樹脂為基材，探討加入不同的奈米級補強材和的橡膠對於複合材料機械性質之影響。

本研究環氧樹脂採用鴻連公司型號C-1532的雙酚A型環氧樹脂 (Diglycidyl ether of bisphen A epoxy resin, DGEBA)其環氧當量(Epoxy equivalent weight, EEW)約為187。

硬化劑則選用允德實業股份有限公司(Yun teh Industrial Co., Ltd.)所生產的 H-100 (Modify cycloaliphatic amine)，其活性氫當量(Active hydrogen equivalent weight, AHEW)為 45。

補強材選用微米至奈米級氧化鋁顆粒( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)和奈米級二氧化矽(SiO<sub>2</sub>) 顆粒。氧化鋁顆粒由萬源奈米科技(Genesis nanotech corporation)所提供，顆粒大小分別為20nm、100nm、300nm和5 $\mu$ m。

另一補強材，奈米級二氧化矽(SiO<sub>2</sub>) 顆粒，選用Hanse Chem AG, Germany公司已內含40wt%二氧化矽的合成樹脂Nanopox@ F400，環氧當量為295，此合成樹脂中的二氧化矽(SiO<sub>2</sub>)採用溶膠法(Sol-gel process)製備而成，二氧化矽(SiO<sub>2</sub>)顆粒均勻的分散在環氧樹脂中，粒徑大小約為20nm，。

橡膠方面選用三種橡膠料，端竣基丁腈橡膠(CTBN)、核殼型橡

膠(CSR)以及端胺基丁腈橡膠 (ATBN) 來增強材料的韌性。

端竣基丁腈橡膠 (Carboxyl terminated butadiene acrylonitrile copolymer, CTBN) 由 Hycar 公司提供，型號為 1300X8，環氧當量為 3550。

核殼型橡膠(Core shell rubber, CSR)，選用 Rohm Hass 公司型號 EXL-2314 的產品，其顆粒大小約為 300nm，是一種由玻璃殼外表包圍內部橡膠所構成的球體結構。

端胺基丁腈橡膠 (Amine terminated butadiene-acrylonitrile copolymers, ATBN)，由 Hycar 公司提供型號為 1300X16，活性氫當量為 900。

上述環氧樹脂、補強材、橡膠及硬化劑經化學計量計算之後，依比例混合且由合適的溫度加溫即可完成環氧樹脂複合材料試片製作。

## 2.2 奈米顆粒/環氧樹脂複合材料製作流程

### 2.2.1 氧化鋁複合材料製作流程

本研究之氧化鋁顆粒/環氧樹脂複合材料，採用環氧樹脂加硬化劑製作基材，經化學計量計算之後得到環氧樹脂和硬化劑所須的份量，同時外加整體重量比5%的氧化鋁為補強材。各材料均勻混合且由合適的溫度加溫，使環氧樹脂分子間的交聯反應完全後即製備完

成。

環氧樹脂(Epoxy)和氧化鋁顆粒依試驗所須之重量比加入到容器中，首先使用機械式攪拌器(詠欣公司提供)混合環氧樹脂和氧化鋁，以低速200rpm將氧化鋁混入環氧樹脂後，再以高速800rpm進行攪拌10min，使氧化鋁均勻分散於環氧樹脂中。奈米化的氧化鋁顆粒極容易產生團聚情形，這是因為奈米顆粒具有較高的能量，為使能量降低以達到穩定的狀態，會在環氧樹脂液體中聚集成大顆粒，故分散機構必須產生足以打散氧化鋁奈米顆粒團聚的作用力，但是由於機械式攪拌器，旋轉產生的剪切力不足以打散氧化鋁顆粒的團聚，和均勻分散氧化鋁奈米顆粒於環氧樹脂溶液中，故必須採用超音波震盪器加以強力分散氧化鋁奈米顆粒，以達氧化鋁均勻分散且保持原奈米尺寸於環氧樹脂溶液中之要求。

本試驗使用的指向式超音波震盪器是Misonix公司生產的Sonicator 3000，試驗時設定120W功率輸出，操作時將超音波震盪器探頭放入混合溶液中，在超音波震盪器的探頭方向產生高功率輸出之高頻超音波，由於高功率的高頻超音波能量在混合溶液中強烈震盪作用會產生瞬時高壓，生成無數的微氣泡爆炸，這些爆炸的能量不斷的作用於氧化鋁團聚的顆粒上達成較佳的分散作用。超音波震盪操作步驟為1分鐘震盪，1分鐘停止共60分鐘。在整個超音波震盪的過程中，

超音波震盪器的探頭部份會產生高溫使得混合溶液溫度上升，為防止樹脂系統受高溫發生化學性質的改變，在混合溶液燒杯外圍必須加入冷卻冰水來冷卻混合溶液。同時在間斷性停止超音波震盪時為避免超音波震盪器探頭的熱量持續加熱混合液，必須將探頭與混合液分開。試驗過程中可發現探頭在容器中會有一些無法作用的角度，為使氧化鋁在樹脂中受到均勻的作用，每5分鐘再以機械式攪拌器分散混合液一次。

混合溶液在經歷機械式攪拌及超音波震盪處理後有許多的空氣會進入混合溶液中，產生無數的微氣泡成為缺陷，當材料受力時容易產生應力集中現象使得材料的機械性質下降。故除氣是提升材料機械性質必要的步驟，將已分散的混合溶液放到真空烤箱中以常溫除氣20分鐘，過程中可發現混合溶液中的氣泡向上冒出並破裂。完成除氣步驟後將混合溶液容器放到水杯中冷卻到室溫，以免後述硬化劑加入到混合溶液時受溫度影響提早產生硬化反應，硬化劑(H-100)以化學當量計算的方式得出所須的重量後加入於混合溶液中，再以機械式攪拌器低速攪拌10分鐘。攪拌過程中又會有空氣溶入混合溶液中形成微小氣泡，故再進行真空除氣30分鐘以使材料中的氣體最少化。

完成除氣步驟的混合溶液馬上注入模具中成型，過程中如有發現氣泡的產生必須完全的移除。模具放入高溫烤箱進行標準硬化過程完

成硬化步驟，其溫度設定參考文獻[10]，為4組溫度變化之階級式加熱過程，由45°C持溫四小時、65°C持溫半小時、85°C持溫半小時及105°C持溫一小時共8小時，完成加熱過程後在高溫烤箱中徐冷到常溫，使氧化鋁/環氧樹脂奈米複合材料成型。其硬化溫度控制流程如圖2-1。

### 2.2.2 二氧化矽複合材料製作流程

本研究製作含二氧化矽重量比為 10%及 20%的二氧化矽複合材料。合成樹脂 F400 已經內含 40wt%的二氧化矽，故須與純樹脂 C1532 混合稀釋至所需的含量，稀釋後的樹脂首先用機械攪拌器，在常溫下每分鐘 200 轉的速度攪拌 10 分鐘，為了使二氧化矽均勻分散在稀釋後的樹脂中，機械攪拌後採用指向式超音波震盪器分散二氧化矽顆粒，以每秒 90 至 120 瓦特的輸出功率，1 分鐘震盪，1 分鐘停止共 10 分鐘高頻震盪欲稀釋之二氧化矽樹脂。在整個超音波震盪的過程中，加入冷卻冰水來冷卻混合溶液。完成超音波震盪分散的樹脂放中真空烤箱中，常溫除氣 20 分鐘，以消除機械式攪拌及超音波震盪處理時進入混合溶液中的空氣。完成除氣步驟後將混合溶液容器放到水中冷卻到室溫。

硬化劑(H-100)以化學當量計算的方式得出所須重量置入混合溶液中，再以機械式攪拌器攪拌 10 分鐘。攪拌過程中又會有空氣溶入

混合溶液中形成微小氣泡，故再次進行真空除氣 30 分鐘以使材料中的氣體最少化。完成除氣步驟的混合溶液馬上注入模具中成型，過程中如有發現氣泡的產生必須完全的移除。模具放入高溫烤箱進行標準硬化流程完成硬化步驟，為 4 組溫度變化之階級式加熱過程，由 45°C 到 105°C 共 8 小時之後在高溫烤箱中徐冷到常溫，使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如圖 2-1。

### 2.2.3 ATBN 複合材料製作流程

本研究製作含 ATBN 為重量比 10% 的 ATBN 複合材料，ATBN 先與硬化劑 H-I00 進行預聚反應，機械攪拌器以每分鐘 300 轉的速度攪拌 6 小時，同時以加熱器控溫在 60°C。完成預聚反應後放入真空烤箱中，設溫 60°C，除氣 20 分鐘再冷卻到室溫。

純環氧樹脂與已添加 ATBN 的硬化劑，在常溫下以每分鐘 200 轉速度進行機械攪拌 10 分鐘後，置入真空烤箱中於常溫下除氣 30 分鐘，完成除氣步驟的混合溶液馬上注入模具中成型。模具放入高溫烤箱進行標準硬化過程完成硬化步驟，其溫度設定由 45°C 到 105°C 共 8 小時之後在高溫烤箱中徐冷到常溫，完成試片製作如圖 2-1。

### 2.2.4 CTBN 複合材料製作流程

本研究製作含 CTBN 為重量比 10% 的 CTBN 複合材料，將 CTBN



置入純環氧樹脂中，並且以每分鐘 200 轉的速度機械攪拌 6 小時，同時以加熱器控溫在 80°C。再將樹脂溶液放入真空烤箱中，控溫 80°C 除氣 20 分鐘後放置冷卻至室溫。

在常溫下加入硬化劑(H-I00)，機械攪拌器以每分鐘 200 轉速度攪拌混合 10 分鐘，均勻混合後的樹脂使用真空烤箱在室溫下除氣 30 分鐘，完成除氣步驟的混合溶液馬上注入模具中成型。模具放入高溫烤箱進行標準硬化流程完成硬化步驟，其溫度設定由 45°C 到 105°C 共 8 小時，後在高溫烤箱中徐冷到常溫，完成試片製作如圖 2-1。

### 2.2.5 CSR 複合材料製作流程

本研究製作含 CSR 為重量比 10% 的 CSR 複合材料，在純樹脂加入所需之 CSR，再用機械攪拌器在常溫下以每分鐘 200 轉速度攪拌 10 分鐘，參考文獻[21]利用加熱器控溫在 80°C，並且以機械攪拌器以每分鐘 200 的轉速度攪拌 2 小時，後放入真空烤箱中，設溫 100°C 除氣 2 小時。冷卻混合液至常溫後加入硬化劑 H-100，在常溫下，機械攪拌器以每分鐘 200 轉的速度攪拌 10 分鐘，均勻混合後的樹脂使用真空烤箱以室溫除氣 30 分鐘，完成除氣步驟的混合溶液馬上注入模具中成型。模具放入高溫烤箱進行標準硬化流程完成硬化步驟，其溫度設定由 45°C 到 105°C 共 8 小時，後在高溫烤箱中徐冷到常溫，完成試片製作如圖 2-1。

## 2.2.6 二氧化矽和CTBN雙重顆粒複合材料製作流程

本研究製作含二氧化矽與 CTBN 各為重量比 10%的二氧化矽和 CTBN 雙重顆粒複合材料，F400 樹脂與純樹脂稀釋至所需的含量，機械攪拌器在常溫下以每分鐘 200 轉的速度，攪拌混合樹脂 10 分鐘，為使二氧化矽可以均勻分散在樹脂中，使用超音波振盪器 Sonicator 3000 以每秒 90 到 120 瓦特的輸出功率，產生高頻震盪二氧化矽環氧樹脂 10 分鐘，再將樹脂液放入真空烤箱以常溫除氣 20 分鐘。

將 CTBN 置入上述之溶液中，並且以每分鐘 200 轉的速度機械攪拌 6 小時，同時以加熱器分別控溫在 80°C 和 120°C 二種溫度。再將樹脂溶液放入真空烤箱中，控溫 80°C 和 120°C 二種溫度除氣 20 分鐘後放置冷卻至室溫。以二種不同溫度進行試片製作的原因是，CTBN 在常溫下是液態，在試片的製作過程中會和基材相分離而成為固化的顆粒狀橡膠體，相分離成為固化顆粒狀橡膠體情形是否良好，和操作溫度及基材原料有關，所以用二種不同溫度進行試片製作，以得到較佳機械性質的試片。

在常溫下加入硬化劑(H-I00)，機械攪拌器以每分鐘 200 轉的速度攪拌混合 10 分鐘，均勻混合後的樹脂溶液使用真空烤箱在室溫下除氣 30 分鐘，完成除氣步驟的溶液馬上注入模具中成型。模具放入高溫烤箱進行標準硬化流程完成硬化步驟，其溫度設定由 45°C 到

105°C 共 8 小時，後在高溫烤箱中徐冷到常溫，完成試片製作如圖 2-1。

### 2.2.7 二氧化矽和CSR雙重顆粒複合材料製作流程

本研究製作含二氧化矽與 CSR 各為重量比 10%的二氧化矽和 CSR 雙重顆粒複合材料，F400 樹脂與純樹脂稀釋至所需的含量，並且加入所需的 CSR 份量，機械攪拌器在常溫下以每分鐘 200 轉的速度攪拌 10 分鐘，再用指向式超音波震盪器每秒 90 到 120 瓦特的輸出功率產生高頻震盪分散 20 分鐘後，置入真空烤箱常溫除氣 10 分鐘。參考文獻[21]利用加熱器控溫在 80°C，並且以機械攪拌器以每分鐘 200 的轉速度攪拌 2 小時，後放入真空烤箱中，設溫 100°C 除氣 2 小時。冷卻混合液至常溫後加入硬化劑 H-100，在常溫下，機械攪拌器以每分鐘 200 轉的速度攪拌 10 分鐘，均勻混合後的樹脂溶液使用真空烤箱以室溫除氣 30 分鐘，完成除氣步驟的混合溶液馬上注入模具中成型。模具放入高溫烤箱進行標準硬化流程完成硬化步驟，其溫度設定由 45°C 到 105°C 共 8 小時，後在高溫烤箱中徐冷到常溫，完成試片製作如圖 2-1。

### 2.3 穿透式電子顯微鏡(TEM)分析

為了解複合材料中顆粒的分散情形，以中興大學型號 JEOL 200CX 穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscope, TEM)對

試片進行顯影分析，試片由鑽石切割機(Reichert-Jung Ultracut E Microtome)切成70nm之薄片放入穿透式電子顯微鏡，經由120kV的加速電壓來啟動電子顯微觀測行為。

穿透式電子顯微鏡分別針對，氧化鋁/環氧樹脂複合材料中不同顆粒尺寸之氧化鋁，進行顆粒分散性質的探討。圖 2-2 為顆粒尺寸 20nm 的氧化鋁在基材中的分散情況，放大倍率分別為 1 萬、5 萬倍，觀測結果得知 20nm 的氧化鋁有團聚的情形發生，團聚的顆粒較未團聚的來的多，其團聚尺寸約 100nm 左右。圖 2-3 為顆粒尺寸 100nm 的氧化鋁在基材中的分散情況，放大倍率分別為 5 千、1 萬倍，觀測結果得知 100nm 的氧化鋁也有團聚的情形發生，但整體來看，團聚情形較 20nm 少。圖 2-4 為顆粒尺寸 300nm 的氧化鋁在基材中的分散情況，放大倍率分別為 5 千、1 萬倍，觀測結果得知 300nm 的顆粒依然有團聚情形發生。

穿透電子顯微鏡分別針對重量比 10%和 20%的二氧化矽進行顆粒分散性質的探討。由圖 2-5 和圖 2-6 觀測結果得知二氧化矽在二種不同含量下，在基材中分情形都十分均勻，且從十萬放大倍率之顯像圖可知二氧化矽粒徑約 20nm 至 50nm 左右，且無團聚情形發生。

穿透式電子顯微鏡針對重量比 10%的二氧化矽和 CTBN 雙重顆粒複合材料進行顆粒分散性質的探討，圖 2-7 放大倍率分別為 8 千、

2 萬和 5 萬倍，可清楚的看到二氧化矽和 CTBN 顆粒均勻的分散在複合材料中，CTBN 顆粒大小約 100nm。

穿透式電子顯微鏡針對重量比 10%的二氧化矽和 CSR 雙重顆粒複合材料進行顆粒分散性質的探討，圖 2-8 放大倍率分別為 6 千、1 萬和 2 萬倍，可看到二氧化矽顆粒均勻的分散在複合材料中，而 CSR 顆粒整體而言分散性良好，無團聚情形發生，顆粒大小約 300nm~500nm。



## 第三章 奈米複合材料之機械性質

針對不同補強材與橡膠所製備的複合材料，進行單軸拉伸、彎曲和破壞韌性機械性質測試，以了解其機械性質特性，並以電子顯微鏡 (FESEM) 進行測試後破壞表面觀測及探討。

### 3.1 單軸拉伸試驗

拉伸試驗是測定材料在靜止狀態下承受荷重或承受到緩慢增加負荷時，材料抵抗能力特性的試驗。本研究試驗所須的平板試片皆由第二章所述之，複合材料標準流程製備而成，試片規格為長175mm，厚度4mm，夾頭間距為115mm，有效測試長度為70mm之啞鈴型外形如圖3-1所示。

試驗時以萬能拉伸試驗機(MTS 810 system)配合MTS Basic Test Ware 軟體控制各項參數進行試驗，拉伸試驗機夾頭以每秒 $10^{-4}$  的速率均勻拉伸試片進行位移控制，如圖3-2。電腦軟體以1秒記錄1點資料的方式，將測試拉力與位移記錄成文字檔，這些數據再由Excel處理成方便分析的圖表資料。

如果要得到試片的楊氏模數(Modulus)，就必須以應變規(Gauge)測量拉伸過程中試片的精準變形量，本研究採用Vishay公司的單向型應變規，型號為EA-13-240LZ-120/E，其規格如下：電阻值為

120Ω±0.3%，放大因子在24°C時為2.1±0.5%。黏著劑的部分也是Vishay公司所生產的M-Bond 200。試驗時將應變規固定在啞鈴型試片中心位置的正反兩側上，由於應變規必須緊密的與試片貼合，因此試片表面必須平坦，所以選用合適的砂紙進行試片表面處理，以免試片表面凹凸不平。黏貼應變規時先在其背面塗上一層催化劑，約一分鐘後催化劑乾了便可塗上黏著劑並以姆指平推使黏著劑均勻分配於試片和應變規之間，同時施壓在應變規上二分鐘使應變規能完整黏貼在試片上。使用電焊槍將電線焊接在應變規輸出接點上，並將電線兩端接於惠斯登電橋(Wheatstone bridge)接點。而信號放大器(VISGAY 2210B)提供3伏特的直流電壓進入惠斯登電橋中，同時接受自應變規產生變化的輸入電壓。MTS拉伸機的伺服器可提供拉伸過程中試片受到的拉力值，其輸出的資料由訊號線傳送到另一台電腦內的計算軟體LabView中處理，軟體LabView可將試片拉伸過程中，力和位移等相關圖形顯示於電腦螢幕上，同時實驗中的相關資料會自動記錄於檔案中，以Excel 軟體處理後，可得材料的強度及楊氏模數數據。

每組不同的複合材料拉伸試驗至少進行三次以上測試。將試驗數據處理成圖表資料，氧化鋁複合材料整體數據列於表3-1。圖3-3為氧化鋁複合材料拉伸試驗之彎曲應力對應變曲線圖，可知應變規在5%與6%之間失效，圖3-4為平均楊氏模數相對於不同顆粒尺寸氧化鋁複

合材料的柱狀圖，其增益量如表3-2所示，圖3-5為平均拉伸強度值相對於不同顆粒尺寸氧化鋁複合材料的柱狀圖，其增益量如表3-3所示。

就整體結果顯示加入不同顆粒尺寸的氧化鋁複合材料，拉伸試驗的模數和強度值，彼此之間差異並不大，和純樹脂也無明顯差異。以環氧樹脂機械性質為基準，模數提升效果最佳為100nm，上升3.61%，強度值提升效果最佳為5 $\mu$ m，上升1.38%，但是尺寸為20nm、100nm、300nm的氧化鋁複合材料其拉伸強度值分別下降了3.94%、3.25%和1.64%。

二氧化矽/橡膠、二氧化矽和橡膠雙重顆粒複合材料，拉伸試驗數據分別列於表3-4和表3-5。圖3-6為二氧化矽/橡膠/雙重顆粒複合材料之拉伸應力對應變曲線圖，圖3-7為平均楊氏模數相對於不同二氧化矽含量與不同種類橡膠複合材料的柱狀圖，圖3-8為平均楊氏模數相對於雙重顆粒複合材料的柱狀圖，全部楊氏模數增益量整理於表3-6。圖3-9平均拉伸強度值相對於不同二氧化矽含量與不同種類橡膠複合材料的柱狀，圖3-10平均拉伸強度值相對於雙重顆粒複合材料的柱狀圖，拉伸強度增益量全部整理於表3-7。

試驗結果如下，加入重量比10%的二氧化矽顆粒，在拉伸試驗中的強度值與純樹脂的差異並不大只提升了0.38%、但是模數值上升了14%。當加入重量比20%的二氧化矽顆粒，拉伸試驗中的強度值下降



了29%，而模數值則明顯的上升了20%。加入ATBN顆粒的複合材料，拉伸試驗中的強度值下降了17%，模數下降了20%。添加CTBN顆粒的複合材料，拉伸試驗中的強度值下降了19%，模數下降了19%。添加CSR顆粒的複合材料，拉伸試驗中的強度值下降了27%，模數下降了16%。添加二氧化矽和ATBN雙重顆粒的複合材料，拉伸試驗中的強度值下降了15%，模數下降了14%。添加二氧化矽和CTBN雙重顆粒以120°C進行預聚反應的複合材料，拉伸試驗中的強度值下降了16%，模數下降了14%。加入二氧化矽和CTBN雙重顆粒以80°C進行預聚反應的複合材料，拉伸試驗中的強度值下降了3.5%，模數下降了2.3%，可知以80°C進行預聚反應的複合材料有較佳的機械性質，故破壞韌性試驗試片將以80°C預聚反應製作而成。而二氧化矽和CSR雙重顆粒的複合材料，拉伸試驗中的強度值下降了26%，模數下降了8.6%。

### 3.1.1 單軸拉伸試驗值與理論值(Mori-Tanaka model)之比較

引述文獻[22]所推導之Mori-Tanaka模型計算複合材料楊氏模數，與本研究之實驗值進行比較。Mori-Tanaka模型是依循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計算。文獻中同時也提供當Mori-Tanaka模型改用內含物為球形狀添入基材時，楊氏模數之理論值計算方法。

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( $C^*$ )分別為：

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

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

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

其中：

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

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

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

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

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

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

$C^m$ : 基材之勁度矩陣

$C^f$ : 球形內含物之勁度矩陣

$E_{\text{Esh}}$ : 球形內含物之Eshelby's張量

$I$ : 單粒矩陣

$V_f$ : 球形內含物之蒲松比

$V_m$ : 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。計算所須相關之物理性質參考文獻[10][23]如表3-8所示，本研究之氧化鋁複合材料的拉伸試驗平均楊氏模數為3.32GPa，而Mori-Tanaka計算之理論值為3.34GPa，故本研究之楊氏模數值是合乎於理論值，如表3-9所示。

### 3.2 彎曲機械性質測試

本研究依循美國材料與試驗協會(ASTM)在96年發布之D790[24]三點彎曲試驗(Three-point bend flexural test)測試流程進行試驗。試驗所須的平板試片，皆由第二章所述之，氧化鋁/環氧樹脂奈米複合材料標準流程備製，試片由模具取出後，依據ASTM規範利用鑽石切割機裁剪，並以合適之砂紙處理製作為長100mm，寬13mm，厚度5mm尺寸的標準試片如圖3-11。將標準試片放置在機具之支架上，支架位置相距80mm，以荷重壓頭為中點向左右各40mm位置處固定，如圖3-12所示。

本研究使用弘達公司的HT-2102電腦伺服控制材料試驗機，採用允許操作上限為200公斤的荷重元件(Load cell)，壓頭以每分鐘1mm的移動速度持續施予均佈力於標準試片上。電腦軟體以1秒記錄1點資料的方式，將標準試片受到的力與位移記錄成文字檔，這些數據再由Excel處理成方便分析的圖表資料。

ASTM的三點彎曲試驗準則D790中，彎曲應力、彎曲應變和彎曲模數可分別由下列公式得出

$$\text{彎曲應力(Flexural Strength)} : \sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (10)$$

$$\text{彎曲應變} : \varepsilon_f = \frac{6Dd}{L^2} \quad (11)$$

$$\text{彎曲模數(Flexural Modulus)} : E = \frac{mL^3}{4bd^3} \quad (12)$$

公式中，P為壓頭施於之壓力，L為支架兩端之間的距離，b為試片的寬度，d為試片的厚度，D為試片中心位置撓度，m為荷重與撓度之初始斜率。將試驗所得之數據以方程式(10)、(11)、(12)運算之後，可得應力值、應變值及彎曲模數。

每組不同顆粒尺寸氧化鋁複合材料拉伸試驗至少進行三次以上測試，整體數據列於表3-10。圖3-13為氧化鋁顆粒複合材料的彎曲試驗之彎曲應力對應變曲線圖，圖3-14為平均彎曲模數(Modulus)相對於

不同顆粒尺寸氧化鋁複合材料的柱狀圖，其增益量如表3-11所示，圖3-15為平均彎曲強度值相對於不同顆粒尺寸氧化鋁複合材料的柱狀圖，其增益量如表3-12所示。以環氧樹脂機械性質為基準，20nm、100nm、300nm、5 $\mu$ m氧化鋁奈米複合材料的彎曲模數分別提升了8.82%、6.25%、3.11%、8.08%，其拉伸強度之增益分別下降了-0.03%、-0.04%、-2.70%、5 $\mu$ m氧化鋁奈米複合材料則是上升了1.43%。

### 3.3 破壞韌性實驗

本研究依循美國材料與試驗協會(ASTM)的D5045[25]的第一模式破壞韌性(Mode I fracture toughness  $K_{IC}$ )規範。採用單邊切槽法(Single Edge Notched Beam, SENB) 測試流程進行試驗。試驗所須的平板試片皆由第二章所述之複合材料標準流程製備，試片由模具取出後，依據ASTM規範利用鑽石切割機裁剪，並以合適之砂紙處理制作為長44mm，高10mm，厚度5mm尺寸的標準試片如圖3-16。而標準試片中的裂縫(Crack)則是以鋸條在標準試片中心處鋸出要求的深度後，再將剃刀(Feather-cut, Stainless blades)放在鋸出的縫隙底部中心位置上，利用鐵槌輕輕敲擊剃刀使標準試片產生所須的裂縫長度。進行第一模式破壞韌性試驗時，將標準試片放置在機具之支架上，支架位置相距40mm，以荷重壓頭為中點向左右各20mm位置處固定，如圖3-17所示。本研究使用弘達公司的HT-2102電腦伺服控制材料試驗

機，採用允許操作上限為 20 公斤的荷重元件，壓頭以每分鐘0.05mm的移動速度持續施予均佈力於標準試片上。電腦軟體以1秒記錄1點資料的方式，將標準試片受到的力與位移記錄成文字檔，這些數據再由Excel處理成方便分析的圖表資料。

本研究中的SENB試驗試片規格必需滿足下述ASTM材料測試準則的二項不等式：

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

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

式中， $a$ 是裂縫長度， $W$ 是試片的高度， $B$ 是試片的厚度， $K_{IC}$ 是破壞韌性強度， $\sigma_y$ 是拉伸降服強度。

破壞韌性值 $K_{IC}$ 可由公式(15)得知：

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

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

式中  $p_l$  為SENB試驗中所得的最大壓力值， $x$ 為試片裂縫的長度和試片寬度的比值。

參考文獻[11]中破壞韌性 $K_{IC}$ 轉換成Fracture energy( $G_{IC}$ )之公式，將本研究之 $K_{IC}$ 轉換成 $G_{IC}$ 後表示於表3-13到3-17中，公式如下：

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2(1-\nu^2)}{E} \quad (17)$$

$\nu$ 是浦松氏比，E是楊氏模數。

浦松氏比的值0.34，為20wt%二氧化矽複合材料拉伸試驗所得，楊氏模數為各組試片拉伸試驗所得之數據，表3-1、表3-4和表3-5。

每組不同顆粒尺寸氧化鋁複合材料破壞韌性試驗至少進行三次以上測試，整體數據列於表3-13。圖3-18為不同顆粒尺寸氧化鋁複合材料破壞韌性測試之負載荷重對位移曲線圖，圖3-19為平均破壞韌性相對於不同顆粒尺寸氧化鋁複合材料的柱狀圖，其增益量如表3-14所示。以環氧樹脂機械性質為基準，20nm、100nm、300nm、5 $\mu$ m氧化鋁奈米複合材料破壞韌性分別提升20.13%、20.83%、24.04%、24.82%。

二氧化矽/橡膠/二氧化矽和橡膠雙重顆粒複合材料，破壞韌性試驗整體數據分別列於表3-15和表3-16。圖3-20為二氧化矽/橡膠/雙重顆粒複合材料破壞韌性測試負載荷重對位移曲線圖，圖3-21為平均破壞韌性相對於二氧化矽/橡膠、雙重顆粒複合材料的柱狀圖，其增益量如表3-17所示。

以環氧樹脂機械性質為基準，10wt%和20wt%的二氧化矽顆粒、10wt%的CTBN、10%wt的CSR、10wt%二氧化矽加10wt%的CTBN、10wt%二氧化矽加10wt% CSR的複合材料，破壞韌性分別提升

30.98%、49.40%、124.85%、152.58%、119.00%、138.55%。

### 3.4 場發射電子顯微鏡(FESEM)分析

本研究使用清華大學型號JEOL JSM-6330F EM的場發射電子顯微鏡(FESEM) 觀測破壞韌性試驗後試片的破壞表面，觀察顆粒在樹脂基材界面間的附著情形與斷裂面上造成的破壞形態，以了解補強材氧化鋁、二氧化矽和橡膠CTBN、CSR對於環氧樹脂的增韌機制。在試片前處理部分，先由精密鑽石切割機(ISOMET 1000)切出合適大小之破壞面試片。由於本研究之複合材料試片屬於不導電性材料，故破壞試片表面必須先以濺鍍器濺鍍金屬層，設定條件為40mA電流濺鍍金箔200秒，使試片表面具有其良好的導電性，完成前處理的試片放入真空閥內抽真空，當其真空狀態壓力至 $9.65 \times 10^{-5}$ MPa後，以15KV的加速電壓進行複合材料破壞面裂紋初始位置(Crack tip initiation)之觀測以了解相關的增韌機制。

FESEM針對複合材料破壞韌性試驗後的破壞表面進行顯像觀察，圖3-22為20nm氧化鋁複合材料破壞韌性測試後之破壞面，巨觀來看有少數的裂紋成長於破壞面，再以放大倍率2萬倍觀察可見到顆粒和基材間之脫離現象(Debonding)和空穴(Cavitation)現象，破壞表面形成不平整的形態。圖3-23為100nm之破壞面顯像圖，清楚看到破壞表面的裂紋生長呈現偏折形態，在氧化鋁



顆粒周遭有裂紋抑制(Crack pinning) 增韌機制形成，同時也有脫離(Debonding)和孔洞(Void)現象出現。圖3-24為300nm之破壞面顯像圖，發現增韌機制，裂紋抑制(Crack pinning)較100nm不明顯，但可以清楚看到氧化鋁顆粒和樹脂基材界面間的脫離現象(Debonding)，形成了孔洞(Void)。空穴周圍的基材塑性變形消散能量，故可以提高破壞韌性值。

圖3-25為CTBN複合材料之破壞面顯像圖，發大倍率為100倍時，可以清楚的看出在裂紋初始位置，因剪力塑性變形(Shear plastic deformation)所產生的裂紋，其生長路徑像河流紋路(River-like line)的形貌，放大倍率為2千倍和1萬倍時可看出CTBN均勻的分散在基材中，也可以發現在CTBN顆粒之間所引起的裂紋和空穴(Cavitation)以及塑性變形現象。

圖3-26為CSR複合材料之破壞面顯像圖，發大倍率為100倍可以清楚的看出在裂紋初始位置，產生許多的裂紋其生長路徑像河流紋路的形貌，放大倍率為2千倍和七千倍時可看出CSR顆粒之間產生的裂紋，同時CSR顆粒與樹脂基材界面間出現脫離現象(Debonding)和空穴(Cavities)現象，故能量的消散主要是藉由CSR顆粒和空穴受力塑變來達成。

圖3-27二氧化矽和CTBN雙重顆粒複合材料之破壞面顯

像圖，發大倍率為100倍可以清楚的看出在裂紋初始位置，產生許多的裂紋。放大倍率為2千倍時可看出二氧化矽和CTBN雙重顆粒複合材料有許多的空穴(Cavitation)以及塑性變形現象。放大倍率為2萬倍時可看到CTBN顆粒中有明顯的裂縫，由此可知CTBN顆粒吸收了破壞的能量以提高韌性。

圖3-28二氧化矽和CSR雙重顆粒複合材料之破壞面顯像圖，發大倍率為100倍可以清楚的看出在裂紋初始位置，產生許多的裂紋。使用高倍率放大觀察可發現空穴顆粒，同時在空穴中的剪力降伏區（Shear yielding）現象清晰可見。

由文獻回顧橡膠對於基材增韌的相關文獻，以及本研究之觀察可以知道，添加橡膠後主要的增韌機制是先形成空穴(Cavitation)，之後在空穴的周遭形成應力集中後觸發了塑性變形(Plastic deformation)以消散破壞能量進而提高韌性值

推論空穴是由於破壞韌性試驗過程中，基材內的顆粒被拔除後所留下的痕跡。當裂紋延伸到顆粒時，會產生裂紋生長的偏移，同時顆粒也吸收能量，當能量持續作用於顆粒最終會使得顆粒被拔出於基材，這些裂紋的偏移和拔除顆粒時由於膠與基材之間的黏著力，會消散能量，可以達到破壞韌性提升的效果。

## 第四章 結論

本研究探討奈米顆粒對環氧樹脂複合材料機械性質的影響，本研究進行拉伸實驗、彎曲實驗及破壞韌性實驗探討機械性質，並以穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測顆粒於基材中的分散性。最後以掃描式電子顯微鏡(FESEM)觀測試片之破壞表面微結構並探討增韌機制，本研究結果如下列所述。

1. 結果顯示加入氧化鋁奈米顆粒，在拉伸、彎曲試驗的模數和強度值無明顯增益效果，但對於破壞韌性實驗，破壞韌性提升約 20%，最高為 5um 的 24.82%。
2. 氧化鋁複合材料拉伸試驗所得之楊氏模數值，符合 Mori-Tanaka model 理論值。
3. 利用穿透式電子顯微鏡(TEM)針對氧化鋁奈米顆粒進行分散性探討，結果顯示氧化鋁顆粒在複合材料中有嚴重的顆粒團聚情形發生。同時場發射電子顯微鏡(FESEM)觀測試片破壞表面，發現氧化鋁與基材界面間的附著力並不佳。所以推論這是添加氧化鋁奈米顆粒對於複合材料機械性質無明顯增益效果的原因。
4. 二氧化矽/環氧複合材料和橡膠/環氧樹脂複合材料之機械性質有明顯的變化趨勢，拉伸試驗之平均楊氏模數依二氧化矽含量增加而上升，橡膠則會使模數下降，添加橡膠對於破壞韌性值有顯著的增

益效果，其中CSR/環氧樹脂系統上升最高達152.58%。

5. 二氧化矽和橡膠雙重顆粒複合材料結合了二氧化矽/環氧樹脂和橡膠/環氧樹脂複合材料的優點。在提升破壞韌性的同時，也可保有楊氏模數值。

6. TEM和SEM觀察二氧化矽和橡膠雙重顆粒複合材料中的二氧化矽和橡膠顆粒，發現顆粒與基材有良好的附著性和分散性，同時在破壞韌性試驗過程中不論是顆粒本身的增韌功能，或是不同顆粒所引起不同的增韌機制作用，最終造成基材塑性變形達到消散能量的作用來提升破壞韌性值，都可增加二氧化矽和橡膠雙重顆粒複合材料的機械性質。



## 參考文獻

- [1] 陳立業，廖文彬，段維新，複合材料的結構與特性，材料科學專輯，科學月刊雜誌社，台此，1993年7月283期。
- [2] Naous, W., Yu, X.Y., Zhang, Q.X., Naito, K and Kagawa, Y. (2006). Morphology, Tensile Properties, and Fracture Toughness of Epoxy/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposites, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **44**: 1466-1473.
- [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] 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*, **37**(4): 781-788.
- [5] Wetzel, B., Hauptert, F., Zhang, M.Q. (2003). Epoxy Nanocomposites with High Mechanical and Tribological Performance, *Composites Science and Technology* **63**: 2055-2067.
- [6] Hussain, M., Nakahira, A and Niihara, K. (1996). Mechanical Property Improvement of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Composites by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Filler Dispersion. *The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, 8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567, Japan Materials Letters* 26 185-191.
- [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] Rosso, P., Ye, L., Friedrich, K. and Sprenger, S. (2006). A Toughed Epoxy Resin by Silica Nanoparticle Reinforcement, *Journal of*

*Applied Polymer Science*, **100**(3): 1849-1855.

- [9] 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.
- [10] 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.*
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Liu, W., Hoa, S.V. and Pugh, M. (2004). Morphology and Performance of Epoxy Nanocomposites Modified With Organoclay and Rubber, *Polymer Engineering and Science*, **44**(6): 1178-1186.
- [14] Pearson, R.A. and Yee, A.F. (1991). Influence of Particle Size and Particle Size Distribution on Toughening Mechanisms in Rubber-modified Epoxies, *Journal of Materials Science*, **26**: 3828-3844.
- [15] Jingqiang. S., Yafeng. Z., Jindong. Q. and Jianzheng .K. (2004). Core-shell Particles with an Acrylate Polyurethane Core as Tougheners for Epoxy Resins, *Journal of Materials Science*, **39**:

6383 - 6384.

- [16] Subramaniyan, A.K. and Sun, C.T. (2007). Toughness Polymeric Composites using Nanoclay: Crack Tip Scale Effects on Fracture Toughness, *Composites Part A: applied science and manufacturing*, **38**(1): 34-43.
- [17] Longuet, B.L., Bonnet, A., Pichot, C., Sautereau, H. and Maazouzi, A. (1999) .Epoxy Networks Toughened by Core–Shell Particles: Influence of the Particle Structure and Size on the Rheological and Mechanical Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, **72**: 849-858.
- [18] Kim, D.S., Cho, K., Kim, J.K. and Park, C.E. (1996). Effects of Particle Size and Rubber Content on Fracture Toughness in Rubber-Modified Epoxies, *Polymer Engineering and Science*, **36**( 6): 755-788.
- [19] Lu, F., Cantwell, W.J. and Kausch, H.H. (1997). The Role of Cavitation and Debonding in the Toughening of Core–Shell Rubber Modified Epoxy Systems, *Journal of Materials Science*, **32**: 3055-3059.
- [20] Kim, N.H. and Kim, H.S. (2006). Interaction of Toughening Mechanisms in a Hybrid Epoxy System, *Journal of Applied Polymer Science*, **100**: 4470-4475.
- [21] Keqin, X. and Lin, Y. (2006). Rate-Effect on Fracture Behavior of Core-Shell-Rubber (CSR)-Modified Epoxies, *Polymer Engineering and Science*, **40**(1): 70-81.
- [22] Mori, T. and Tanaka, K. (1973). Average Stress in Matrix and Average Energy of Materials with Misfitting Inclusion, *Acta Metallurgica*, **21**(5):571-574.

- [23] Material property data. <http://www.matweb.com/index.asp?ckck=1>
- [24] ASTM D790-97 1997. Standard Test Methods for Flexural Properties of Plastics and Electrical Insulating Material, *Annual Book of ASTM Standard*.
- [25] 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*.





表 3-1 氧化鋁複合材料拉伸測試結果數據表

Specimen (5wt% alumina)	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (GPa)
Pure_1	76.81	3.21
Pure_2	81.00	3.20
Pure_3	81.25	3.03
Pure_4	79.89	3.55
Pure_5	80.89	3.36
20nm_1	70.72	3.31
20nm_2	80.38	3.40
20nm_3	80.33	3.36
20nm_4	75.09	3.28
20nm_5	77.04	3.41
100nm_1	77.20	3.38
100nm_2	71.73	3.38
100nm_3	80.74	3.31
100nm_4	78.05	3.41
100nm_5	78.16	3.42
100nm_6	77.47	3.38
300nm_1	82.16	3.25
300nm_2	81.15	3.27
300nm_3	73.11	3.30
300nm_4	77.38	3.31
5um_1	81.52	3.16
5um_2	81.93	3.28
5um_3	80.63	3.29
5um_4	79.49	3.28
5um_5	80.70	3.34

表 3-2 氧化鋁複合材料拉伸試驗之平均楊氏模數增益量

Specimen (5wt% alumina)	Young's modulus (GPa)	Increment (%)
Pure	$3.25 \pm 0.26$	-
20nm	$3.35 \pm 0.07$	2.83%
100nm	$3.38 \pm 0.06$	3.61%
300nm	$3.28 \pm 0.03$	0.72%
5um	$3.27 \pm 0.09$	0.39%

表 3-3 氧化鋁複合材料拉伸試驗之平均拉伸強度增益量

Specimen (5wt% alumina)	Tensile strength (MPa)	Increment (%)
Pure	$79.74 \pm 2.22$	-
20nm	$76.71 \pm 4.83$	-3.94%
100nm	$77.23 \pm 4.50$	-3.25%
300nm	$78.45 \pm 4.53$	-1.64%
5um	$80.86 \pm 1.22$	1.38%

表 3-4 二氧化矽/橡膠複合材料拉伸試驗結果數據表

Specimen	Tensile strength Young's modulus	
	(MPa)	(GPa)
Pure_1	76.81	3.21
Pure_2	81.00	3.20
Pure_3	81.25	3.03
Pure_4	79.89	3.55
Pure_5	80.89	3.36
Silica(10wt%)_1	72.72	3.83
Silica(10wt%)_2	80.24	3.61
Silica(10wt%)_3	88.57	3.71
Silica(10wt%)_4	75.17	3.71
Silica(10wt%)_5	83.50	-
Silica(20wt%)_1	62.76	3.93
Silica(20wt%)_2	51.51	3.99
Silica(20wt%)_3	63.13	4.06
Silica(20wt%)_4	54.64	3.87
Silica(20wt%)_5	56.22	3.81
ATBN(10wt%)_1	67.13	2.55
ATBN(10wt%)_2	64.16	2.62
ATBN(10wt%)_3	67.00	2.65
CTBN(10wt%)_1	64.01	2.63
CTBN(10wt%)_2	64.42	2.64
CTBN(10wt%)_3	64.86	2.61
CSR(10wt%)_1	56.09	2.71
CSR(10wt%)_2	61.56	2.72
CSR(10wt%)_3	57.49	2.75

表 3-5 二氧化矽和橡膠雙重顆粒複合材料拉伸試驗結果數據表

Specimen	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (GPa)
Pure_1	76.81	3.21
Pure_2	81.00	3.20
Pure_3	81.25	3.03
Pure_4	79.89	3.55
Pure_5	80.89	3.36
Silica(10wt%)+ATBN(10wt%)_1	67.79	2.81
Silica(10wt%)+ATBN(10wt%)_2	67.78	2.83
Silica(10wt%)+ATBN(10wt%)_3	68.97	2.75
Silica(10wt%)+CTBN(10wt%)_120_1	67.92	2.82
Silica(10wt%)+CTBN(10wt%)_120_2	65.45	2.74
Silica(10wt%)+CTBN(10wt%)_120_3	66.01	2.85
Silica(10wt%)+CTBN(10wt%)_80_1	77.29	3.13
Silica(10wt%)+CTBN(10wt%)_80_2	77.92	3.17
Silica(10wt%)+CTBN(10wt%)_80_3	75.33	3.23
Silica(10wt%)+CSR(10wt%)_1	59.57	2.96
Silica(10wt%)+CSR(10wt%)_2	58.17	2.93
Silica(10wt%)+CSR(10wt%)_3	59.28	3.03

表 3-6 二氧化矽/橡膠/雙重顆粒複合材料拉伸試驗之平均楊氏模數增益量

Specimen	Young's modulus (GPa)	Increment(%)
Pure	3.25 ± 0.11	-
Silica(10wt%)	3.72 ± 0.11	14.46%
Silica(20wt%)	3.93 ± 0.13	20.92%
ATBN(10wt%)	2.61 ± 0.05	-19.79%
CTNB(10wt%)	2.63 ± 0.02	-19.08%
CSR(10wt%)	2.73 ± 0.02	-16.00%
Silica(10wt%)+ATBN(10wt%)	2.80 ± 0.04	-13.95%
Silica(10wt%)+CTBN(10wt%)_120	2.80 ± 0.06	-13.78%
Silica(10wt%)+CTBN(10wt%)_80	3.18 ± 0.05	-2.30%
Silica(10wt%)+CSR(10wt%)	2.97 ± 0.05	-8.62%

表 3-7 二氧化矽/橡膠/雙重顆粒複合材料拉伸試驗之平均拉伸強度增益量

Specimen	Tensile strength (MPa)	Increment(%)
Pure	79.74 ± 2.22	-
Silica(10wt%)	80.04 ± 7.92	0.38%
Silica(20wt%)	57.65 ± 5.81	-28.96%
ATBN(10wt%)	66.10 ± 1.49	-17.11%
CTNB(10wt%)	64.43 ± 0.43	-19.20%
CSR(10wt%)	58.38 ± 2.74	-26.79%
Silica(10wt%)+ATBN(10wt%)	68.18 ± 0.60	-14.50%
Silica(10wt%)+CTBN(10wt%)_120	66.46 ± 1.24	-16.66%
Silica(10wt%)+CTBN(10wt%)_80	76.85 ± 1.30	-3.63%
Silica(10%)+CSR(10wt%)	59.01 ± 0.70	-26.00%

表 3-8 複合材料中各種不同材料之物理性質[10,23]

Property	Epoxy matrix	Alumina particle
Elasticity(Gpa)	3.16	380
Density(g/cm <sup>3</sup> )	1.14	3.97
Possion's ratio	0.35	0.22

表 3-9 氧化鋁複合材料平均楊氏模數與 Mori-Tanaka 模組嵌合表

Alumina content (wt%)	Alumina content (vol%)	E(GPa)_ Experiment	E(GPa)_ Mori-Tanaka Model Prediction
5	1.41	3.32	3.34

表 3-10 氧化鋁複合材料彎曲測試結果數據表

Specimen (5wt% alumina)	Flexural modulus (GPa)	Flexural strength (MPa)
Pure_1	3.08	133.02
Pure_2	3.07	131.20
Pure_3	3.02	128.49
Pure_4	3.00	128.06
20nm_1	3.34	129.87
20nm_2	3.34	130.00
20nm_3	3.33	130.59
100nm_1	3.23	129.64
100nm_2	3.35	132.84
100nm_3	3.15	127.93
300nm_1	3.20	128.09
300nm_2	3.20	128.09
300nm_3	3.03	124.13
5um_1	3.34	131.16
5um_2	3.38	132.36
5um_3	3.26	132.29

表 3-11 氧化鋁複合材料彎曲試驗之平均彎曲模數增益量

Specimen (5wt% alumina)	Flexural modulus (GPa)	Increment(%)
Pure	3.04 ± 0.04	-
20nm	3.34 ± 0.005	8.82%
100nm	3.25 ± 0.10	6.25%
300nm	3.14 ± 0.09	3.11%
5um	3.33 ± 0.06	9.53%

表 3-12 氧化鋁複合材料彎曲試驗之平均彎曲強度增益量

Specimen (5wt% alumina)	Flexural strength (MPa)	Increment(%)
Pure	130.19 ± 2.48	-
20nm	130.15 ± 0.36	-0.03%
100nm	130.14 ± 2.45	-0.04%
300nm	126.77 ± 1.98	-2.70%
5um	131.94 ± 0.60	1.43%



表 3-13 氧化鋁複合材料破壞韌性測試結果數據表

Specimen (5wt% alumina)	Fracture toughness $K_{IC}$ (MPa·m <sup>1/2</sup> )	$G_{IC}$ (kJ/m <sup>2</sup> )
Pure_1	0.80	0.17
Pure_2	0.85	0.20
Pure_3	0.85	0.20
Pure_4	0.82	0.18
20nm_1	1.07	0.30
20nm_2	1.10	0.32
20nm_3	1.04	0.29
20nm_4	0.93	0.23
20nm_5	1.03	0.28
100nm_1	1.00	0.26
100nm_2	0.92	0.22
100nm_3	1.06	0.29
100nm_4	1.12	0.33
100nm_5	1.12	0.33
300nm_1	1.06	0.30
300nm_2	1.13	0.34
300nm_3	1.05	0.30
300nm_4	1.16	0.36
300nm_5	1.03	0.29
5um_1	1.28	0.44
5um_2	1.11	0.33
5um_3	1.20	0.39
5um_4	1.05	0.30
5um_5	0.99	0.27
5um_6	0.96	0.25



表 3-14 氧化鋁複合材料破壞韌性試驗之平均破壞韌性增益量

Specime	Fracture toughness $K_{IC}(MPa\cdot m^{1/2})$	Increment(%)	$G_{IC}(kJ/m^2)$	Increment(%)
Pure	$0.83 \pm 0.02$	-	$0.19 \pm 0.01$	-
20nm	$1.04 \pm 0.09$	20.13%	$0.28 \pm 0.05$	47.36%
100nm	$1.04 \pm 0.10$	20.83%	$0.29 \pm 0.06$	52.63%
300nm	$1.09 \pm 0.07$	24.04%	$0.32 \pm 0.04$	68.42%
5um	$1.10 \pm 0.16$	24.82%	$0.33 \pm 0.10$	73.68%



表 3-15 二氧化矽/橡膠複合材料破壞韌性試驗整體數據

Specimen	Fracture toughness $K_{IC}(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$	$G_{IC}(\text{kJ}/\text{m}^2)$
Pure_1	0.80	0.17
Pure_2	0.85	0.20
Pure_3	0.85	0.20
Pure_4	0.82	0.18
Silica(10wt%)_1	1.18	0.33
Silica(10wt%)_2	1.08	0.28
Silica(10wt%)_3	1.15	0.31
Silica(10wt%)_4	0.88	0.18
Silica(10wt%)_5	1.15	0.31
Silica(20%)_1	1.24	0.35
Silica(20%)_2	1.12	0.28
Silica(20%)_3	1.30	0.38
Silica(20%)_4	1.26	0.36
Silica(20%)_5	1.26	0.36
Silica(20%)_6	1.26	0.36
CTBN(10wt%)_1	1.84	1.14
CTBN(10wt%)_2	1.98	1.31
CTBN(10wt%)_3	1.80	1.09
CTBN(10wt%)_4	1.97	1.31
CTBN(10wt%)_5	1.70	0.98
CTBN(10wt%)_6	1.90	1.22
CSR(10wt%)_1	2.04	1.35
CSR(10wt%)_2	2.08	1.40
CSR(10wt%)_3	2.17	1.53
CSR(10wt%)_4	2.14	1.49
CSR(10wt%)_5	2.06	1.38
CSR(10wt%)_6	2.08	1.40

表 3-16 二氧化矽和橡膠雙重顆粒複合材料破壞韌性試驗整體數據

Specimen	Fracture toughness $K_{IC}(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$	$G_{IC}(\text{kJ}/\text{m}^2)$
Pure_1	0.80	0.17
Pure_2	0.85	0.20
Pure_3	0.85	0.20
Pure_4	0.82	0.18
Silica(10wt%)+CTBN(10wt%)_1	1.89	1.00
Silica(10wt%)+CTBN(10wt%)_2	1.87	0.98
Silica(10wt%)+CTBN(10wt%)_3	1.80	0.92
Silica(10wt%)+CTBN(10wt%)_4	1.83	0.94
Silica(10wt%)+CTBN(10wt%)_5	1.80	0.91
Silica(10wt%)+CTBN(10wt%)_6	1.72	0.83
Silica(10wt%)+CSR(10wt%)_1	1.97	1.01
Silica(10wt%)+CSR(10wt%)_2	2.06	1.11
Silica(10wt%)+CSR(10wt%)_3	1.83	0.87
Silica(10wt%)+CSR(10wt%)_4	2.06	1.10
Silica(10wt%)+CSR(10wt%)_5	2.01	1.05

表 3-17 二氧化矽/橡膠/雙重顆粒複合材料破壞韌性試驗平均破壞韌性增益量

Specimen	$K_{IC}$ ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	Increment (%)	$G_{IC}$ ( $\text{kJ}/\text{m}^2$ )	Increment (%)
Pure	0.83	-	$0.19 \pm 0.01$	-
Silica(10wt%)	$1.09 \pm 0.15$	30.98%	$0.28 \pm 0.08$	47.37%
Silica(20%)	$1.24 \pm 0.09$	49.40%	$0.35 \pm 0.05$	84.21%
CTBN(10wt%)	$1.87 \pm 0.14$	124.85%	$1.17 \pm 0.17$	515.79%
CSR(10wt%)	$2.10 \pm 0.07$	152.58%	$1.42 \pm 0.09$	647.37%
Silica(10wt%)+CTBN(10wt%)	$1.82 \pm 0.09$	119.00%	$0.93 \pm 0.09$	389.47%
Silica(10wt%)+CSR(10wt%)	$1.98 \pm 0.12$	138.55%	$1.03 \pm 0.12$	442.11%

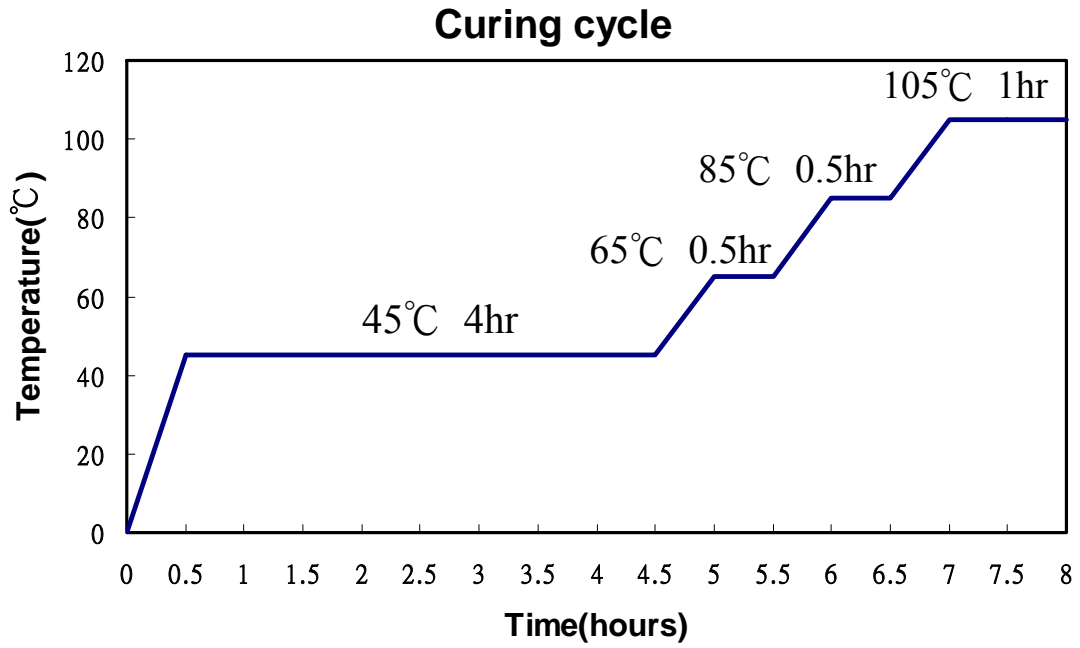


圖 2-1 奈米顆粒/環氧樹脂複合材料之硬化流程圖

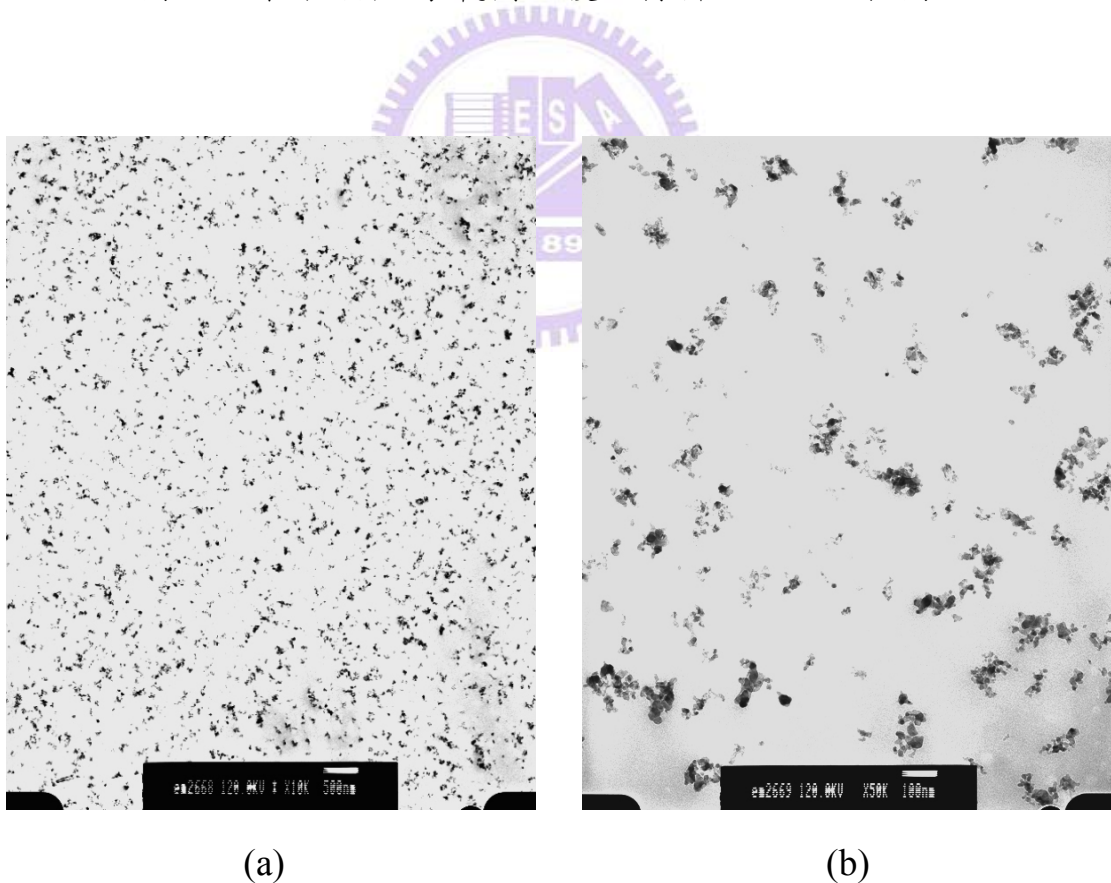
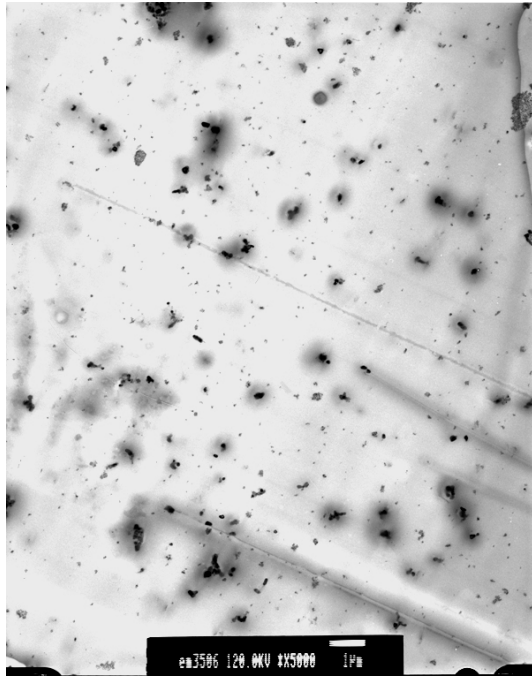
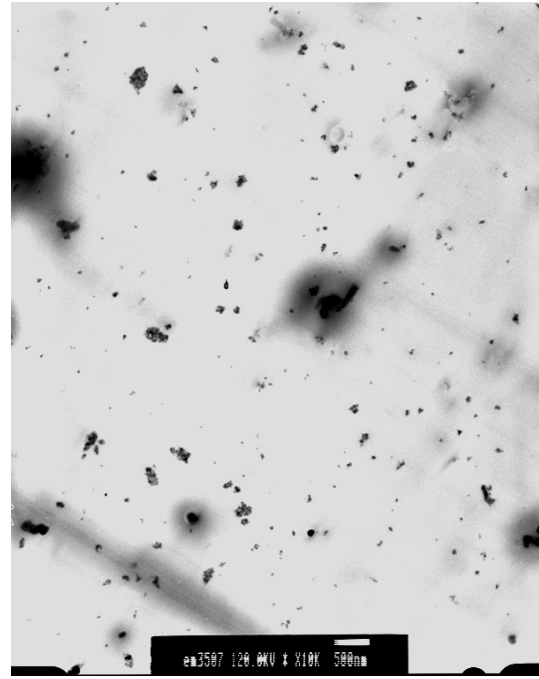


圖 2-2 添加尺寸為 20nm 氧化鋁 5wt% 之環氧樹脂複合材料經由穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測其分散情況 (a)放大倍率為 1 萬倍(b)放大倍率為 5 萬倍

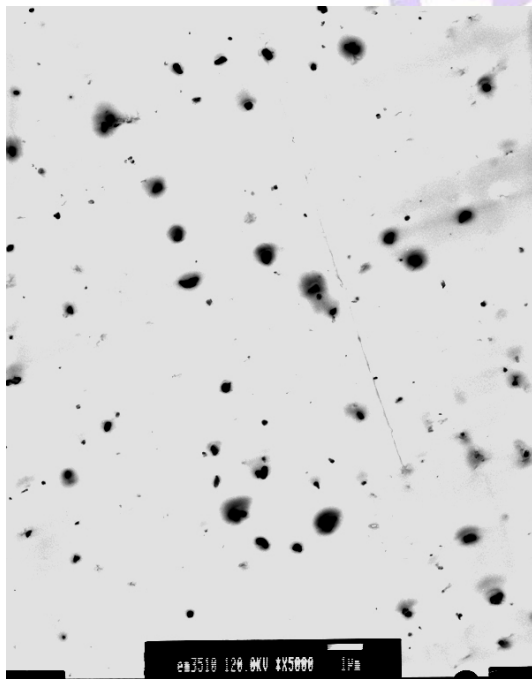


(a)

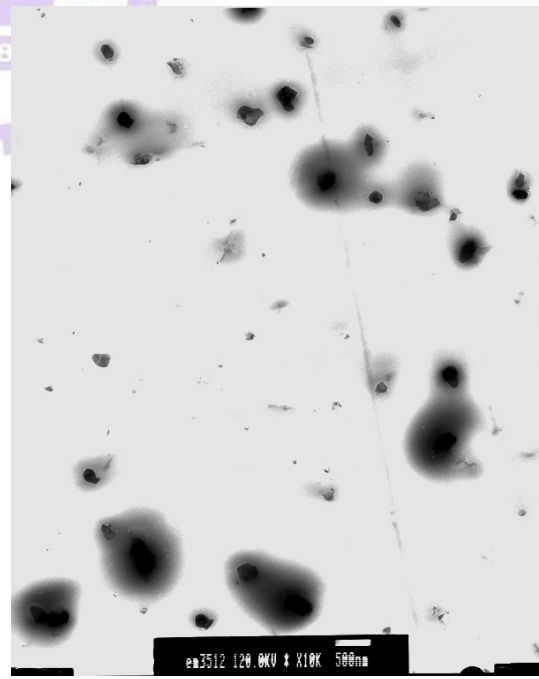


(b)

圖 2-3 添加尺寸為 100nm 氧化鋁 5wt% 之環氧樹脂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 千倍(b)放大倍率為 1 萬倍

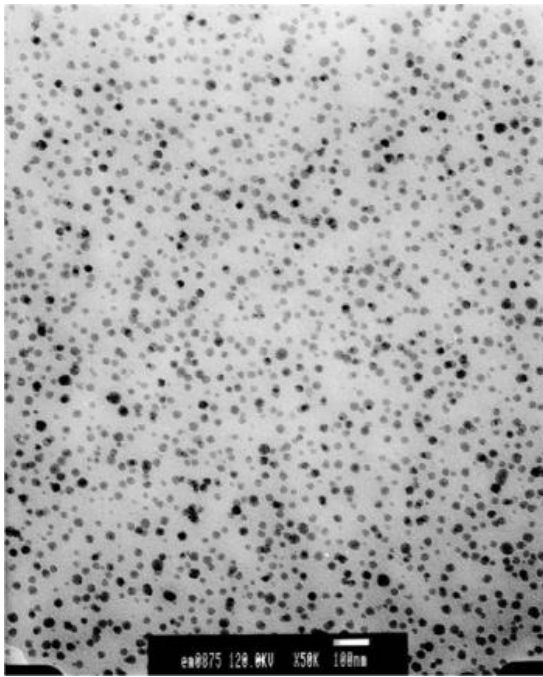


(a)

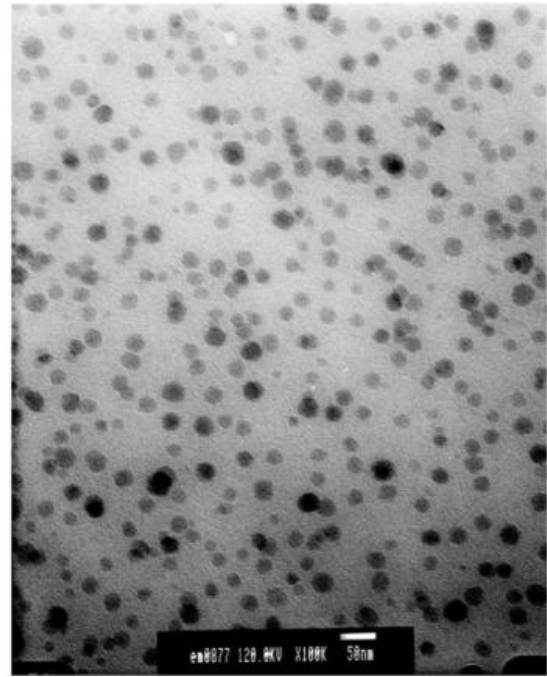


(b)

圖 2-4 添加尺寸為 300nm 氧化鋁 5wt% 之環氧樹脂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 千倍(b)放大倍率為 1 萬倍

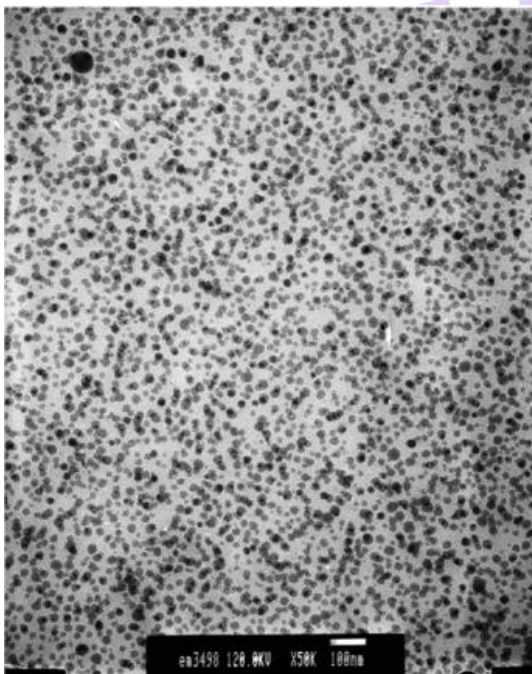


(a)

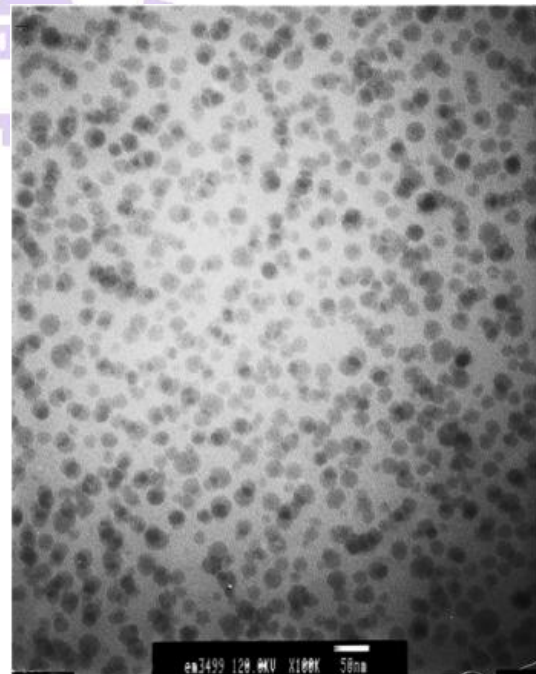


(b)

圖 2-5 添加比重為 10%二氧化矽之環氧樹脂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

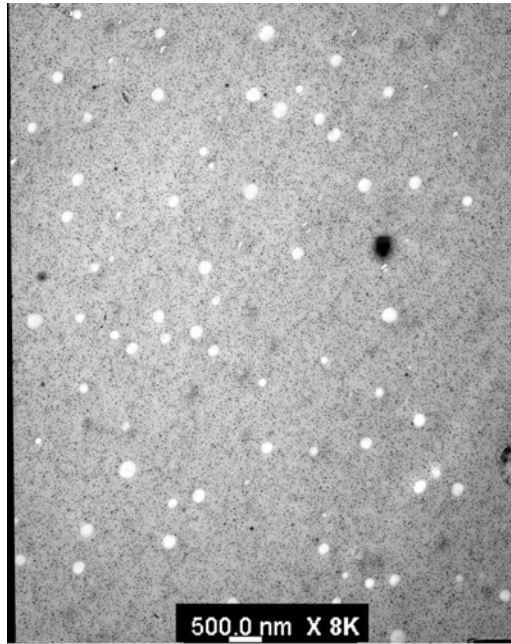


(a)

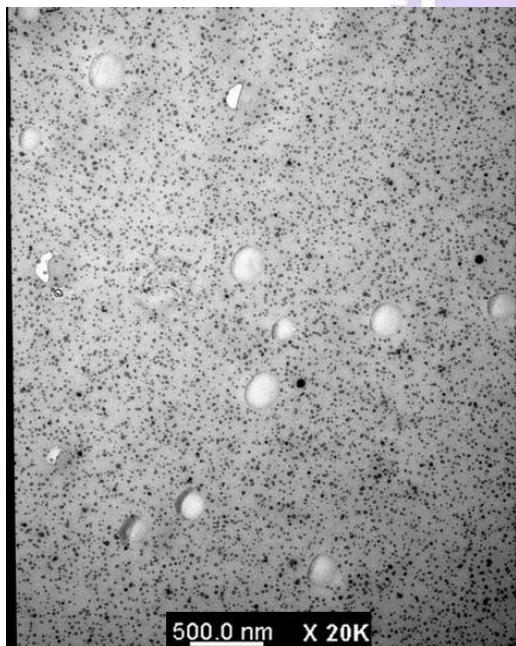


(b)

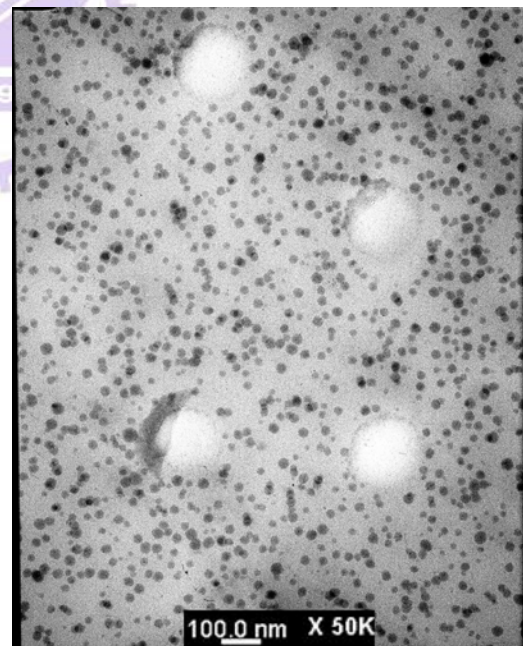
圖 2-6 添加比重為 20%二氧化矽之環氧樹脂複合材料經由穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測其分散情況(a)放大倍率為 5 萬倍，(b)放大倍率為 10 萬倍



(a)

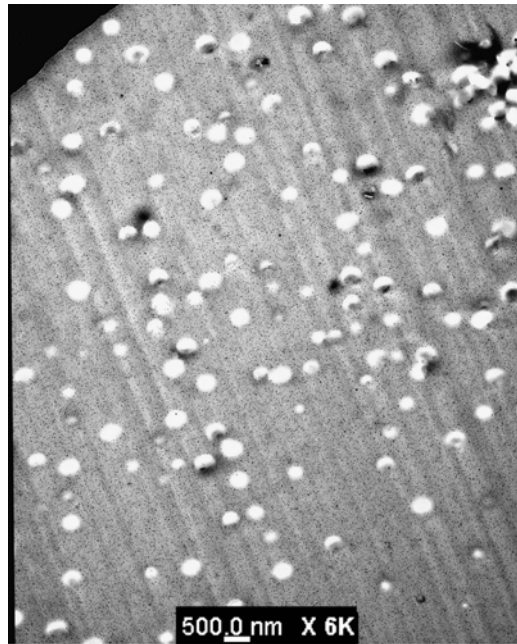


(b)

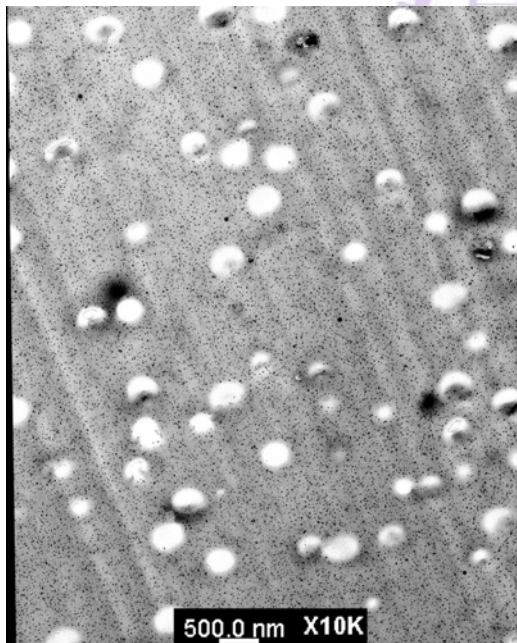


(c)

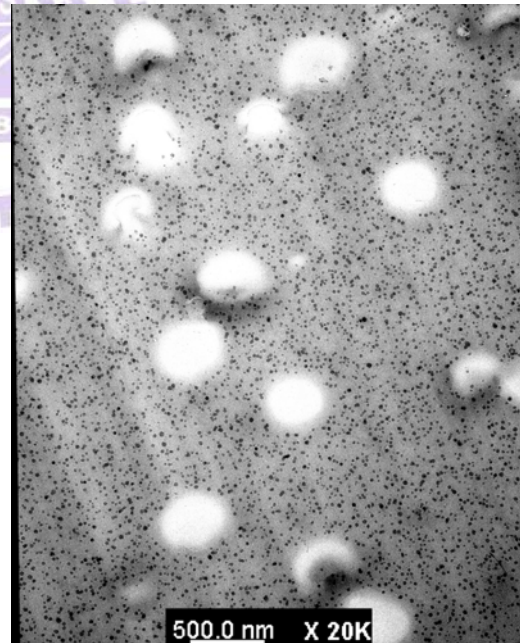
圖 2-7 添加比重為 10% 二氧化矽和 CTBN 雙重顆粒之環氧樹脂複合材料經由穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測其分散情況(a)放大倍率為 8 千倍，(b)放大倍率為 2 萬倍(c) 放大倍率為 5 萬倍



(a)



(b)



(c)

圖 2-8 添加比重為 10% 二氧化矽和 CSR 雙重顆粒之環氧樹脂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 6 千倍，(b)放大倍率為 1 萬倍(c) 放大倍率為 2 萬倍



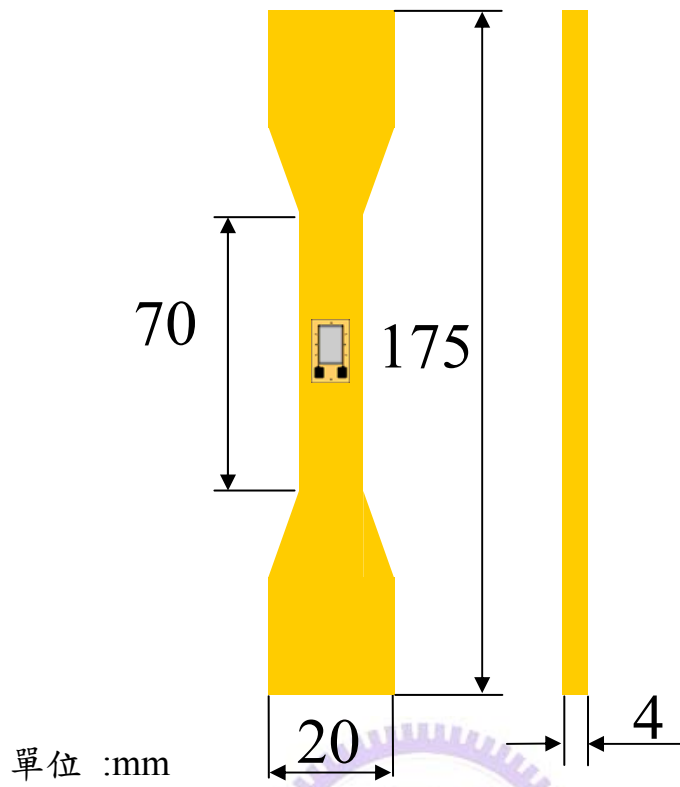


圖 3-1 拉伸試片規格圖



圖 3-2 拉伸試驗儀器架設概觀

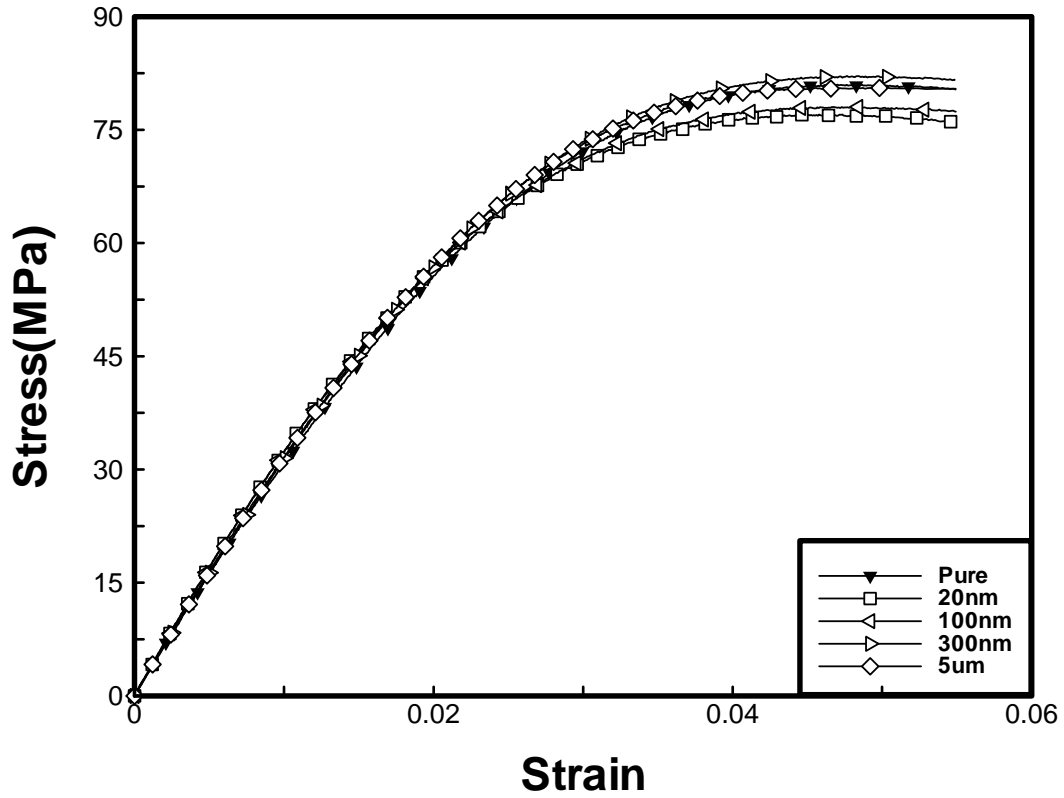


圖 3-3 添加不同氧化鋁顆粒複合材料拉伸試驗之拉伸應力對應變曲線圖

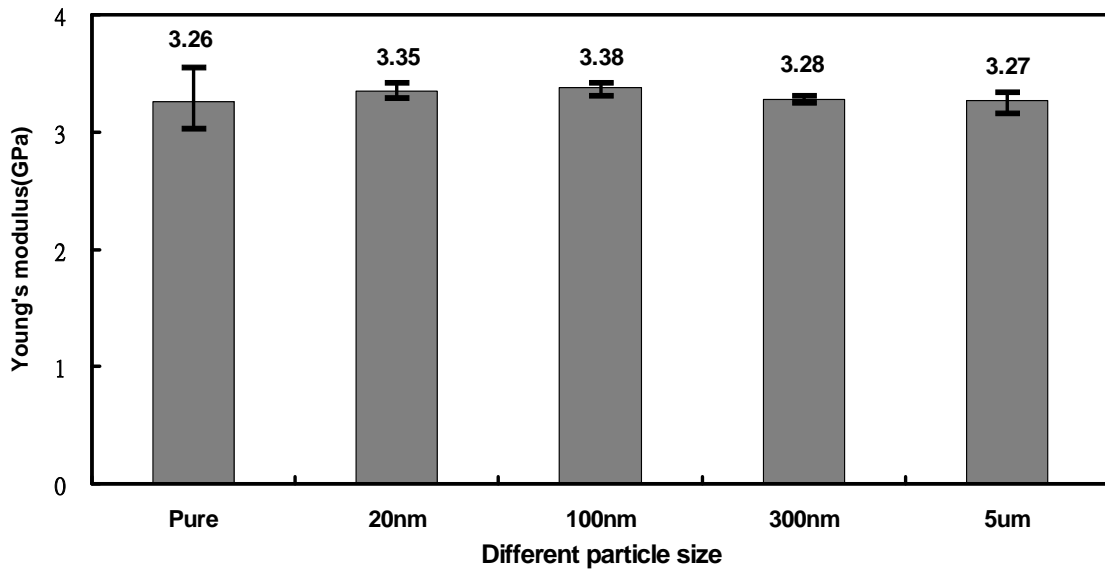


圖 3-4 根據不同顆粒尺寸的氧化鋁複合材料相對於拉伸試驗之楊氏模數柱狀圖

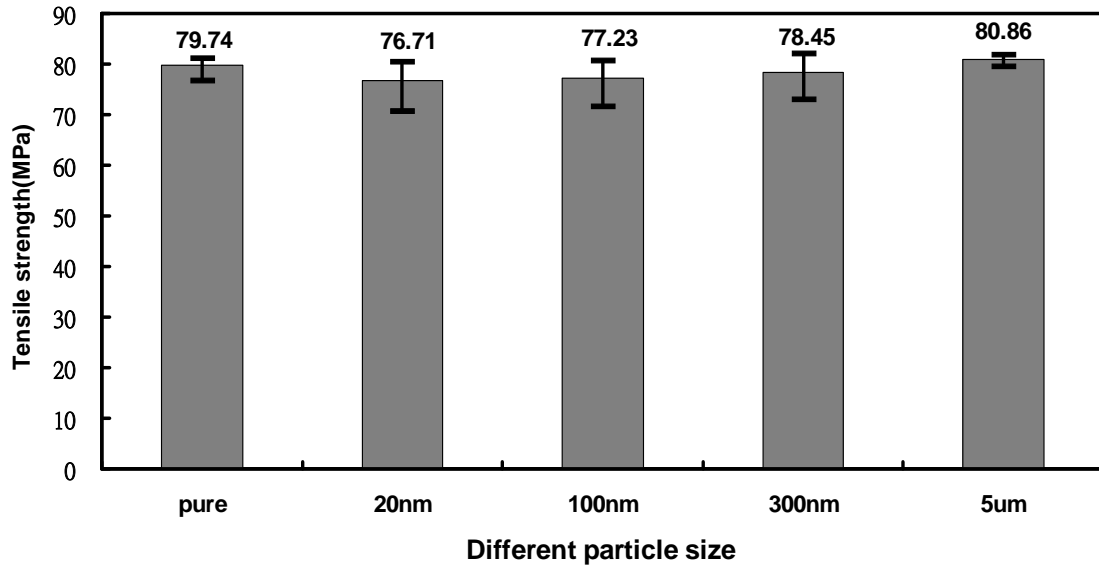


圖 3-5 根據不同顆粒尺寸的氧化鋁複合材料相對於拉伸試驗之拉伸強度柱狀圖

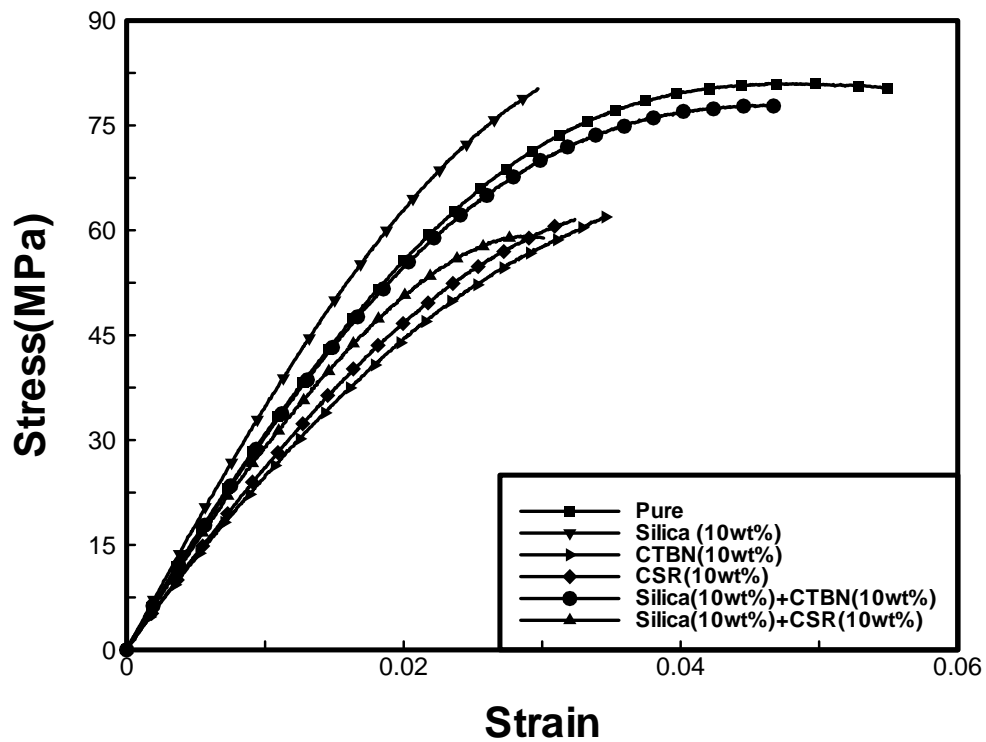


圖 3-6 二氧化矽/橡膠/雙重顆粒複合材料之拉伸應力對應變曲線圖

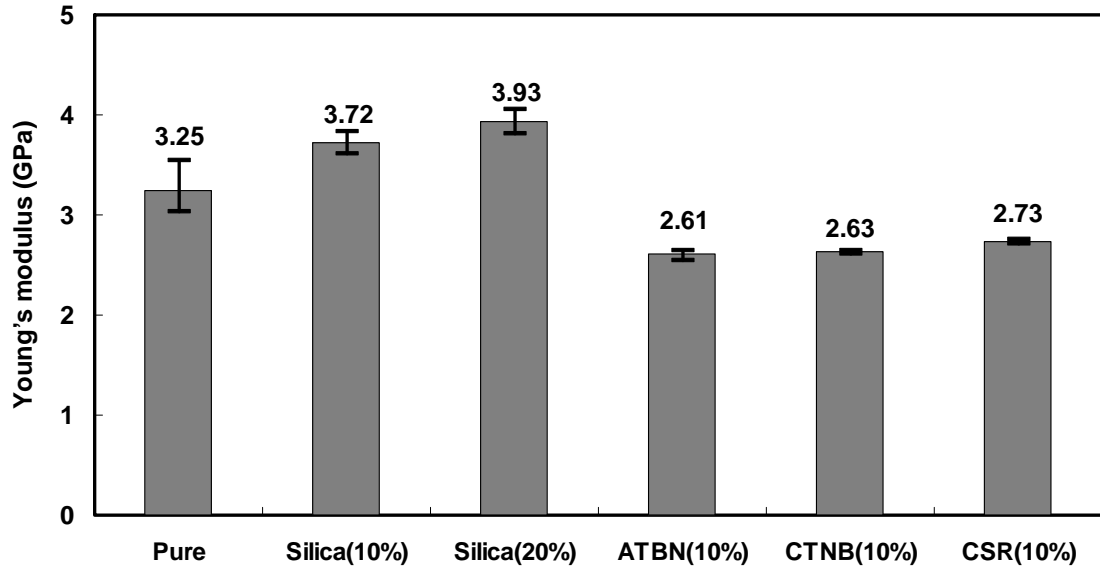


圖 3-7 平均楊氏模數相對於不同二氧化矽含量與不同種類橡膠複合材料的柱狀圖

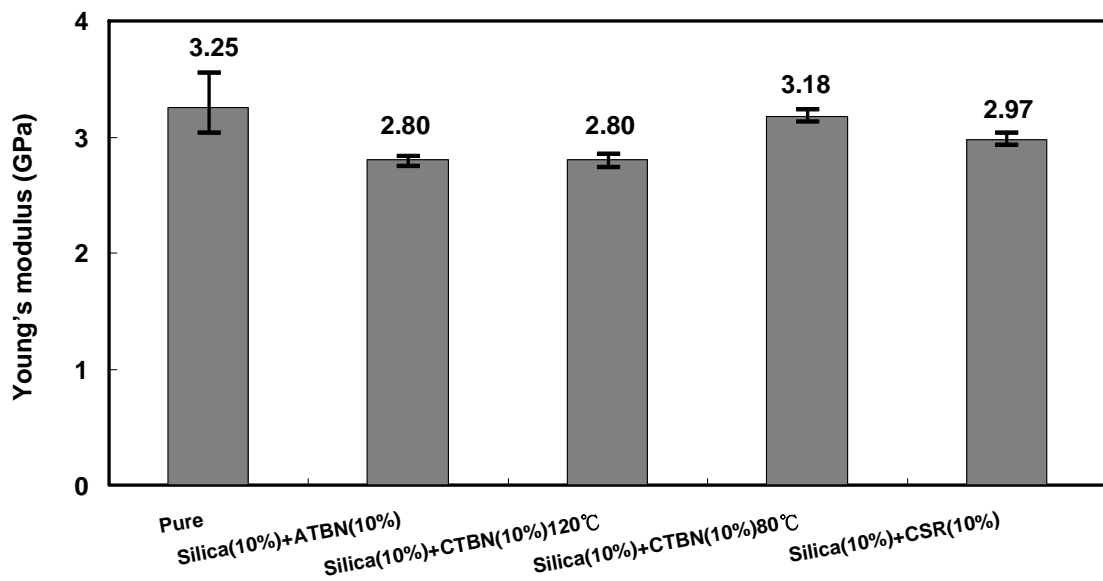


圖 3-8 平均楊氏模數相對於雙重顆粒複合材料的柱狀圖

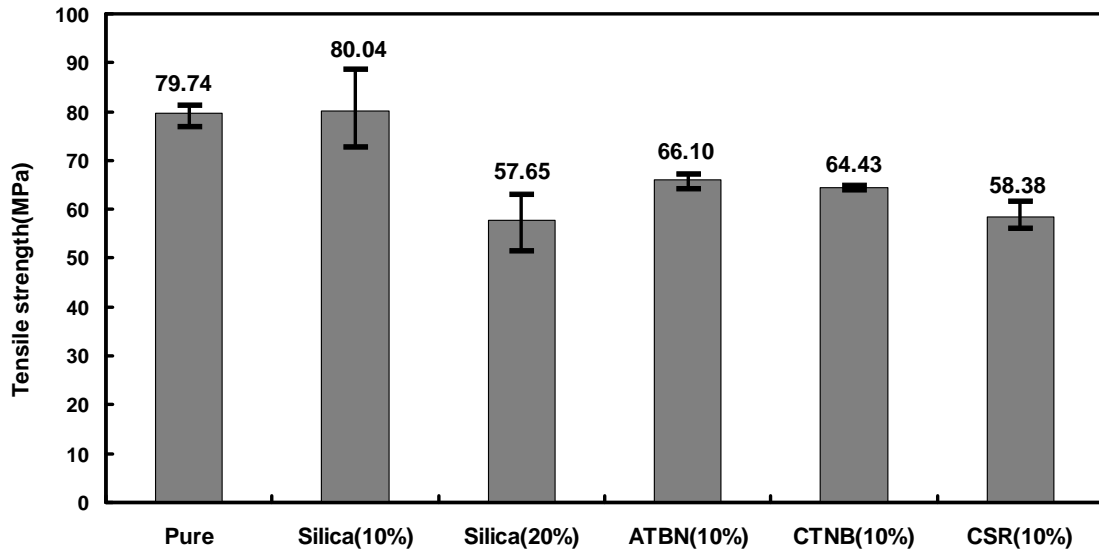


圖 3-9 平均拉伸強度值相對於不同二氧化矽含量與不同種類橡膠複合材料的柱狀圖

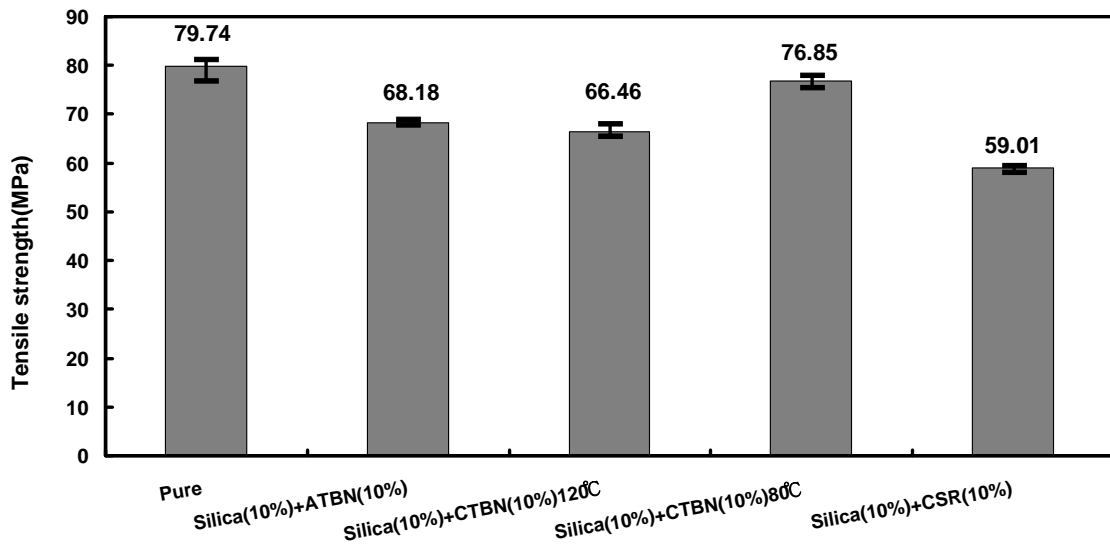


圖 3-10 平均拉伸強度值相對於雙重顆粒複合材料的柱狀圖

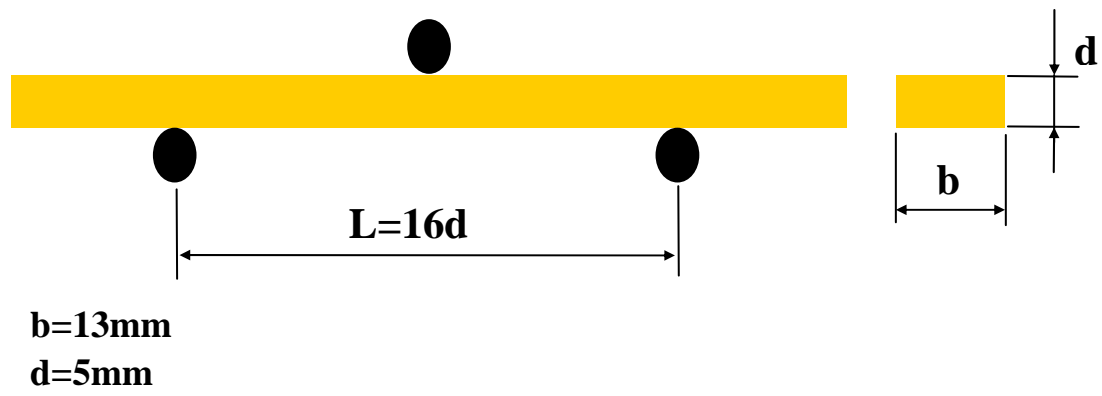


圖 3-11 三點式彎曲試驗之試片規格圖

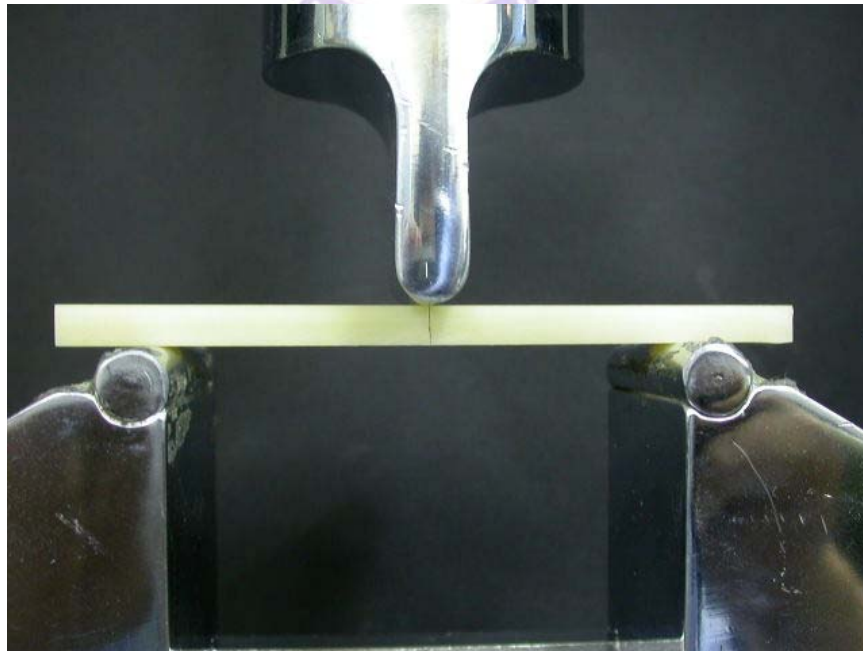


圖 3-12 彎曲測試實驗儀器架設概觀

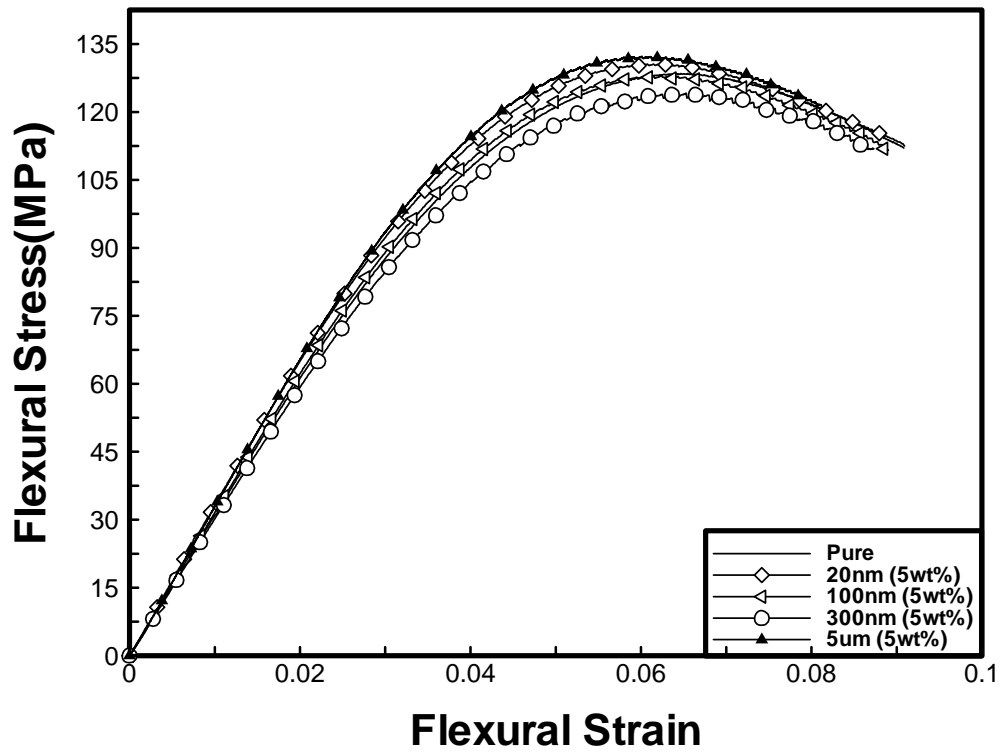


圖 3-13 氧化鋁顆粒複合材料彎曲試驗之彎曲應力對應變曲線圖

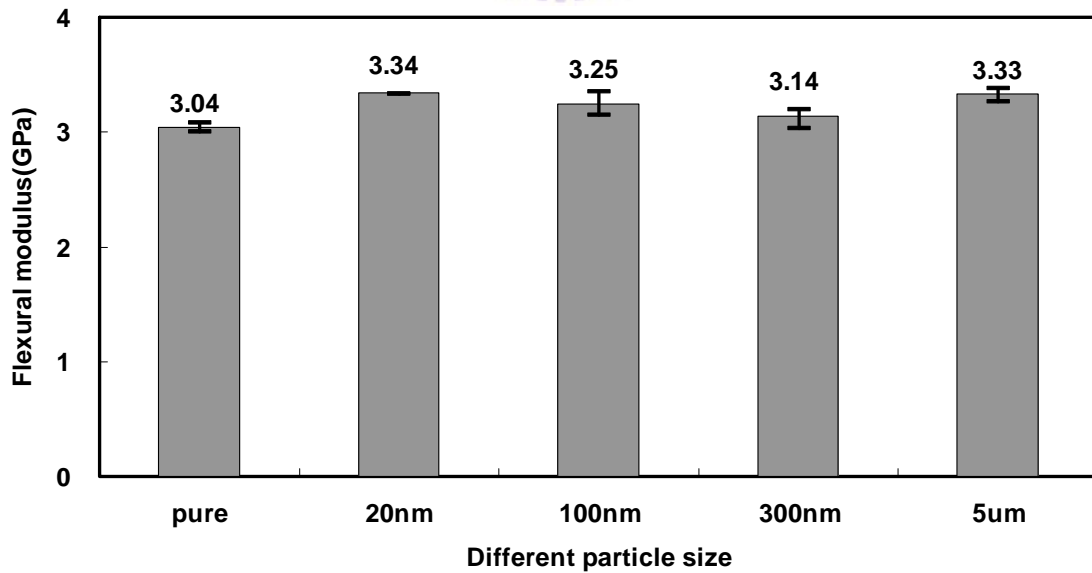


圖 3-14 平均彎曲模數(Modulus)相對於不同顆粒尺寸氧化鋁複合材料的柱狀圖

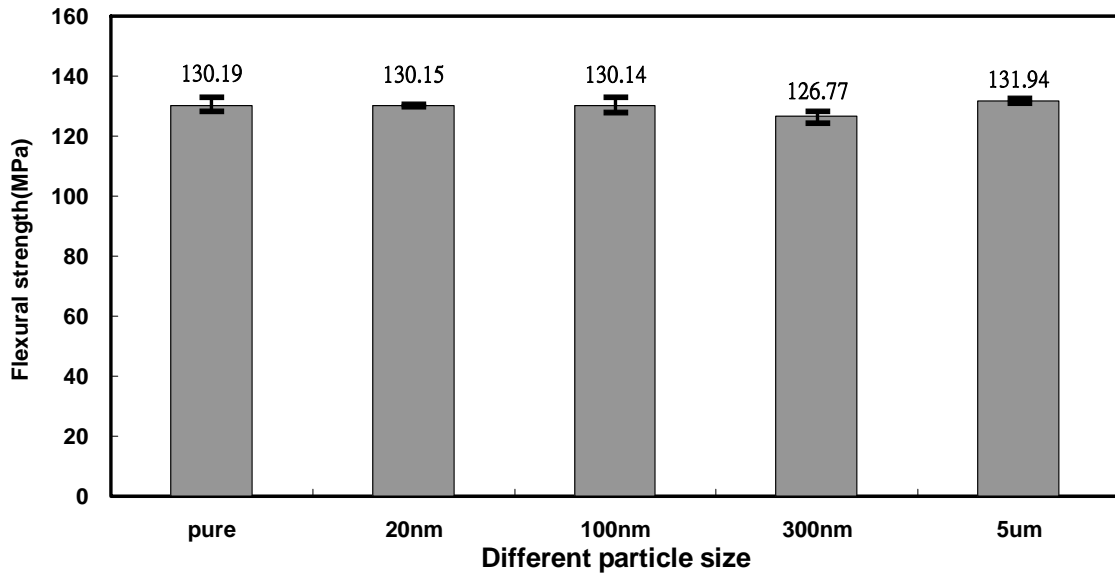


圖 3-15 平均彎曲強度值相對於不同顆粒尺寸氧化鋁複合材料的柱狀圖

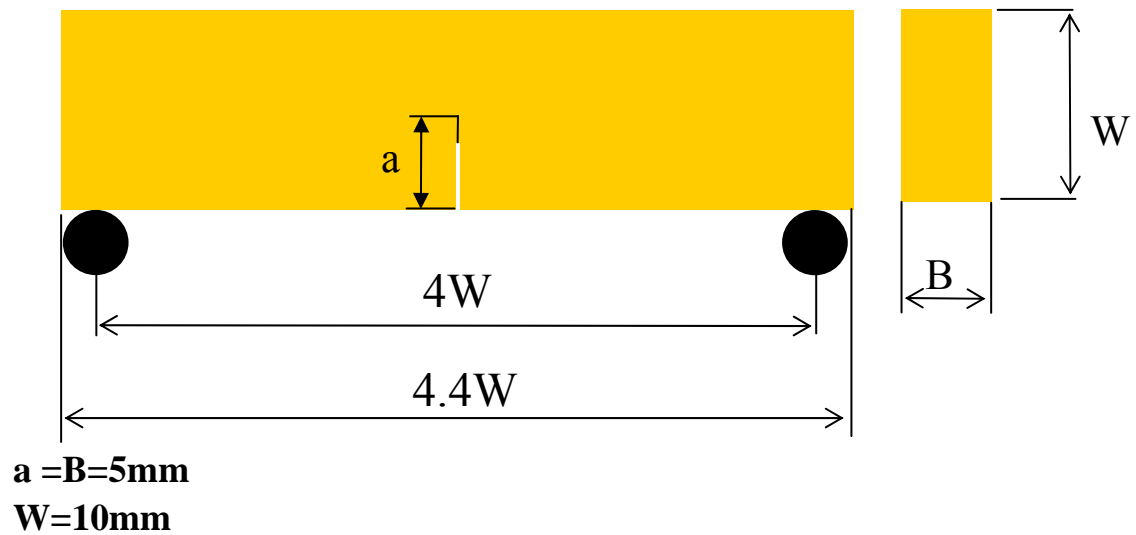


圖 3-16 複合材料破壞韌性測試試片規格



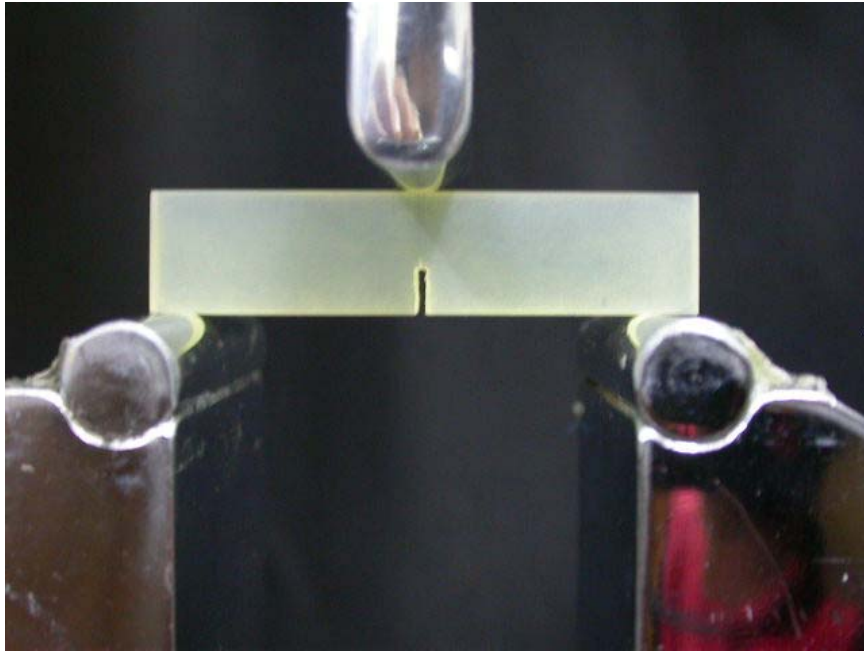


圖 3-17 破壞韌性實驗儀器架設概觀

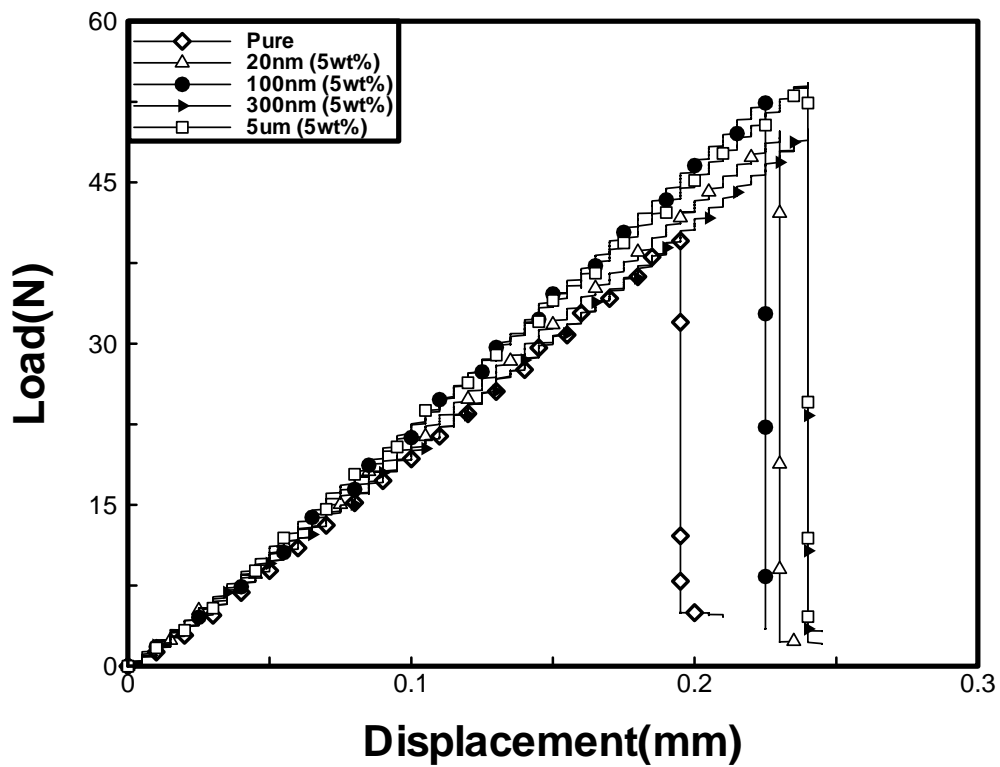


圖 3-18 不同顆粒尺寸氧化鋁複合材料破壞韌性測試之負載荷重對位移曲線圖

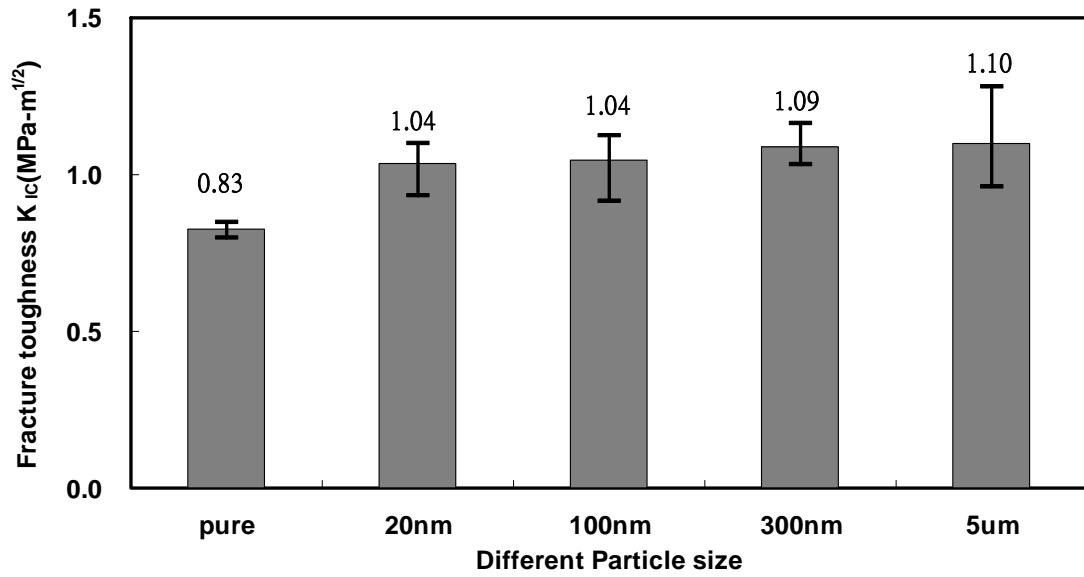


圖 3-19 不同顆粒尺寸的氧化鋁複合材料相對於平均破壞韌性柱狀圖

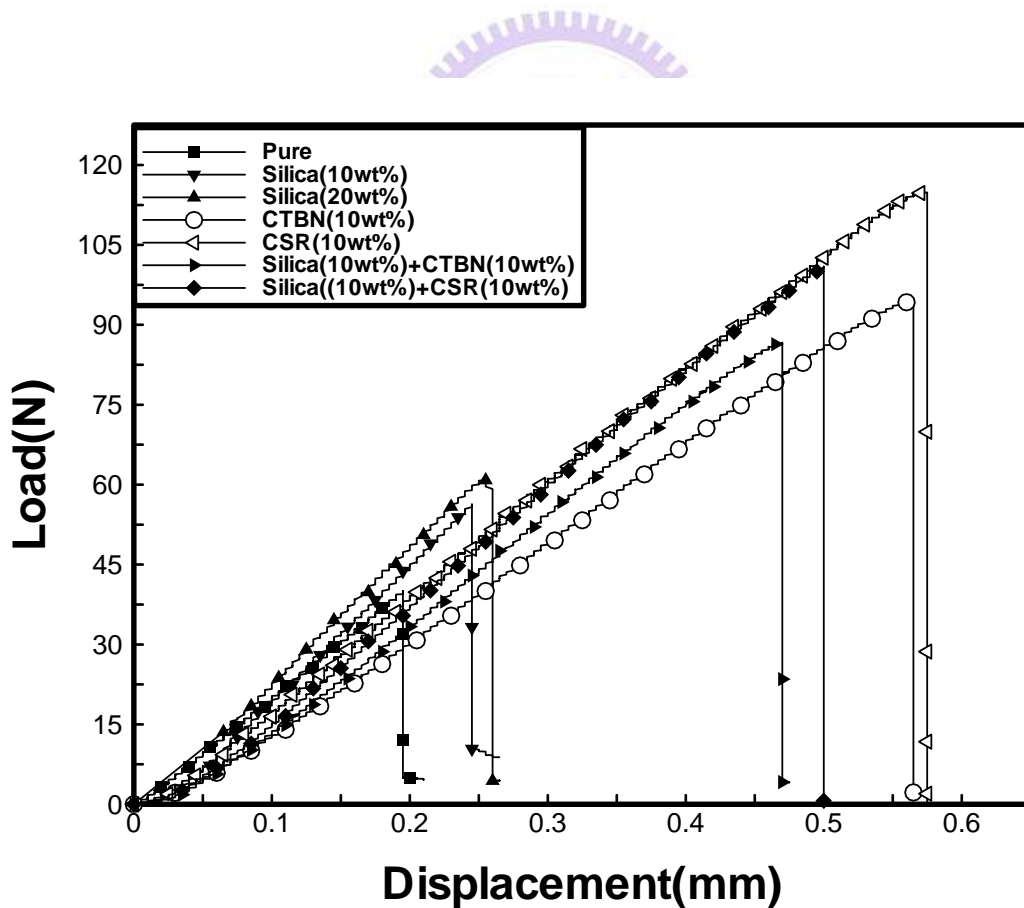


圖 3-20 二氧化矽/橡膠/雙重顆粒複合材料破壞韌性測試之負載荷重對位移曲線圖

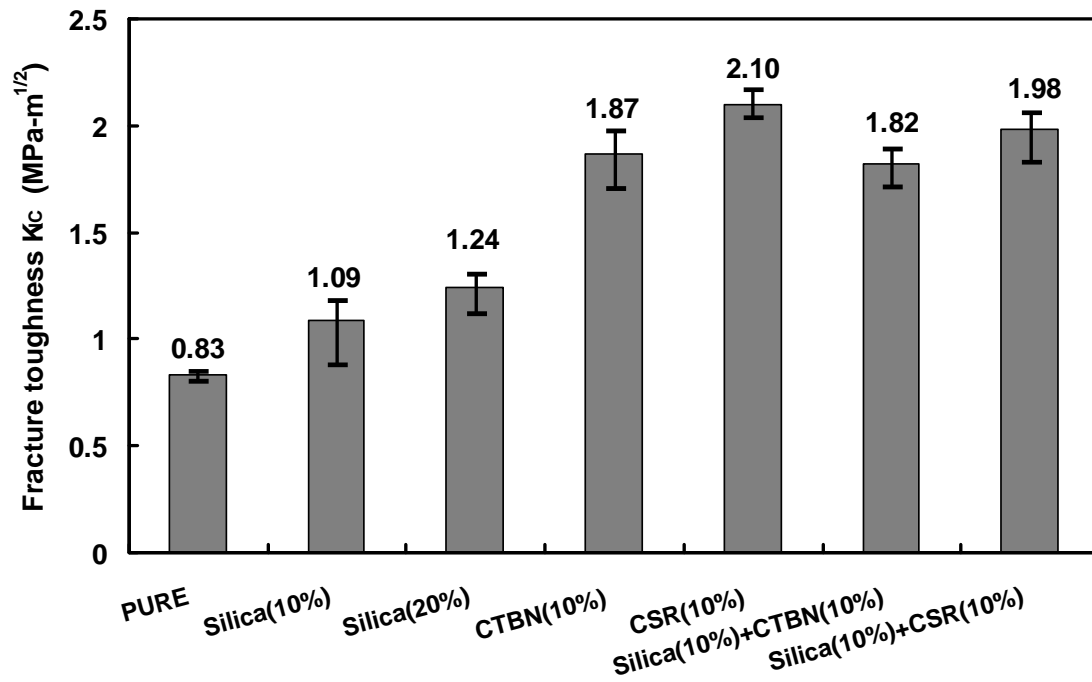
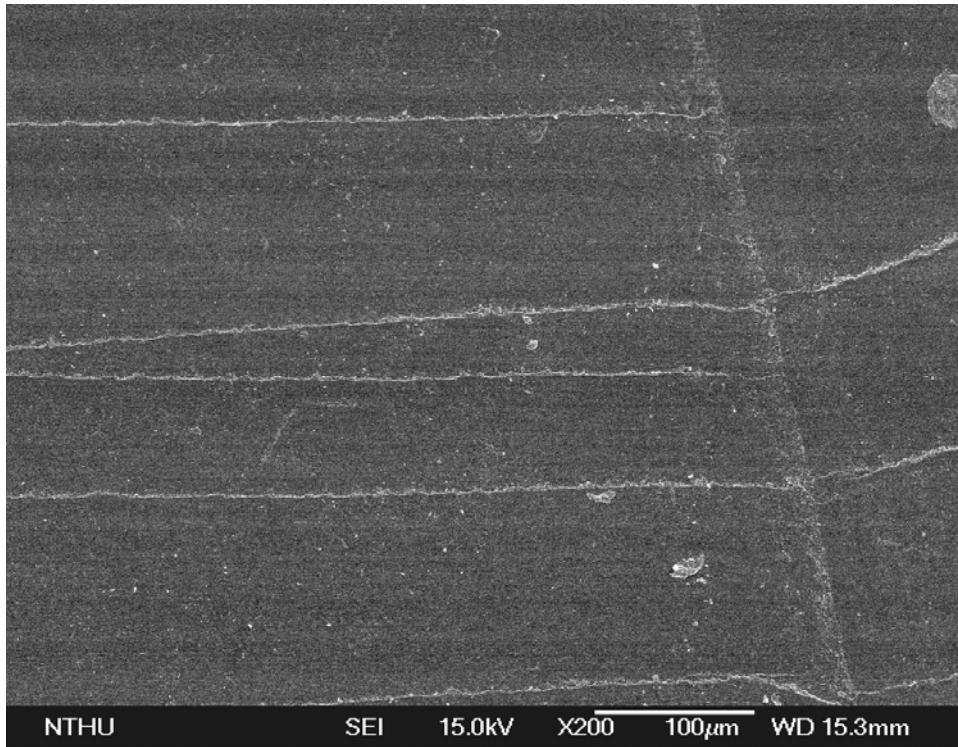
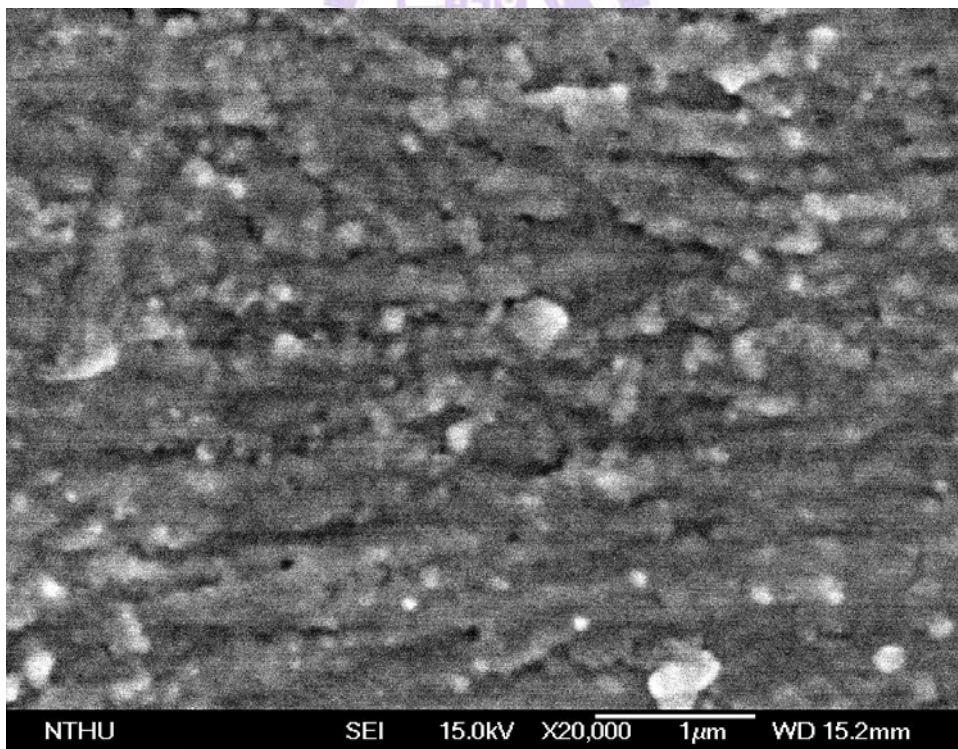


圖 3-21 平均破壞韌性相對於二氧化矽/橡膠/雙重顆粒複合材料的柱狀圖





(a)



(b)

圖 3-22 氧化鋁顆粒 20nm 複合材料破壞韌性測試後之破壞面 (a)放大倍率為 2 百倍，(b)放大倍率為 2 萬倍

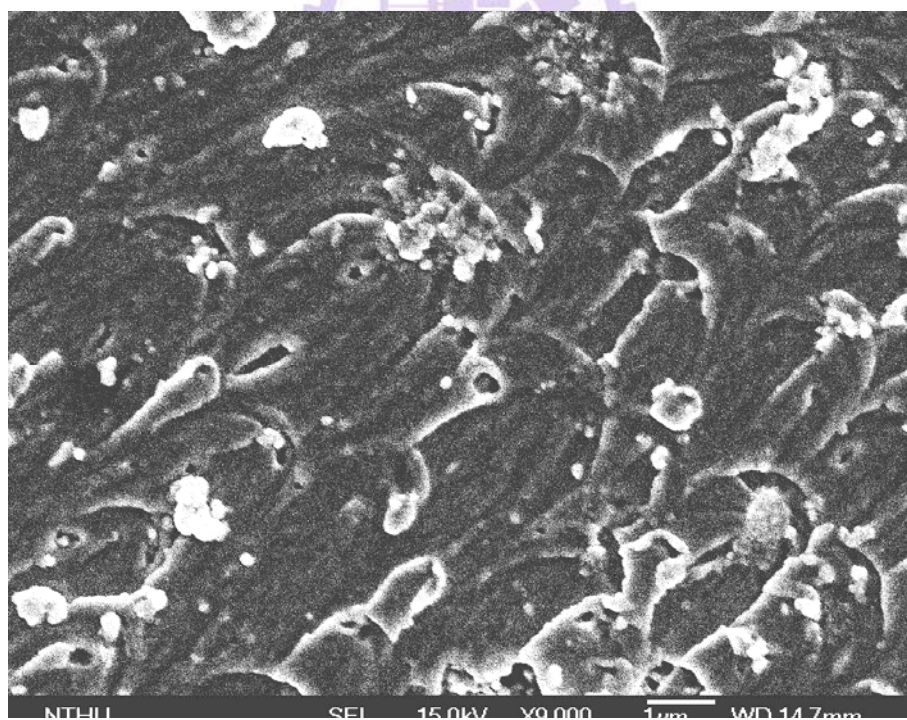
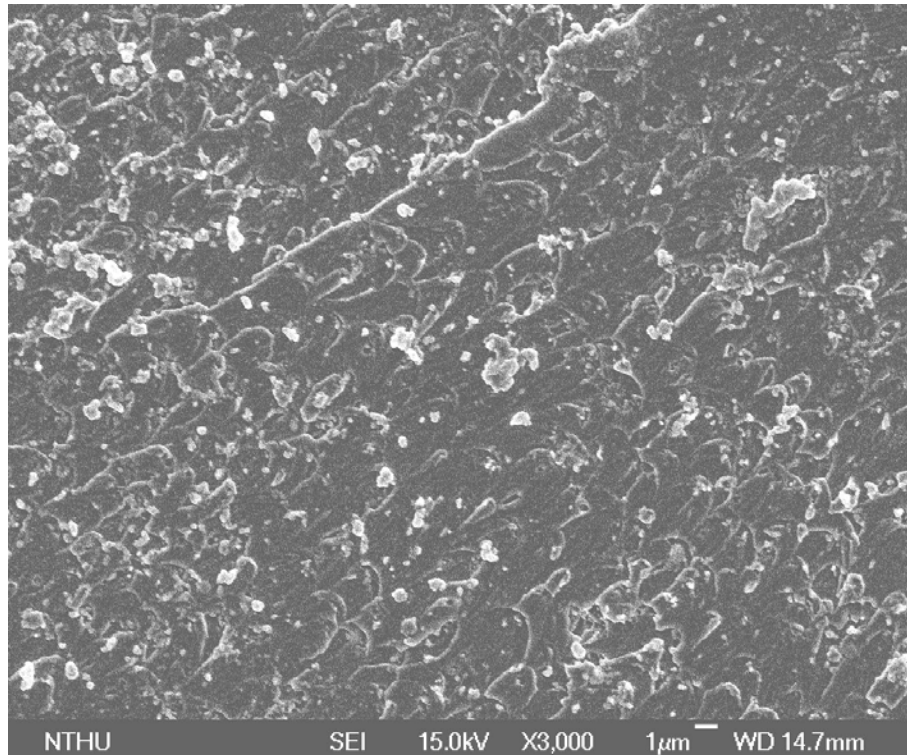


圖 3-23 氧化鋁顆粒 100nm 複合材料破壞韌性測試後之破壞面 (a)放大倍率為 3 千倍(b) 放大倍率為 9 千倍

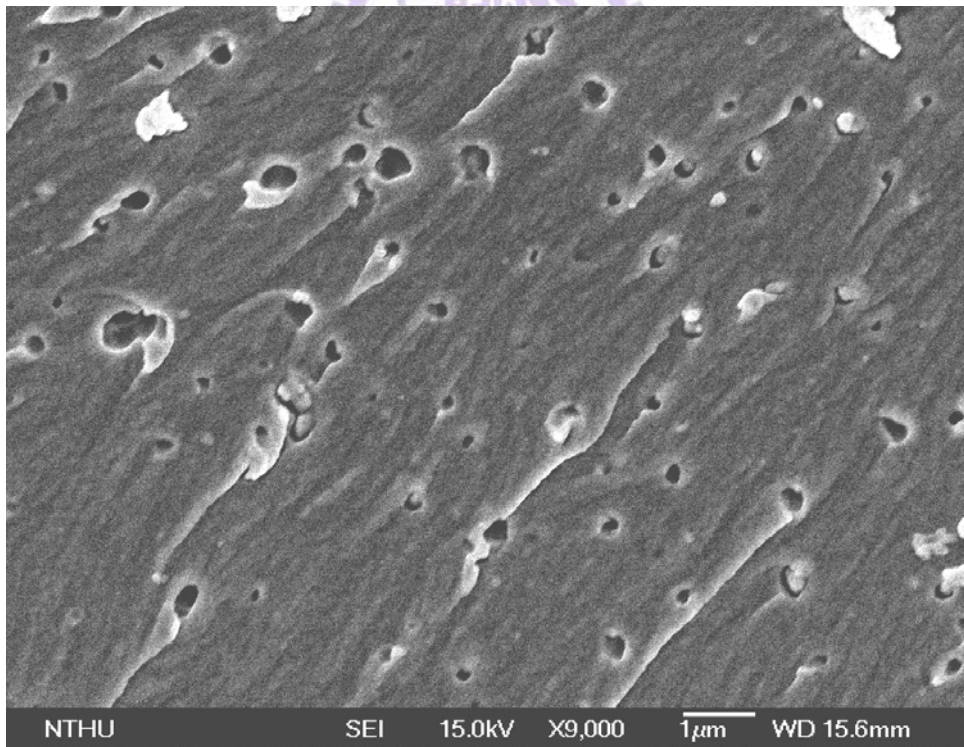
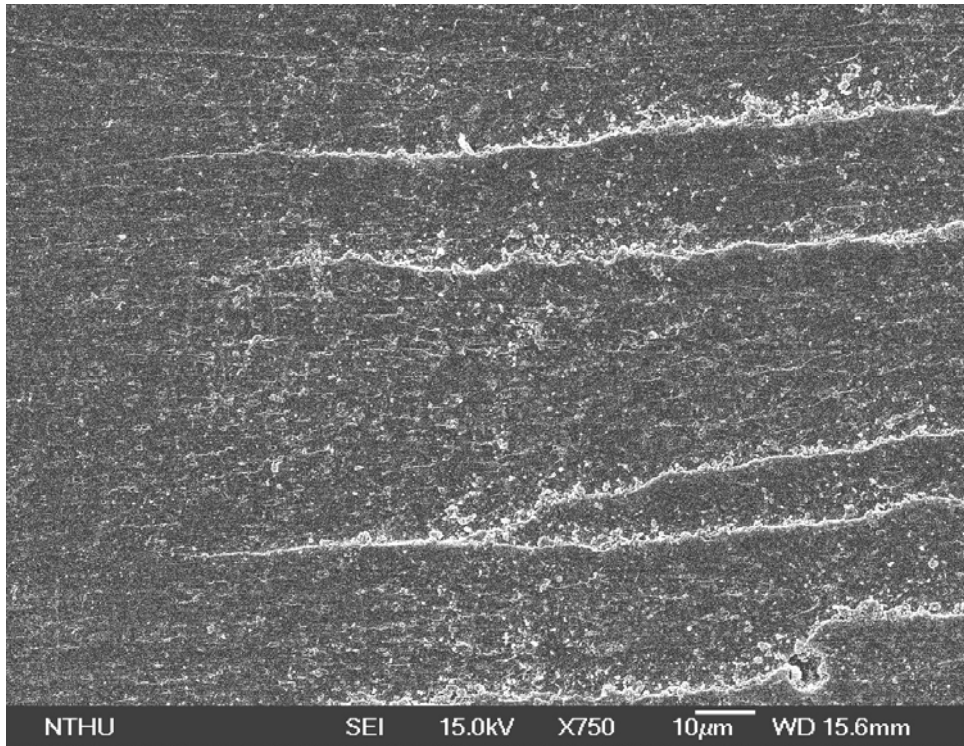
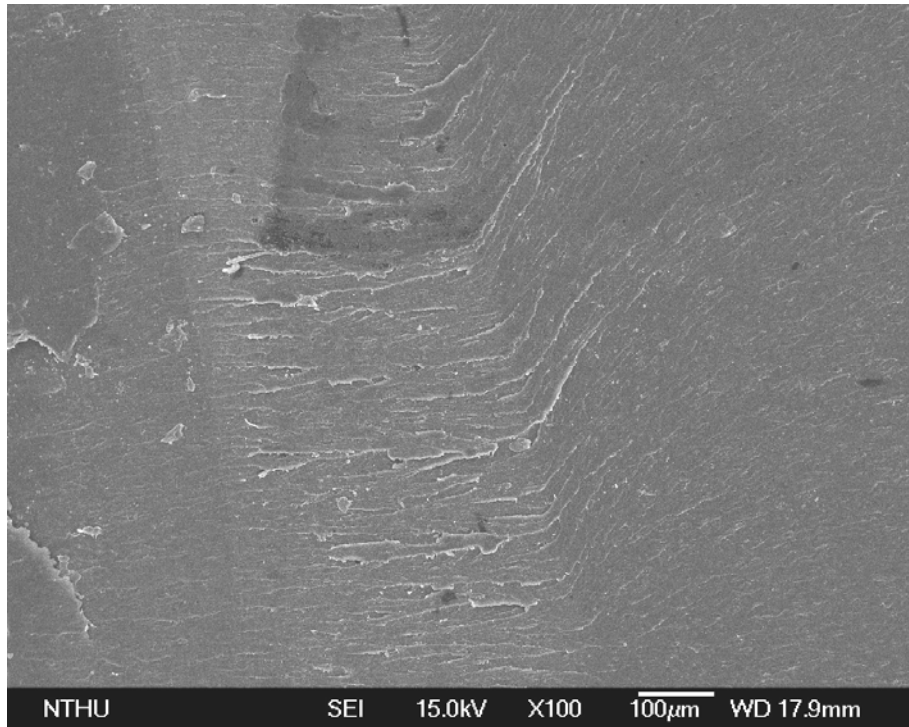
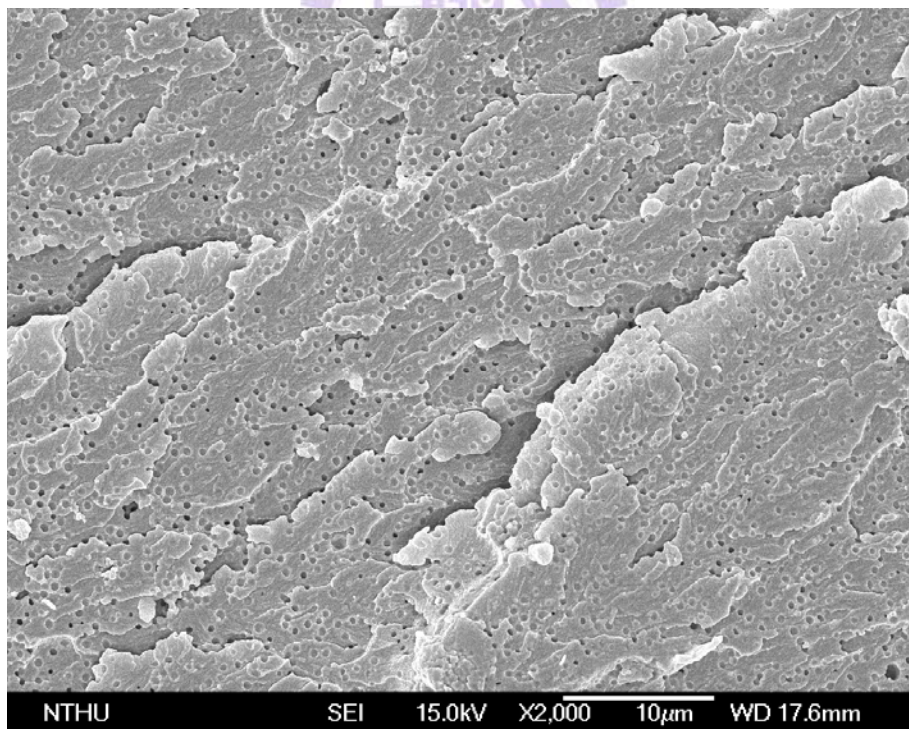


圖 3-24 氧化鋁顆粒 300nm 複合材料破壞韌性測試後之破壞面 (a)放大倍率為 750 倍，(b)放大倍率為 9 千倍

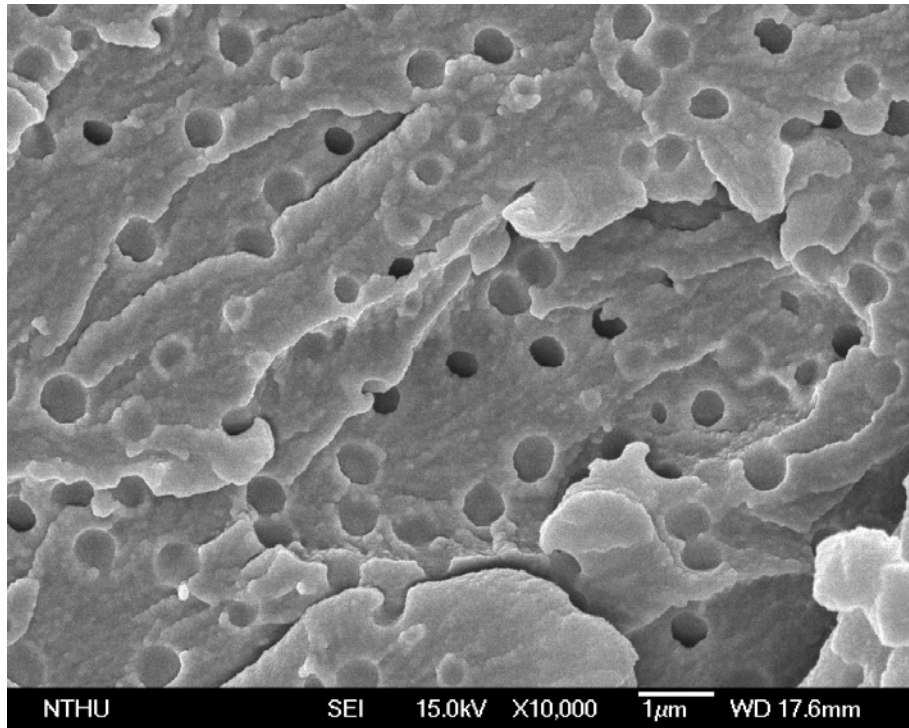


(a)



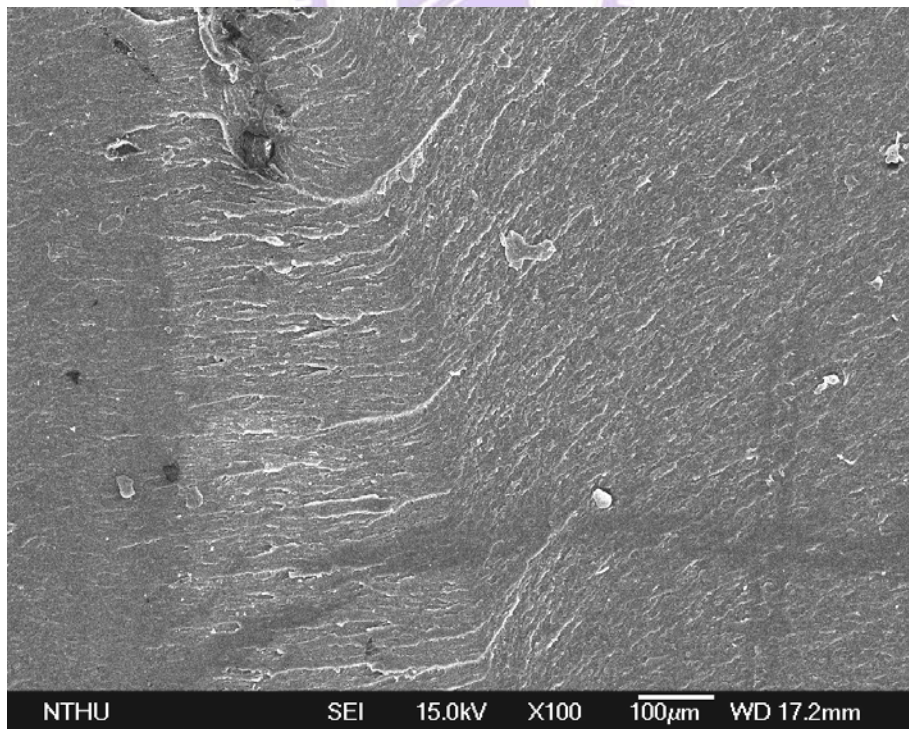
(b)

圖 3-25 CTBN 複合材料破壞韌性測試後之破壞面(a)放大倍率為 100 倍，(b)放大倍率為 2 千倍，(c)放大倍率為 1 萬倍



(C)

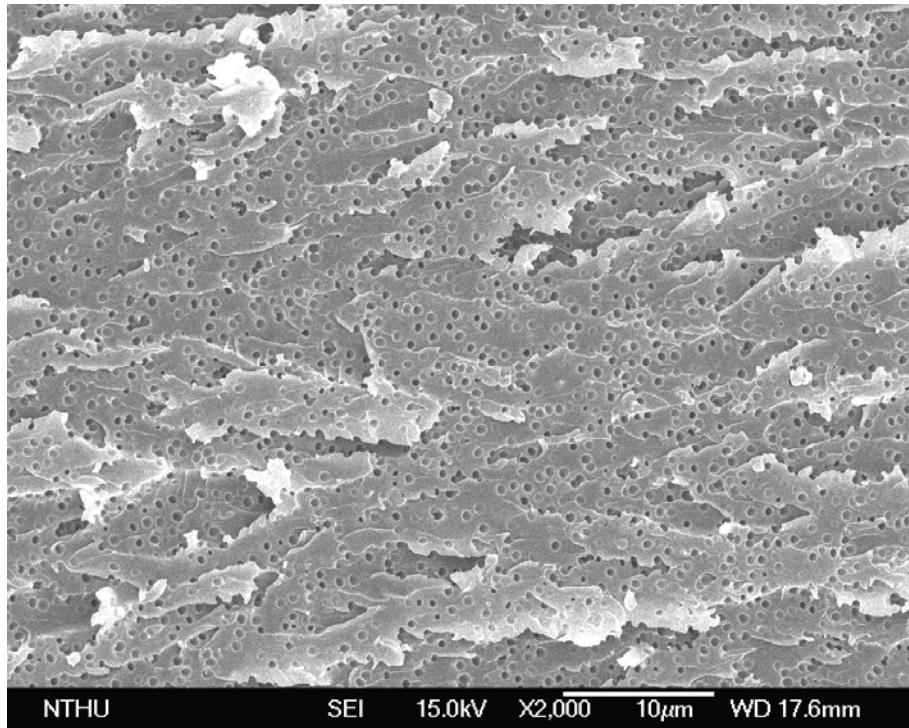
圖 3-25 CTBN 複合材料破壞韌性測試後之破壞面(a)放大倍率為 100 倍，(b)放大倍率為 2 千倍，(c)放大倍率為 1 萬倍(續)



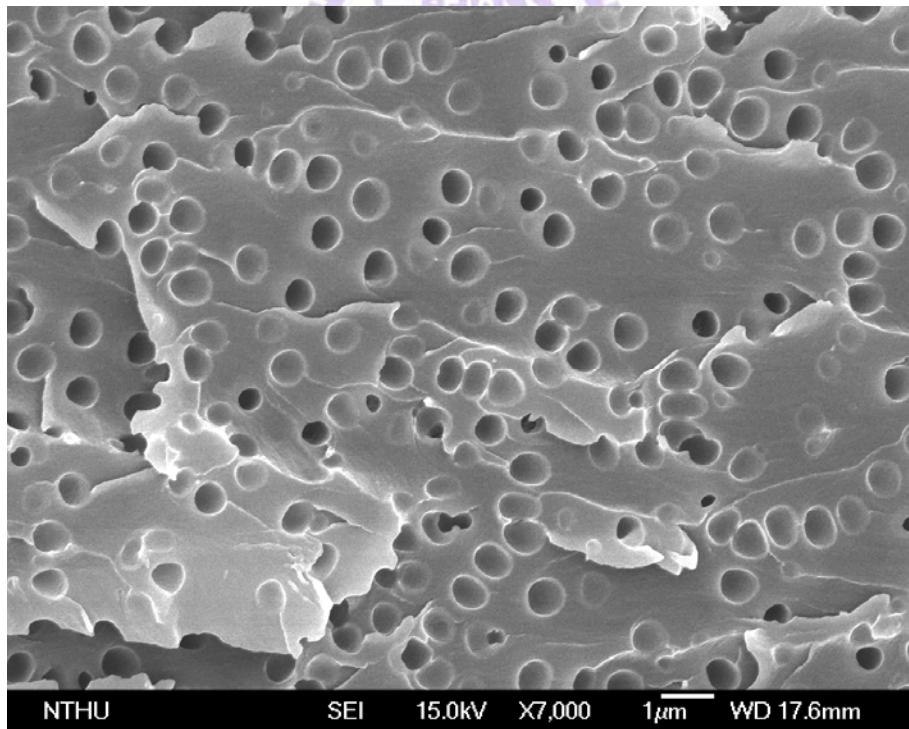
(a)

圖 3-26 CSR 複合材料破壞韌性測試後之破壞面(a)放大倍率為 100 倍，(b)放大倍率為 2 千倍，(c)放大倍率為 7 千倍





(b)



(c)

圖 3-26 CSR 複合材料破壞韌性測試後之破壞面(a)放大倍率為 100 倍，(b)放大倍率為 2 千倍，(c)放大倍率為 7 千倍(續)

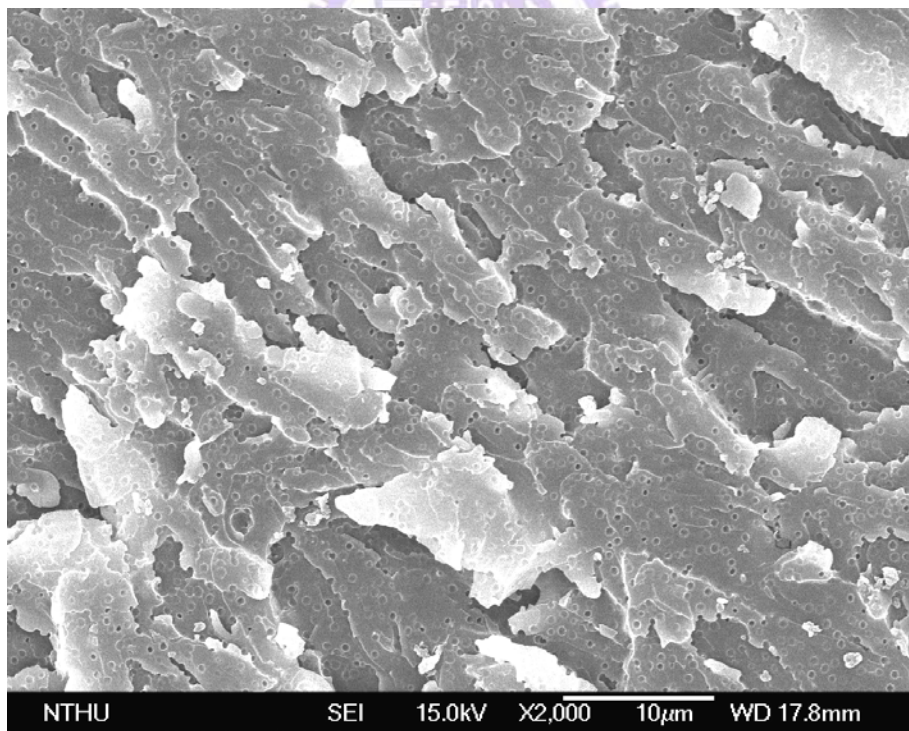
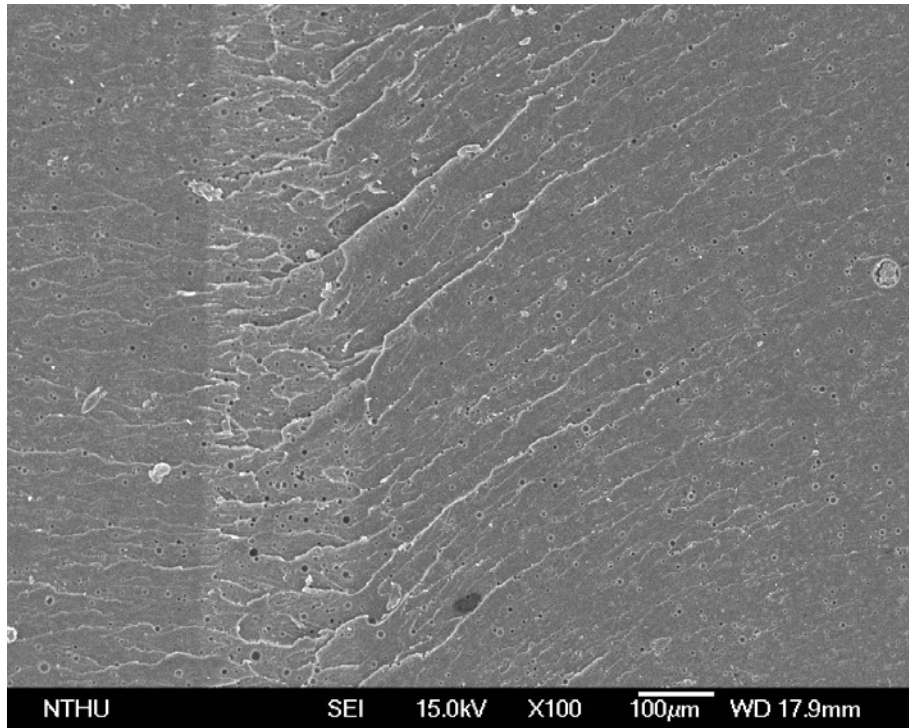
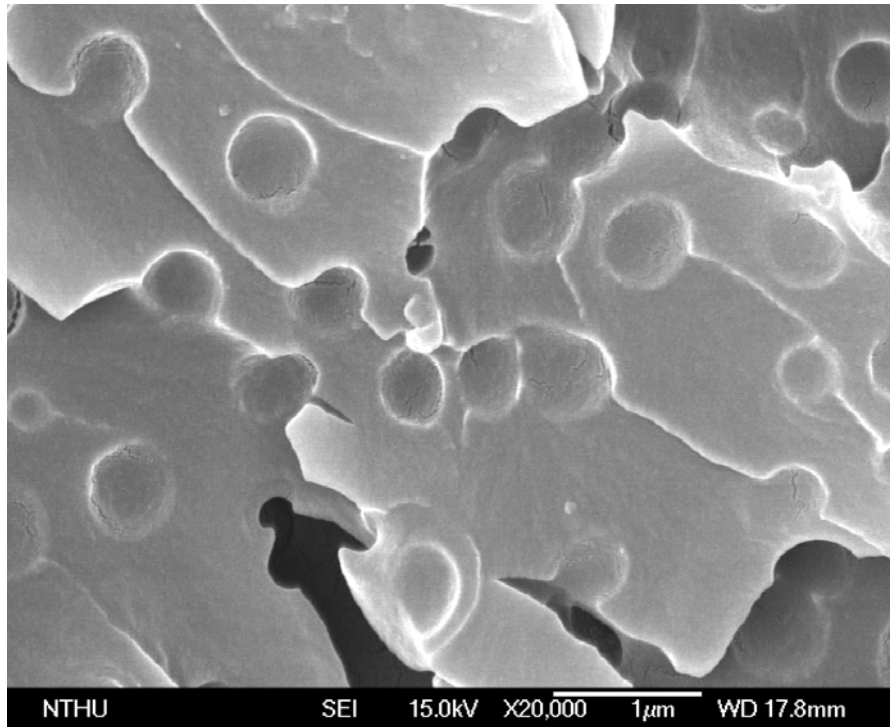
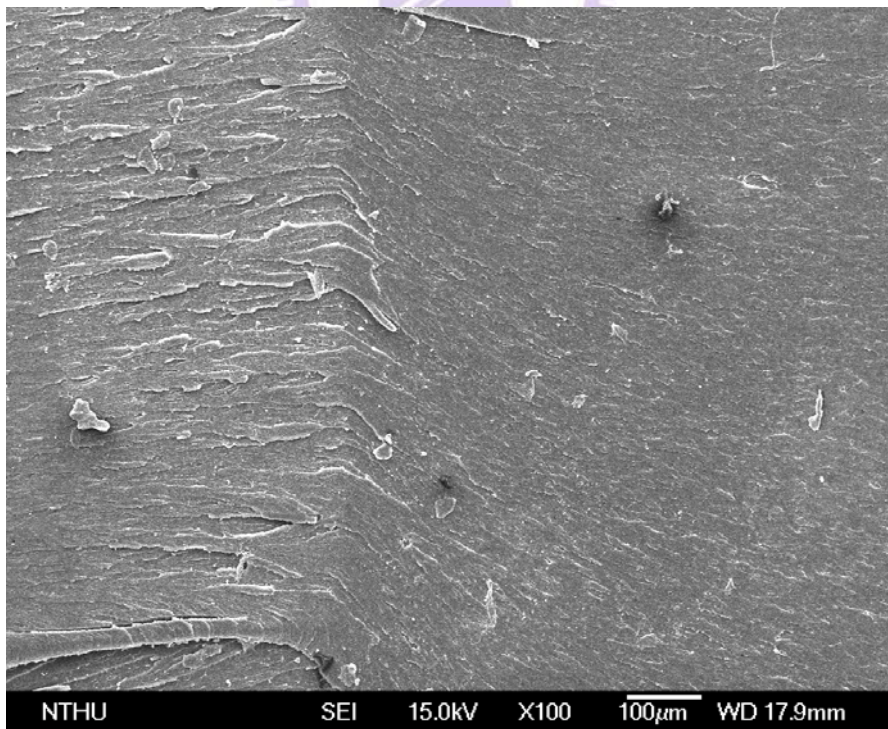


圖 3-27 二氧化矽/CTBN 複合材料破壞韌性測試後之破壞面(a)放大倍率為 100 倍，(b)放大倍率為 2 千倍，(c)放大倍率為 2 萬倍



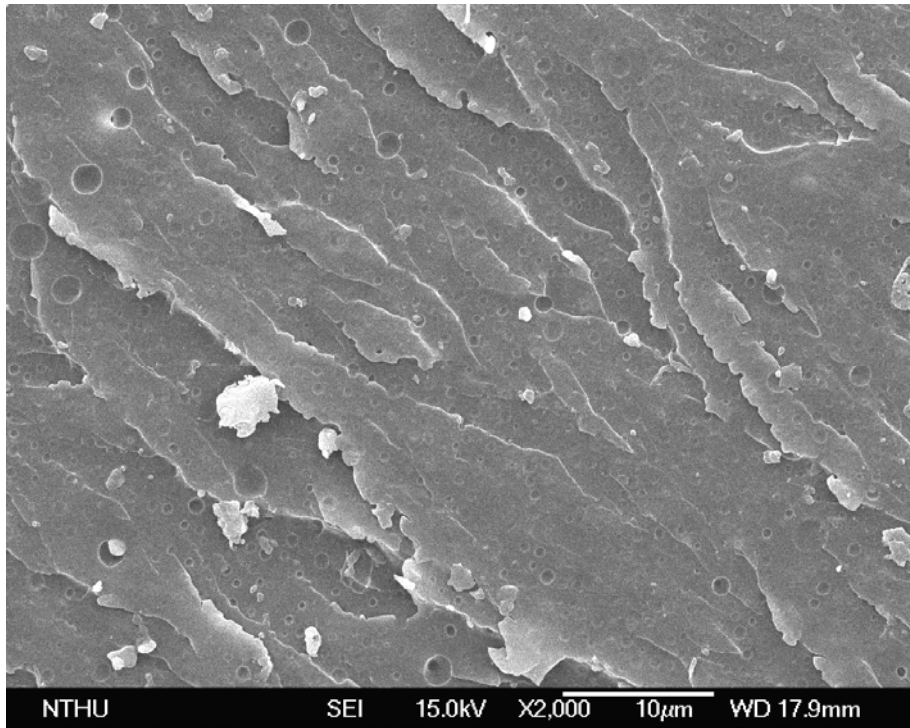
(c)

圖 3-27 二氧化矽/CTBN 複合材料破壞韌性測試後之破壞面(a)放大倍率為 100 倍，(b)放大倍率為 2 千倍，(c)放大倍率為 2 萬倍(續)

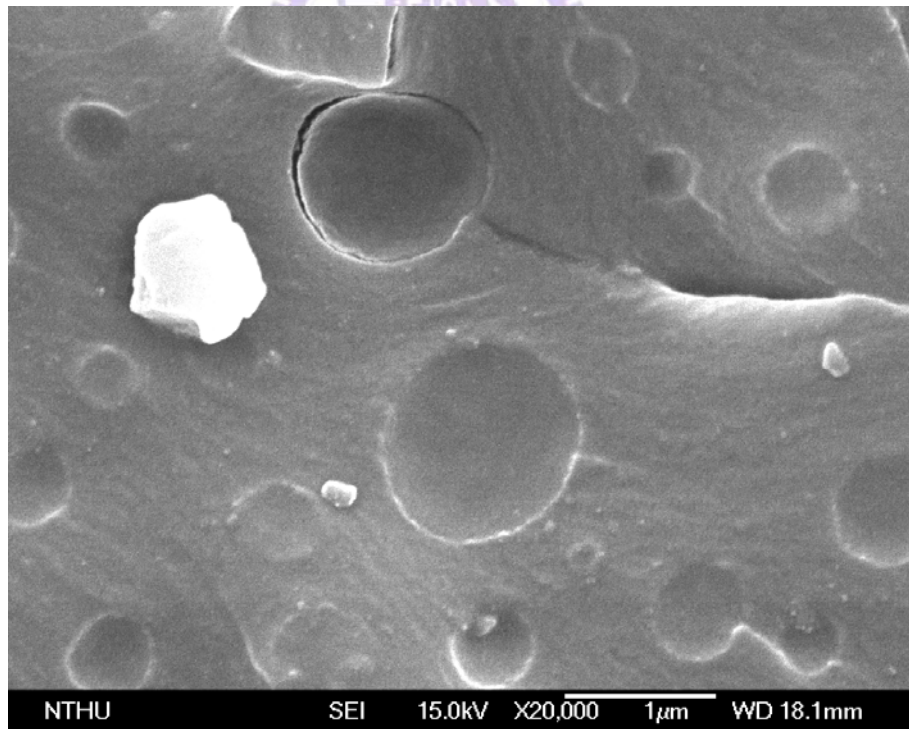


(a)

圖 3-28 二氧化矽/CSR 複合材料破壞韌性測試後之破壞面(a)放大倍率為 100 倍，(b)放大倍率為 2 千倍，(c)放大倍率為 5 萬倍



(b)



(c)

圖 3-28 二氧化矽/CSR 複合材料破壞韌性測試後之破壞面(a)放大倍率為 100 倍，(b)放大倍率為 2 千倍，(c)放大倍率為 2 萬倍(續)