

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
Füüsika instituut

Maret Tamme

**Gamma- ja alfa-alumiiniumoksiidi nanofiibrite
mehaaniline ja struktuurne karakteriseerimine**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja: Mikk Vahtrus

Kaitsmisele lubatud

Juhendaja

allkiri, kuupäev

Tartu 2015

Sisukord

Lühendid.....	3
1. Sissejuhatus	4
2. Töö eesmärk	6
3. Kirjanduse ülevaade	7
3.1 Nanotehnoloogia.....	7
3.2 Nanostruktuursete materjalide omadused.....	7
3.3 Nanofiibrid.....	8
3.3.1 Nanofiibrite valmistamine.....	8
3.4 Alumiiniumoksiid.....	10
3.4.1 Al ₂ O ₃ nanofiibrite omadused ja rakendused	10
3.4.2 Al ₂ O ₃ nanofiibrite valmistamine	11
3.5 Keraamika-maatriks-komposiitmaterjalid	11
3.6 SEM, TEM ja XRD fiibrite karakteriseerimiseks	12
3.7 Nanofiibrite mehaaniliste omaduste määramine	13
4. Materjalid ja Meetodid	15
4.1 Al ₂ O ₃ nanofiibrid.....	15
4.2 Mehaaniline ja struktuurne karakteriseerimine	16
4.3 Mehaaniliste omaduste määramine elastse teooria abil.....	17
5. Tulemused ja analüüs	19
5.1 Al ₂ O ₃ nanofiibrite struktuurne karakteriseerimine	19
5.2 Al ₂ O ₃ nanofiibrite Youngi mooduli määramine.....	21
5.3 Al ₂ O ₃ nanofiibrite paindetugevuse määramine	22
5.4 Al ₂ O ₃ nanofiibrite väsimuskatse tulemused	24
Kokkuvõte.....	25
Mechanical and structural characterization of gamma- and alpha-alumina nanofibers.....	27
Tänuavaldused.....	29
Kasutatud kirjandus.....	30

Lühendid

1D NS	1-dimensionaalsed nanostruktuurid
AFM	Aatomjõu mikroskoop (<i>atomic force microscope</i>)
CMC	Keraamika-matriks-komposiitmaterjalid (<i>ceramic matrix composites</i>)
CNT	Süsiniknanotorud (<i>carbon nanotubes</i>)
QTF	Kvartsresonaator (<i>quartz tuning fork</i>)
SEM	Skaneeriv elektronmikroskoop (<i>scanning electron microscope</i>),
TEM	Läbivalgustav elektronmikroskoop (<i>transmission electron microscope</i>)
XRD	Röntgendifraktsioon (<i>X-ray diffraction</i>)

1. Sissejuhatus

Nanotehnoloogiast on saanud käesoleva sajandi kõige „kuumem“ sõna. Igapäevaelust võib leida erinevaid rakendusi, alustades kosmeetikast ja päikesekreemidest lõpetades komposiitmaterjalide ja värvidega, kus kasutatakse nanostruktuure. Nanotehnoloogia on eriline, sest vähendades objekti mõõtmeid paarisaja või paarikümne nanomeetrini, avalduvad tavalistes materjalides uudsed ja parandatud omadused. Näiteks nanofiibritel, mis on 1-dimensionaalsed nanostruktuurid (1D NS), on palju suurem eripindala ja paremad mehaanilised omadused, nagu jäikus või paindumus, kui makroskaalas olevatel materjalidel [1]. Seetõttu leiavad nanofiibrid potentsiaalset rakendust näiteks meditsiinis, filtrites, tekstiilides ja komposiitmaterjalides.

Nanofiibrite kasutamiseks erinevates rakendustes on vajalik välja selgitada, kuidas materjali omadused mõõtmete vähendamisel muutuvad. Näiteks on mehaaniliste omaduste määramine äärmiselt tähtis, sest erinevates rakendustes võivad nanofiibritele mõjuvad jõud neid jäädavalt deformeerida, mille tulemusena materjal degradeerub. Eriti vajalik on mõõta just üksikute nanofiibrite omadusi, sest siiani on neid vähe uuritud. Lisaks on vaja teada üksikute nanofiibrite omadusi, et ennustada nende käitumist keerulisemates süsteemides. Teisalt on aga väga väikeste mõõtmetega objektide omaduste mõõtmine raskendatud ning vajavad uudsete meetodite väljaarendamist.

Antud töö eesmärk oli uurida alumiiniumoksiidi (Al_2O_3) nanofiibrite struktuurilisi ja mehaanilisi omadusi ning nende põhjal määrata nanofiibrite sobivust keraamika-maatriks-komposiitmaterjalides (CMC – *ceramic matrix composite*). Al_2O_3 nanofiibrid on potentsiaalselt väga sobilikud materjalid CMC valmistamiseks, sest neile on omane kõrge temperatuuritaluvus ning suur elastsusmoodul. Samas pole varasemalt uuritud kuidas kuumutamine mõjutab Al_2O_3 nanofiibrite erinevaid mehaanilisi omadusi nagu näiteks Youngi moodul, paindetugevus ja väsimus, mis on rakenduste seisukohast väga tähtsad. Nanofiibrite struktuuriliseks analüüsiks kasutati röntgendifraktsiooni (XRD – *X-ray diffraction*) meetodit ning morfoloogiat uuriti skaneerivas elektronmikroskoobis (SEM – *scanning electron microscope*) ja läbivalgustavas elektronmikroskoobis (TEM – *transmission electron microscope*). Nanofiibrite omadusi võrreldi enne ja pärast kuumutamist 1400°C juures. Lisaks teostati SEM-is nanomanipuleerimise katseid, et määrata Youngi moodul ja paindetugevus. Youngi mooduli ning paindetugevuse arvutamiseks kasutati elastse tala teooriat.

Uurimistöö koosneb kolmest suuremast osast. Esimene osa, peatükk 3, võtab kokku antud teema vajalikud eelteadmised, andes kirjandusliku ülevaate alguses üldiselt nanofiibritest ning järgnevalt Al_2O_3 nanofiibritest. Lisaks kirjeldatakse meetodeid nanofiibrite struktuurseks ja mehaaniliseks karakteriseerimiseks. Teine osa, peatükk 4, kirjeldab mõõtetud objekte, nende ettevalmistamist mõõtmiseks ning mõõtmismeetodeid. Kolmas osa, peatükk 5, annab ülevaate peamistest tulemustest ning analüüsib saadud tulemuste põhjuseid.

2. Töö eesmärk

Bakalaureusetöö eesmärgiks oli uurida kuumutamise mõju Al_2O_3 nanofiibrite struktuursetele ja mehaanilistele omadustele, hindamaks nende rakenduslikkust CMC-des. Selle jaoks oli vaja püstitada järgmised vahe-eesmärgid:

- Kuumutada nanofiibreid kuni 1400°C .
- Määrata kindlaks nanofiibrite struktuur enne ja pärast kuumutamist, kasutades selleks XRD-d.
- Valmistada ette üksikud nanofiibrid mehaaniliseks karakteriseerimiseks.
- Uurida nanofiibrite morfoloogiat SEM-i ja TEM-i abil.
- Viia läbi üksikute nanofiibrite mehaaniliste omaduste mõõtmised, kasutades selleks SEM-i sisest nanomanipuleerimist.
- Arvutada nanofiibrite Youngi mooduli ja paindetugevuse väärtused.

3. Kirjanduse ülevaade

3.1 Nanotehnoloogia

Nanotehnoloogia on teadusharu, mis tegeleb alla 100 nanomeetri (nm) mõõtmistes olevate materjalide sünteesimise ja omaduste uurimisega ning nendest süsteemide ja seadmete valmistamisega. Seega hõlmab nanotehnoloogia alane uurimis- ja arendustöö nii nanoskaalas struktuuride manipuleerimist kui ka nende ühildamist suuremate materjalide komponentide, süsteemide ja arhitektuuriga [1]. Ameerika Ühendriikide *National Science Foundation* defineerib nanotehnoloogiat kui teaduse ja tehnoloogia arendamist atomaarsel, molekulaarsel või makromolekulaarsel tasandil, pikkusskaalas, mis on ligikaudu 1-100 nm, et luua fundamentaalne arusaam nanoskaalas olevates materjalides toimuvatest nähtustest ning valmistada ja rakendada struktuure, seadmeid ja süsteeme, mille uudsed funktsioonid ja omadused tulenevad nende väiksetest mõõtmetest [2].

Nanostruktuurseid materjale saab liigendada dimensiooni, keemilise koostise, materjali omaduste ja rakenduste ning valmistamisviiside järgi. Dimensioonide järgi liigitatakse nanostruktuurseid materjale nelja gruppi vastavalt sellele, mitu objekti mõõdet asub väljaspool nanoskaalat: 0-, 1-, 2- ja 3-dimensionaalsed. 0-dimensionaalsed nanomaterjalid on näiteks nanoosakesed, 1D NS on nanotraadid, nanofiibrid ja nanotorud, millel vaid üks mõõde on üle 100 nm. 2-dimensionaalsete nanomaterjalide alla kuuluvad näiteks nanosavi ja grafeeni lehed. 3-dimensionaalsed nanostruktuurid on näiteks nanoporsed materjalid nagu nanovaht [1,3].

3.2 Nanostruktuursete materjalide omadused

Objektide mõõtmete vähendamine nanoskaalani võib põhjustada muutusi materjalide omadustes. Nanostruktuuride puhul suureneb pindala-ruumala suhe, mistõttu kasvab pinnaatomite mõju struktuuri omadustele. Pinnaatomite arvu suhteline suurenemine mõjutab objekti keemilisi, optilisi, magnetilisi, elektrilisi, termilisi füüsikalisi omadusi. Lisaks avaldavad nanostruktuuride omadustele mõju muutused elektronseisundite tiheduses, defektide kontsentratsioonis ja jaotuses ning foononite käitumistes. Näiteks võivad läbipaistmatud materjalid muutuda läbipaistvaks, inertsed materjalid katalüsaatoriteks ja isolaatorid hakata elektrit juhtima. Mehaanilistest omadusest võivad suurenda materjali tugevus, kõvadus, platus ja kulumiskindlus. Lisaks võib esineda nanostruktuurides järgnevaid soojuslikke efekte:

väheneb sulamistemperatuur, suurenevad soojusmahtuvus, soojuspaisumine ja soojusjuhtivus ning Curie punkti temperatuur alaneb.

3.3 Nanofiibrid

Fiibrid ehk kiud on defineeritud kui struktuurid, mille diameeter on palju kordi väiksem kui pikkus. Seetõttu nimetatakse nanofiibriteks 1D NS, mille diameeter on võrdne või väiksem kui 100 nm ja mille kuvasuhe (diameetri ja pikkuse suhe) on suurem kui 1000. Lähimõõdu piirang pole tihti nii range, sest üldiselt loetakse nanofiibriteks kõiki fiibreid, mille diameeter on alla 1 mikromeetri. Nanofiibri kujul olevad materjalid on tugevamad kui suuremate mõõtmetega materjalid, mis tuleneb asjaolust, et materjali pinnal ja sisemuses võib esineda vähem defekte [1]. Võrreldes mikro- või makroskaalas olevate fiibritega, on nanofiibritel palju suurem eripindala ning mõõtmete vähenemisega kaasneb mitmete mehaaniliste omaduste nagu jäikuse, painduvuse ja tõmbetugevuse paranemine [1,4]. Mõõtmete vähendamine ning eripindala kasv mõjutavad suuresti lisaks fiibrite keemilist ja bioloogilist reaktiivsust ning elektroaktiivsust [1].

Nanofiibritel esinevate eriliste omaduste tõttu leiavad nanofiibrid potentsiaalset kasutust paljudes erinevates valdkondades, näiteks heliisolaatorites, filtrites, meditsiinis, rõiva- ja tekstiilitööstuses, toidutööstuses jpm [1,5,6].

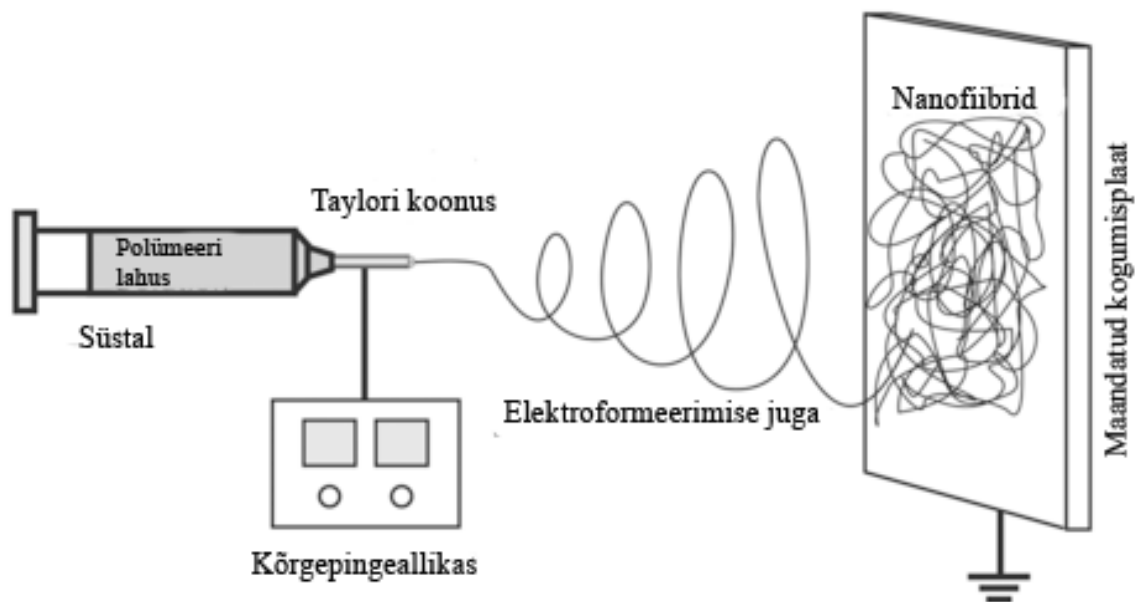
Enamus nanofiibreid valmistatakse erinevatest polümeeride lahustest. Kõige levimunud nanofiibrid on süsinik, polüakrülonitriil (PAN), titaanoksiid (TiO_2), ränioksiid (SiO_2), alumiiniumoksiid (Al_2O_3), tinaoksiid (SnO_2).

3.3.1 Nanofiibrite valmistamine

Nanofiibrite valmistamiseks kasutatakse mitmeid erinevaid viise, nagu elektroformeerimine, sool-geel-meetod, tõmbemeetod (*drawing method*), iseorganiseerumine (*self-assembly*), keemiline sadestamine jt. Kõige levinuim meetod on elektroformeerimine, sest vastav protsess on lihtne, kõrge produktiivsusega ning sünteesiprotsessi erinevaid parameetreid saab kergesti kontrollida [1].

Elektroformeerimine on protsess, kus nanofiibrid moodustatakse elektriliselt laetud polümeeri lahuse joast (joonis 1). Elektrostaatiliste jõududega tõmmatakse fiibrid kapillaarist, mis asub polümeeri lahuses. Kapillaari tipu ja maandatud koguja vahele tekitatakse kõrgepinge ning gravitatsiooni tõttu tekib kapillaari tipus polümeeri tilk, mida hoiab paigal pindpinevus.

Polümeeri tilk võtab alguses poolkeralise kuju ning siis muutub koonuseliseks. Seda koonust nimetatakse Taylori koonuseks. Kui elektrostaatiline jõud ületab pindpinevuse, lendab lahuse koguja poole. Spiraalides langedes ning lahuse aurustumisel väheneb fiibri diameeter, piisava viskoossuse korral tekib katkematu spiraalne ahel. Erineva suurusega fiibrid kogunevad maandatud kogumisplaadi peale. Elektroformeerimise protsessi mõjutavad mitmed parameetrid. Suurendades valmistamisprotsessis kasutatavat pinget või kasutades suurema viskoossusega lahust, suureneb fiibrite diameeter ning tõstes temperatuuri, muutuvad fiibrid ühtlasemaks. Fiibri parameetreid saab veel kontrollida koguja kauguse muutmisega ning muutes formeerimisel nurka või süstla ava suurust [1]. Elektroformeerimise teel on valmistatud ZnO, TiO₂, SiO₂, Al₂O₃ ja SnO₂ fiibreid [7].



Joonis 1. Elektroformeerimise skeem [1].

Tõmbemeetod on protsess, mille abil saab valmistada pikki katkematu nanofiibreid. Antud meetodi jaoks on vaja materjali, mis oleks nii viskoosne, elastne kui ka suudaks taluda suuri deformatsioone. Samas peab materjal olema ka piisavalt sidus, et taluda tõmbamisel tekkivat rõhku [1]. Tõmbemeetodi peamiseks eeliseks on vajaminevate seadmete väike arv, puuduseks on protsessi katkendlikkus [8]. Tõmbemeetodiga on valmistatud fiibreid erinevatest polümeeridest nagu polükaprolaktoon või polüvinüülalkohol, vastavalt saadi fiibreid diameetritega 270 ja 200 nm [9].

Keemilisel sadestamisel aurufaasist lagundatakse gaasi faasis olevad soovitud materjali molekulid ja sadestatakse kileks või osakesteks [10]. Nanofiibrite valmistamiseks kasutatakse võrestikku (*template*), kuhu sisse sadestatakse soovitud materjal. Kaks kõige enimlevinumat

keemilise sadestamise tüüpi on sadestamine madalal rõhul ja plasma meetod. Madala rõhuga sadestamine toimub kõrgemal temperatuuril (üle 600 °C), protsessi tulemusena moodustub ühtlasem ainekiht. Plasma meetodiga saab kasutada madalamat temperatuuri, (alates 300°C), samas lõpptulemusena saadakse vähem kvaliteetsemad nanofiibrid. Keemilise sadestamise meetodil on valmistatud näiteks silikooni- ja süsiniknanofiibreid ja süsiniknanotorusid (CNT) [1].

Iseorganiseerumine on protsess, kus väiksemad molekulid käituvad kui ehituskivid nanofiibrite tekkimiseks. Iseorganiseerumine töötab molekulide sisejõudude tõttu, mis toovad väiksemad osad kokku [8]. Leitud on mitmeid peptiide ja proteiine, millel on võime luua väga stabiilseid nanofiibreid. Fiibri diameetrit ja pinnastruktuuri saab muuta, kontrollides molekulaarstruktuuri. Iseorganiseerumisega valmistatud nanofiibrid on korrapärased ning mõnel juhul on ka märgatud perioodilise heeliksi kuju [1]. Iseorganiseerumise meetodiga on valmistatud näiteks V_2O_5 nanofiibreid [11].

3.4 Alumiiniumoksiid

Alumiiniumoksiid on keraamiline metalloksiid, mis on oma heade omaduste tõttu tekitanud suurt uurimusalast huvi. Alumiiniumoksiid on tugev, suure elastsusmooduliga, roostekindel, keemiliselt stabiilne, väikese soojusjuhtivusega ja hea elektriline isolaator [12,13]. Tänu loetletud omadustele on Al_2O_3 kasutusvaldkond on väga lai. Alumiiniumoksiidist saab valmistada näiteks läbipaistvaid õhukesi kilesid või mikrofiibreid, et muuta metall-maatriks komposiitmaterjale tugevamaks ning parandada materjali soojuslikku ja keemilist stabiilsust. [12,14]. Al_2O_3 kasutatakse lisaks mikroelektroonikas, optikas, filtrites, elektri- ja soojusisolaatorites, ehitus- või tulekindla materjalina ning ka katalüsaatoritena [13,15]. Al_2O_3 on valmistatud järgmiseid nanostruktuure: fiibrid, traadid, latid, talad ja torud [15].

3.4.1 Al_2O_3 nanofiibrite omadused ja rakendused

Nanofiibri kujul on Al_2O_3 palju kasulikke omadusi, mida on võimalik kasutada erinevates rakendustes. Näiteks lisatakse alumiiniumoksiidi nanofiibreid täiteainena komposiitmaterjali maatriksisse, et materjali omadusi parandada. Nanofiibrite eriliste omaduste tõttu sobivad need paremini komposiitmaterjalidesse kui makroskaalas alumiiniumoksiid. Vaatamata nanofiibrite suurusele on nende mõju materjalide omadustele väga suur, isegi kui lisatud nanofiibrite kogus komposiitmaterjalis on väike [16]. Al_2O_3 nanofiibreid kasutatakse ka katalüsaatorites, sest

võrreldes makrofiibritega leidub neil rohkem pindaktiivseid alasid [17]. Samuti on fiibritel ka eriline omadus imada endasse aineid, mis on kasulik raske- ja väärismetallide kogumiseks veest [13,18]. Lisaks on Al_2O_3 nanofiibrid odavad, soojuslikult stabiilsed, kõrge poorsuse ja eripinnaga ning nad on väga levinud, mis soodustab kasutust erinevates valdkondades [19]. Alumiiniumoksiidi nanoosakestest ja nanofiibritest on ka võimalik moodustada struktuure, mida saab kasutada biosobivate implantaatide valmistamiseks [20].

3.4.2 Al_2O_3 nanofiibrite valmistamine

Alumiiniumoksiidi nanofiibrite valmistamiseks on kasutatud väga palju erinevaid meetodeid. Kõige levinum on elektroformeerimine, mida varem on suudetud rakendada ainult polümeerist nanofiibrite valmistamiseks. Al_2O_3 nanofiibrite elektroformeerimisel moodustatakse esmalt anorgaanilise aine ja polümeeri komposiit ning seejärel saadakse kuumutamisel vajaliku koostisega fiibrid. Elektroformeerimise teel on suudetud moodustada fiibreid diameetriga 100-800 nm [13]. Kui elektroformeerimise teel moodustatud Al_2O_3 nanofiibreid kuumutada, ilmuvad erinevad faasid. Näiteks $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ moodustub 1000°C ja $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1200°C juures [21].

Al_2O_3 nanofiibrite valmistamiseks on kasutatud ka hüdrottermilist sünteesi. Hüdrotermiline süntees viiakse läbi auru poolt abistatud tahke faasi kristalliseerumise meetodi abil ning tulemuseks saadakse sirged varda kujulised nanofiibrid kuvasuhtega kuni 150 [22]. Samuti on Al_2O_3 nanofiibreid valmistatud keemilise sadestamise meetodil, kus alumiiniumoksiidi kilet anodeeriti korduvalt fluoriidi sisaldavas lahuses, mille tulemusel tekkis fiibriline materjal [23]. Lisaks on võimalik kasutada kuumlahuse (*solvothormal*) meetodit, mille abil on näiteks valmistatud kimbu kujulisi nanofiibreid, lagundades kuivatamisega bömiidi sisaldavat keemilist segu [24].

3.5 Keraamika-maatriks-komposiitmaterjalid

Keraamika-maatriks-komposiitmaterjalid on materjalid, mille eesmärk on parandada tavalise monoliitse keraamilise materjali haprust. CMC-des on kombineeritud maatriksi ning lisatava aine omadused, mis moodustavad materjali, millel on paremad mehaanilised, elektrilised ja soojuslikud omadused. Kombineerides erinevaid keraamilisi maatriksmaterjale nanofiibritega, moodustub materjal, mis on võimeline vastu pidama kõrgetemperatuurilises keskkonnas. Selle tõttu leiab CMC kasutust seal, kus tavalisi metallsulameid ei saa kasutada. Lisaks on paljudel

nanofiibritel ka teisi omadusi nagu vastupidavus deformatsioonidele, suur tugevus ja juhtivus, millest on komposiitmaterjalides kasu [25, 26, 27].

CMC-s saab ainult kasutada nanofiibreid, mis taluvad pikaajaliselt kõrget temperatuuri. Seega ei sobi lisanditeks orgaanilise polümeeri nanofiibrid, mis ei talu temperatuure üle 500°C. Lisaks on nanofiibritelt vaja pikaajalist kõrget deformatsioonitaluvust ning ka roostekindlust. CMC-des on kasutatud erinevaid nanofiibreid nagu ränikarbiidi, süsiniku ja alumiiniumoksiidi nanofiibreid [26,27]. CMC-d leiavad kasutust lennunduses mootorite valmistamiseks, piduriketastes ning pumbatihendina keemiatehnoloogias [28].

3.6 SEM, TEM ja XRD fiibrite karakteriseerimiseks

SEM on elektronmikroskoop, mis moodustab kujutise skaneerides pinda elektronide fokuseeritud kiirega. SEM-i abil on võimalik saada kõrgeresolutsioonilist pilti objektist, mis on juhtiv ning sobib vaakumkeskkonda. Uuritavaid objekte tihti kuivatatakse ning kaetakse näiteks kullaosakestega, et muuta objekt sobivaks SEM-iga vaatlemiseks. Tänapäeval on SEM-i kasutamine nanofiibri uurimiseks laialt levinud, sest sellel on väga kõrge resolutsioon ning suur teravussügavus. SEM-i on võimalik ka paigutada AFM-i konsool ning kasutada seda nanomanipulaatorina, et testida nanofiibri mehaanilisi omadusi või fiibrit muuta [1].

TEM on elektronmikroskoop, kus elektronikimp suunatakse läbi objekti, et saada suurendatud kujutis kas fluorestseerival ekraanil, fotofilmi kihil või kujutis detekteeritakse CCD-kaameraga. TEM-i abil on võimalik määrata nanofiibrite kristallstruktuuri ja fiibrite jaotuvust komposiitnanofiibrites. TEM-i kasutades ei ole vaja objekti kuivatada, seega on TEM-is võimalik uurida elektroformeeritud objekte otse polümeeri lahusest. TEM-is nanofiibri uurimisel kasutatakse spetsiaalset TEM-i võret, millele lisatakse elektroformeerimise käigus süstlaga nanofiibrilahus, mille tulemusena jäävad fiibrid võre külge. Sarnaselt SEM-iga saab ka TEM-ile lisada nanomanipulaatoreid [1].

XRD-d kasutatakse kristalliliste ainete aatom- ja molekulaarstruktuuri tuvastamiseks. XRD põhineb röntgenkiirguse difraktsioonilt aatomtasanditelt. Röntgenkiirguse difraktsiooni tulemusena tekivad erineva intensiivsuse ja hajuvusega difraktogramm. Difraktogrammi järgi saab määrata materjali struktuuri ja koostist [29].

3.7 Nanofiibrite mehaaniliste omaduste määramine

Sõltuvalt nanofiibri materjalist ja mõõtmetest, võib nende mehaaniliste omaduste uurimiseks kasutada erinevaid meetodeid. Enim levinud meetoditeks on tõmbe- ja paindekatsed, nanosälkamine ning resonantsmeetod. Meetodi valik võib sõltuda sellest, mida soovitakse uurida. Tõmbe- ja paindekatsete tulemustest saab arvutada aine elastsusmooduli ja murdumistugevuse, nanosälkamisega on võimalik teada saada ainult aine elastsusmoodulit. Võrreldes tõmbe- või paindekatsatega on nanosälkamist lihtsam teostada [30].

Üksikute nanofiibrite mehaaniliste omaduste mõõtmiseks tuleb esmalt lahendada hulk probleeme. Mõõdetavad fiibrid on äärmiselt väikesed, mistõttu on keeruline üksikuid nanofiibreid mõõtmiseks ette valmistada ning neid manipuleerida mõõtmiseks soovitud kohta. Mõõtmise käigus nanofiibrite käitumise jälgimine on mõnikord äärmiselt vajalik hilisemaks andmete interpreteerimiseks. Aatomjõu mikroskoobis (AFM – *atomic force microscope*) on võimalik teostada nii mõõtmisi kui ka visualiseerida objekte, kuid mõlemat korraga mitte. Reaalajas jälgimiseks ja mõõtmiskatsete läbiviimiseks sobib SEM, samas saab sellega vaadelda vaid juhtivaid objekte. Nanofiibrite manipuleerimisel mõõdetavad jõud on väga väikesed, mistõttu on vaja välja töödelda spetsiaalseid jõusensoreid, mis on suutelised mõõtma jõude nanonjuutoni suurusjärgus [30,31]. Lisaks on vaja tundlikke manipulaatoreid, millega on võimalik uuritavaid objekte liigutada ja deformeerida nanomeetrilise täpsusega.

Tõmbekatsed on kõige levinum meetod makroskoopiliste fiibrite mehaaniliste omaduste uurimiseks, seetõttu tundub loogiline, et seda on proovitud rakendada nanofiibrite mõõtmiseks. Teisalt on tõmbekatsed teostamine nanoskaalas keeruline, sest raskendatud on nanofiibrite kahest otsast kinnitamine, nii et ei toimuks nende fikseeritud otsade libisemist või nanofiibri enda purunemist hoidjas. Samuti on vaja, et nanofiiber oleks õigesti joondatud teljele, et ei tekiks paindumist ning enneaegset purunemist [30].

AFM-i konsoole on kasutatud SEM-is tõmbekatsedeks süsiniknanofiibrite peal. Süsiniknanofiibri üks ots kinnitati AFM-i konsooli teravikule ning teine volframist traadi külge. Seejärel liigutati volframtraati, samaaegselt jälgides SEM-i kujutistelt nanofiibri deformeerumist ja konsooli paindumist [32]. Tõmbekatsed on teostatud ka CNT [30] ja polüetüleenoksiidi nanofiibrite peal [33].

Paindekatsed võib teostada kas ühest või mõlemast otsast fikseeritud nanofiibri peal, viimast olukorda nimetatakse kolme punkti paindekatses. Kolme punkti paindekatses asetatakse nanofiiber eelnevalt struktureeritud alusele nii, et nanofiiber ulatub üle augu või otsitakse

alusele disperseeritud nanofiibrite kogumikust sobiva asetusega nanofiiber. Enamasti on adhesioon nanofiibri ja aluse vahel piisav, selleks et objekt püsiks paindumise käigus paigal. Libisemise vältimiseks võib kasutada elektronkiirest põhjustatud või fokuseeritud ionikiire sadestamist, mis kinnitab fiibrid mõlemast otsast aluse külge. Painutamiseks kasutatakse tavaliselt AFM-i teravikku, mis võimaldab registreerida samaaegselt mõjuvat jõudu kui ka nanofiibri painet. Kolme punkti paindekatsesega on uuritud kulla nanotraate [34] ja TiO₂ nanofiibreid [35].

Youngi mooduli (E) leidmiseks kasutatakse valemi (1) abil

$$E = \frac{PL^3}{192\nu I}, \quad (1)$$

kus P on leitud jõud, L süvendi kohal oleva fiibri osa pikkus, ν on nanofiibri paine keskkohas ning I on tala inertsimoment. Ringikujulise ristlõikega objekti inertsimoment avaldub järgmise valemi abil:

$$I = \frac{\pi D^4}{64}, \quad (2)$$

kus D on tala diameeter [30].

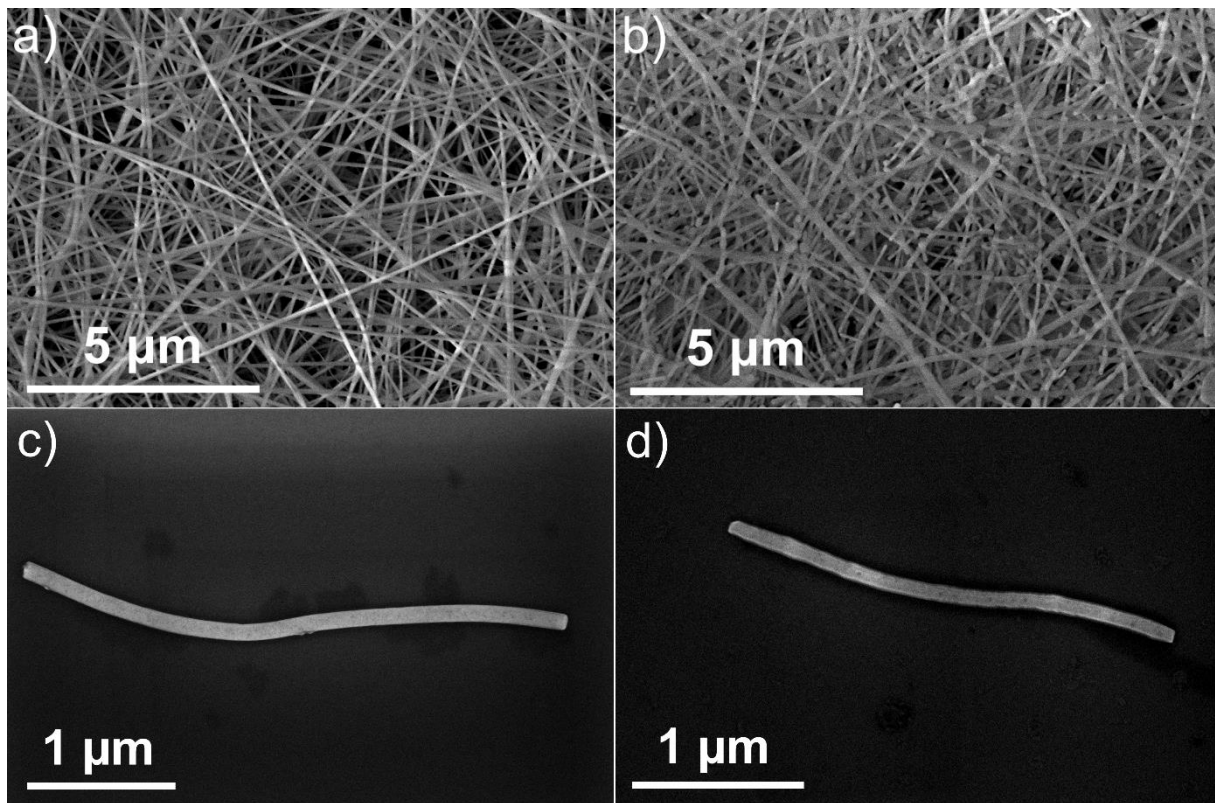
Ühest otsast fikseeritud paindekatses teostades viiakse AFM-i teravik kontakti fiibri küljega ning jõudu rakendades painutatakse seda. Katses registreeritakse fiibri kõrvalekalle ning sellest arvutatakse Youngi moodul. Seda meetodit kasutatakse vähem kui kolme punkti katset, sest proovi ettevalmistamine on üldiselt raskem [30]. Meetodi abil on uuritud näiteks SiO₂ [36] ja hõbeda (Ag) nanotraate [37].

Nanosälkamine on näiliselt kõige lihtsamini teostatav, sest objekt asetseb lihtsalt aluspinnal, kus adhesioon seda paigal hoiab. Seega ei ole vaja eraldi objekti manipuleerimist enne katse teostamist. Nanosälkamine võib olla elastne või elastne-plastne. Elastne-plastne nanosälkamine tähendab, et objektile jääb teraviku tipust tekkinud jälg püsima, elastse katse korral taastab objekt oma kuju täielikult. Katse teostamiseks kasutatakse AFM-i teravikku, mis viiakse kontakti objektiga ning tekkiva torke augu sügavusest, teraviku omadustest ning AFM-ist tuleneva jõukõvera järgi saab leida materjali tugevuse ja Youngi mooduli [30]. Nanosälkamise abil on uuritud näiteks PAN nanofiibreid [38] ning Ag [39] ja ZnO nanotraate [40].

4. Materjalid ja Meetodid

4.1 Al₂O₃ nanofiibrid

Antud töös kasutati *MemPro Ceramics*-ist ostetud alumiiniumoksiidi fiibreid, mis on valmistatud elektroformeerimise meetodil. Jooniselt 2a on näha, et nanofiibrid moodustavad ebakorrapärase struktuuri ning pole üksteisega väga tugevalt seotud. Võrdlemaks fiibrite omadusi enne ja peale termilist töötlemist, kuumutati fiibritest koosnevat matti 1400°C juures ühe tunni alumiinium toruahjus. Ahjus tõsteti temperatuuri 200°C /h, kuumutamine toimus õhu keskkonnas. Kuumutamise tulemusena jäid kõik nanofiibrid alles, kuid olid näiliselt omavahel nanofiibrite ristumiskohtadest kinni sulanud (joonis 2b).



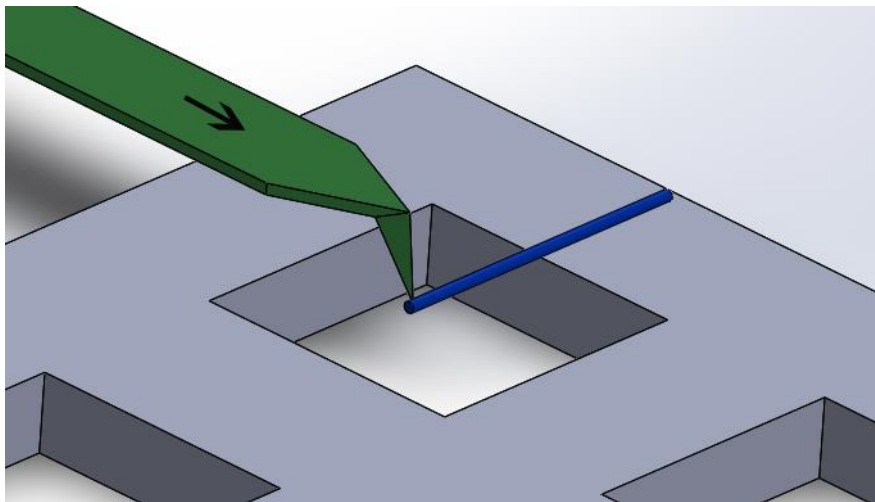
Joonis 2. SEM-i kujutised kuumutamata (a,c) ja kuumutatud (b,d) nanofiibri mattidest ning üksikutest nanofiibritest.

Kasutatud fiibrite diameetrid oli paarikümnest kuni paarisaja nanomeetrini. Kuumutamata fiibrite keskmise diameeter oli 104 nm ning kuumutatud fiibritel 114 nm. Mõõteobjektide ettevalmistamiseks pandi nii kuumutatud kui ka kuumutamata fiibrite matid isopropanooli lahusesse ning seejärel hoiti neid ultrahelivannis 45-100 minutit. Tulemuseks saadi üksikud nanofiibrid keskmise pikkusega 2-10 μm (joonis 2, c-d). Mehaaniliste omaduste mõõtmiseks

kasutati TEM-i võret, kuhu oli lisatud tilk Al_2O_3 fiibreid sisaldavat lahust. Fiibrid jaotusid nii, et osad üksikud fiibrid ulatusid osaliselt üle TEM-i võre äärte.

4.2 Mehaaniline ja struktuurne karakteriseerimine

Mehaaniline karakteriseerimiseks kasutati konsooltala paindekatset, mis põhineb SEM-i sisse paigutatud manipulatsioonisüsteemiga ühest otsast fikseeritud nanofiibri painutamisel (joonis 3). Antud meetodi eeliseks on võimalus jälgida nanofiibrite painutamist ning lisaks simuleerib antud katse erinevates rakendustes nanofiibrite võimaliku painutamist. Al_2O_3 nanofiibrite mehaanilisi omadusi uuriti kahe SEM-i põhise nanomanipuleerimissüsteemi abil. Nanofiibrite struktuurseks karakteriseerimiseks kasutati nii SEM-i, TEM-i kui ka XRD-d.



Joonis 3. Konsooltala paindekatse skeem. Noolega on näidatud konsooli liikumise suund.

Youngi mooduli määramiseks kasutati nanomanipulaatorit, mis asus jõusensori küljes ning samal ajal jälgiti painutamise protsessi tavalahutusega SEM-is (Vega-II SBU, *TESCAN*). Jõusensori abil saadi jõukõver ning omakorda kõvera tõusu järgi määrati Youngi moodul. Jõusensori valmistamiseks liimiti AFM-i konsool ühe kvartseronaatori (QTF – *quartz tuning fork*) haru külge. QTF-i võib vaadelda kui aktiivtakistit, mis laseb signaali läbi vaid resonantssageduse lähedal. QTF pannakse võnkuma resonantssagedusega ning kuna sagedus on väga tundlik peale rakendatud jõust, siis manipuleerimise eksperimendis saab kaudselt registreerida jõudu objekti painutamisel. Jõu mõõtmiseks registreeritakse esmalt võnkumise signaal (amplituud) teisel QTF harul ning seejärel võimendatakse ja registreeritakse analoog-digitaal muunduri abil. Tulemuseks saadakse võnkumise amplituudi sõltuvus nanofiibri paindest, millest on võimalik arvutada jõukõver, kalibreerides QTF-i. Kalibreerimisel

painutatakse jõusensoriga teadaoleva jäikusega AFM-i teravikku. Saadud jõukõvera ning katse video põhjal arvutati Youngi moodul, kasutades elastse tala teooriat.

Al_2O_3 nanofiibrite paindetugevuse leidmiseks kasutati kõrglahutusega SEM-i (HRSEM, Helios Nanolab 600, *FEI*), kus teostati nanofiibrite konsooltala paindekatse polaarkoordinaadistikus töötava nanomanipulaatoriga (MMM3A-EM, *Kleindiek*). Katse käigus painutati aeglaselt nanofiibreid ning samaaegselt jäädvustati kujutisi. Kujutised võeti enne painde algust, nanofiibri maksimaalses paindeasendis ning peale fiibri purunemist. Paindetugevuse arvutamiseks eksperimenditulemuste põhjal kasutati jällegi elastse tala teooriat.

Väsimuskatse teostati kõrglahutusega SEM-is kasutades nanomanipulaatori võnkefunktsiooni, kus saab muuta nii võnkumise amplituudi kui ka sagedust. Manipulaatori ots viidi kokku fiibriga ning amplituud valiti selline, et nanofiiber maksimaalse painde all ei murduks. SEM-i aeglase skaneerimis režiimiga sai registreerida fiibri painde amplituudi ja kõverust.

Kõrglahutusega SEM-i (NanoSEM 450, *FEI*) abil uuriti nanofiibrite geometriat ja morfoloogiat enne ja pärast kuumutamist ning nanofiibrite dispersiooni. Dispergeerimata nanofiibrite korral kinnitati tükk elektroformeeritud matist süsinikteibi abil SEM-i objektihoidja peale, lahuses olnud dispergeeritud nanofiibrite tilk asetati aga räni alusele. Kõik objektid olid piisavalt juhtivad, et 7 kV kiirendava pinge korral ei olnud vajadust fiibreid kullakihiga katta.

TEM-i (Tecnai GF20, *FEI*) kasutati kuumutamata ja kuumutatud nanofiibrite sisemise struktuuri uurimiseks ja määramiseks. Selleks paigutati tilk dispergeeritud nanofiibreid sisaldanud lahust TEM võrele ning vaadeldi 180 kV kiirendava pinge all.

XRD (SmartLab, *Rigaku*) abil määrati kuumutamata ja kuumutatud nanofiibrite kristallfaas. Difraktomeetri allikaks oli $\text{Cu K}\alpha$, mis tekitas röntgenkiirguse lainepikkusel 1.5406 Å. Difraktogramm registreeriti difraktsiooninurka 2θ vahemikus 20° kuni 80° kasutades $0,01^\circ$ sammu.

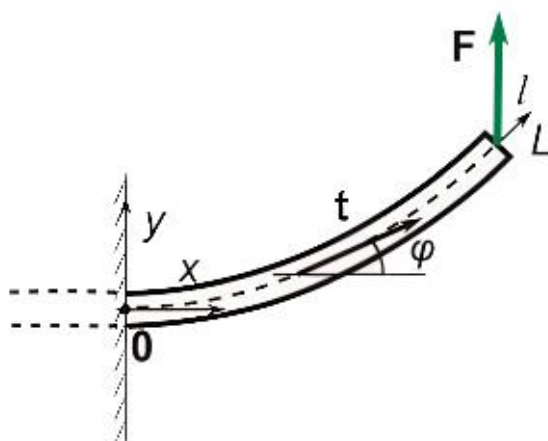
4.3 Mehaaniliste omaduste määramine elastse teooria abil

Youngi mooduli leidmiseks kasutati elastse tala teooriat [41]. Elastse tala teooria kirjeldab tala painutamist järgnevalt. Eksisteerib kindla ristlõikega piklik ja homogeenne objekt, mis on ühest

otsast fikseeritud ning sellele mõjub jõud F , mis on risti objekti algse suunaga (joonis 4). Vastavat olukorda kirjeldab tasakaalu võrrand:

$$EI \frac{d^2\varphi}{dl^2} + F \cos(\varphi) = 0, \quad (3)$$

kus E on Youngi moodul, φ nurk painutatud tala puutuja ning algse profiili vahel ning I inertsimoment, mis ringikujulise ristlõikega objektile nagu nanofiiber on kirjeldatud valemi (2) abil [42].



Joonis 4. Ühest otsast fikseeritud tala paindekatses [42].

Nanofiiber on kinnitatud vaid ühest otsast ning teises otsas puudub jõumoment, seega saab valem (3) lahendada kasutades ääritingimusi:

$$\varphi|_{l=0} = 0 \quad (4)$$

$$\frac{d\varphi}{dl} |_{l=L} = 0, \quad (5)$$

kus l on tala telgjoon ning L üle ääre ulatava tala pikkus. Numbriline sobitamine toimub programmis, kus eksperimendis jäädvustatud SEM-i kujutisele lähendatakse valemi (3) abil arvutatud teoreetilise kõvera. Lähendamisel on ainukene tundmatu Youngi moodul, seega teoreetilise kõvera ja eksperimendis painutatud nanofiibri kuju ühitamisel saadakse Youngi mooduli väärtus.

Sama meetodiga on võimalik arvutada ka paindetugevust, mille valem on:

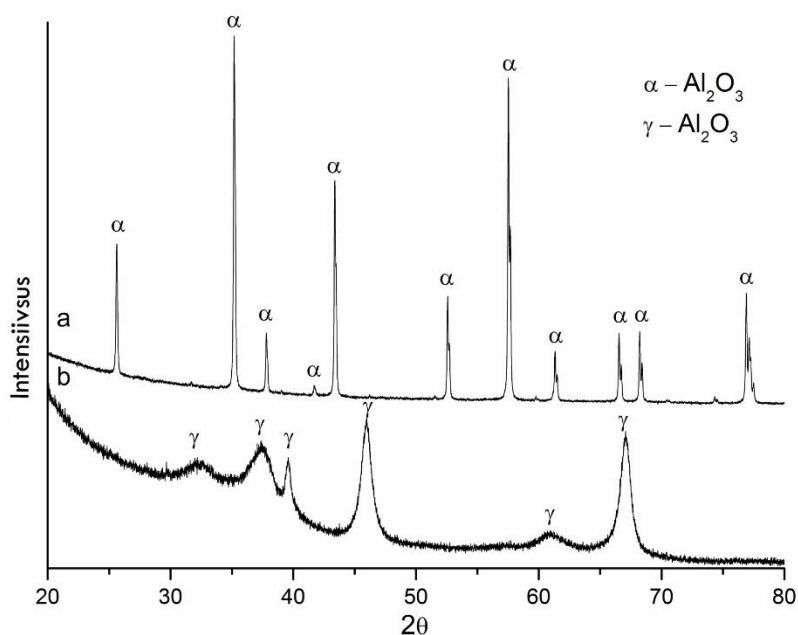
$$\sigma = E \cdot r \cdot |\kappa|, \quad (6)$$

kus κ on nanofiibri maksimaalne kõverus enne murdumist ning r on fiibri raadius.

5. Tulemused ja analüüs

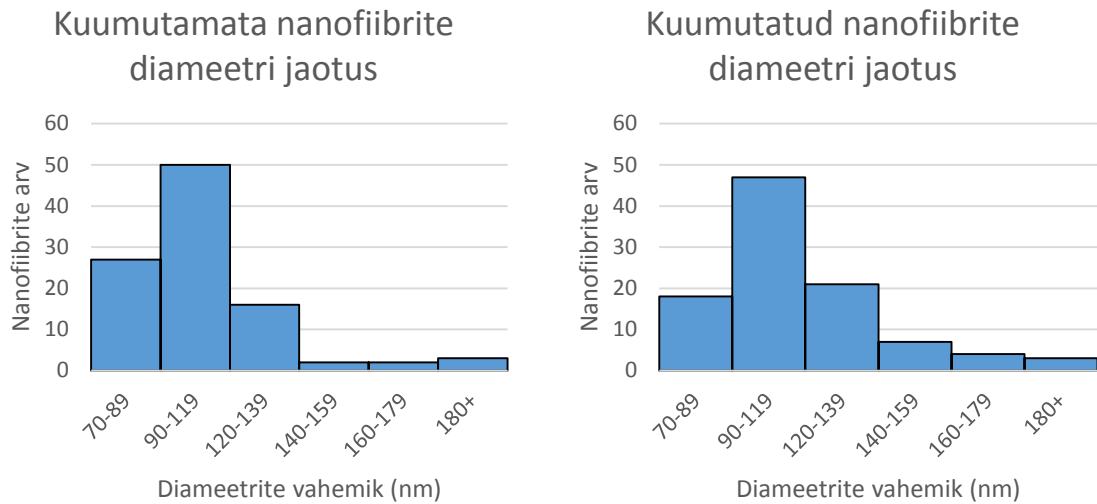
5.1 Al₂O₃ nanofiibrite struktuurne karakteriseerimine

XRD analüüsi tulemusel saadud difraktogrammide on toodud joonisel 5. Difraktogrammide analüüsimisel leiti, et kuumutamata Al₂O₃ nanofiibri iseloomulikud maksimumid kuuluvad γ -faasile (COD No. 2015530 [43]) ning kuumutatud nanofiibrite omad α -faasile (COD No. 1000032 [44]). XRD analüüsist on näha, et üleminek γ -alumiiniumoksiidilt α -alumiiniumoksiidile toimub temperatuuril alla 1400°C, mis on kooskõlas varasemate tulemustega [45].



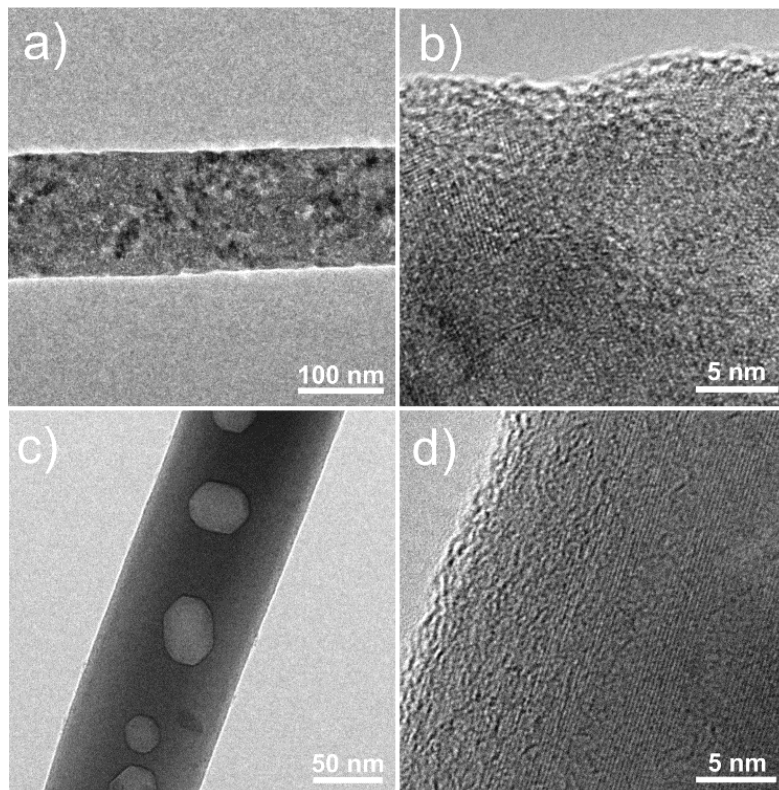
Joonis 5. XRD difraktogramm α - Al₂O₃ (a) ning γ - Al₂O₃ (b) nanofiibritest.

SEM-iga jäädvustati kujutised nanofiibritest enne ja pärast kuumutamist (joonis 2). Kuumutatud ja kuumutamata fiibrite diameetrid ei erinenud märkimisväärselt, kuigi kuumutatud fiibrite diameetrid oli vähem ühtlased.



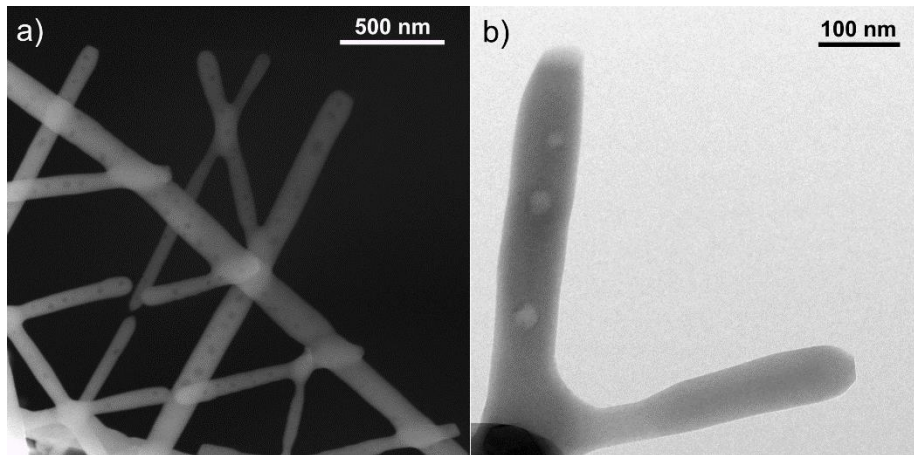
Joonis 6. Kuumutamata ja kuumutatud nanofiibrite diameetrite jaotus.

Kuumutamata nanofiibreid TEM-iga uurides leiti, et nende struktuur on polükristalliline ning koosneb 10-20 nm suurustest nanokristallidest. Kuumutatud nanofiibrid on monokristallilised ning sisaldavad korrapäratuid sisemisi tühimikke (joonis 7c). Tühimike tekkimist saab seletada nanofiibrite sisemise struktuuri ümberkorraldusest põhjustatud tiheduse muutumisega. Tiheduse muutus tekitab sisemisi pingeid ning tühimike moodustumist [46].



Joonis 7. TEM-i kujutised kuumutamata (a,b) ning kuumutatud (c,d) Al_2O_3 nanofiibritest

Kuumutatud nanofiibrite dispersiooni tulemusena tekkisid üksikutele nanofiibritele lisaks huvitavad struktuurid. Nimelt peale ultrahelivannis hoidmist jäid mõned kuumutatud fiibrite kogumikud seotuks, moodustades harulisi struktuure (joonis 8). Vaadeldes nanofiibreid SEM-i ja TEM-iga oli näha, et fiibrid on ristumispunktis jäigalt ühendatud. Ristumispunktid on monokristalse struktuuriga, mis tähendab, et kuumutamine sulatas fiibrid üheks struktuuriks. Nanofiibrite ristumiskohas oli märgata ka õhenemist, mida saab seletada materjali pehmenemisega ning aatomite difusiooniga [35].

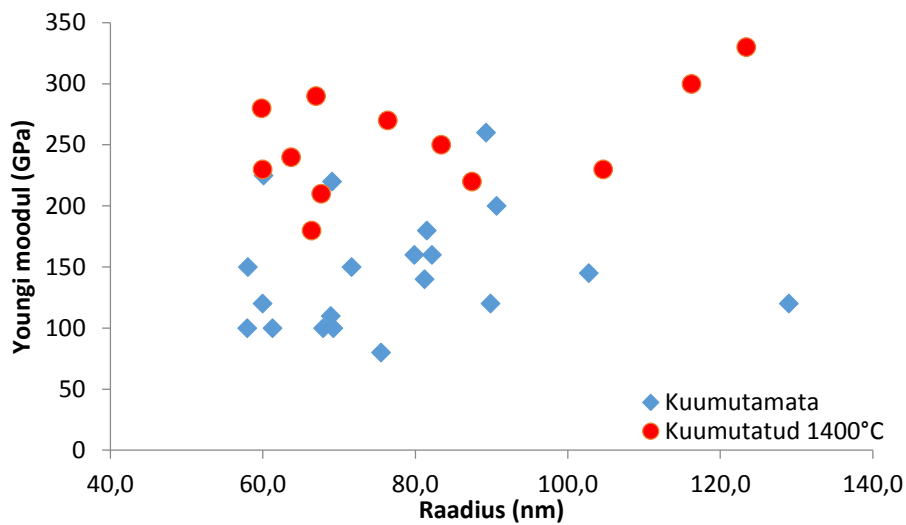


Joonis 8. SEM-i (a) ja TEM-i (b) kujutised kuumutatud nanofiibrite harulisest struktuurist

5.2 Al₂O₃ nanofiibrite Youngi mooduli määramine

Youngi moodulit mõõdeti 18 kuumutamata ja 12 kuumutatud nanofiibri jaoks. Fiibrite raadius jäi vahemikku 60 nm ja 129 nm. Katse käigus oli deformatsioon täielikult elastne, ehk peale jõu eemaldamist taastasid fiibrid oma esialgse kuju täielikult. Kuumutamata nanofiibrite Youngi mooduli mediaan väärtuseks saadi 143 ± 38 GPa, kuumutatud nanofiibrite puhul oli see 245 ± 35 GPa. Saadud tulemused on suuremad kui eelnevalt mõõdetud Youngi mooduli väärtused Al₂O₃ nanofiibrite jaoks (23.8 GPa [17] ning 15.1-22.5 GPa [47]), mida võib seletada erinevustega fiibrite diameetrites ja struktuuris. Kuumutatud nanofiibrite suurem Youngi mooduli väärtus võrreldes kuumutamata nanofiibritega võib tuleneda Al₂O₃ α -faasi suuremast kristalsusest, millest omakorda tulenevad paremad mehaanilised omadused. Kristalsuse suurenemine on näha XRD difraktogrammidele (joonis 5), kus kuumutatud nanofiibritele on omased järsud α -maksimumid ning kuumutamata nanofiibritele laugemad γ -maksimumid. Kristalsuse suurenemist on võimalik näha ka TEM-i kujutistelt (joonis 7). Kõik mõõdetud Youngi moodulid on madalamad kui makroskaalas oleval alumiiniumoksiidil (370 GPa, [48]). Väiksemat Youngi mooduli väärtust elektroformeeritud nanofiibritel saab seletada

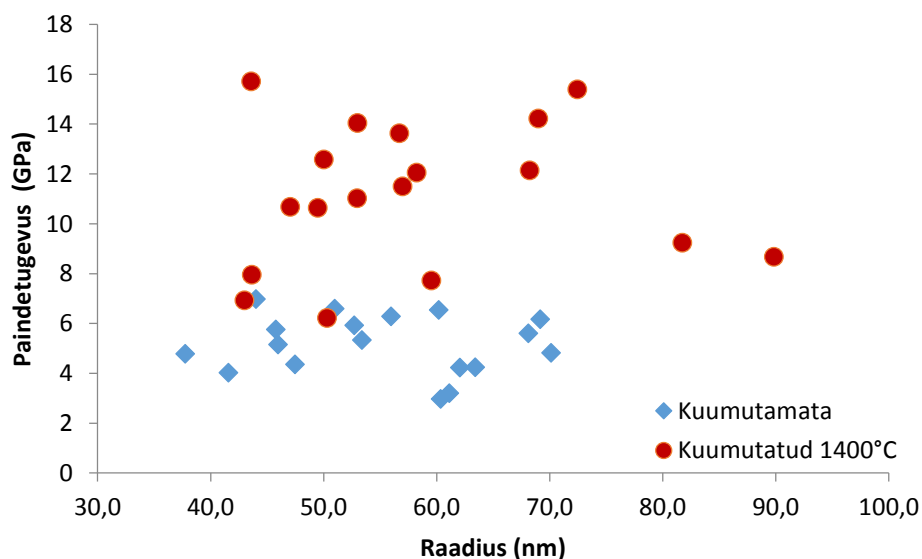
kristallorientatsiooni mõjuga, difusioonilise roomavusega toatemperatuuril ning sellega, et nihkedeformatsiooni ei arvestatud [35].



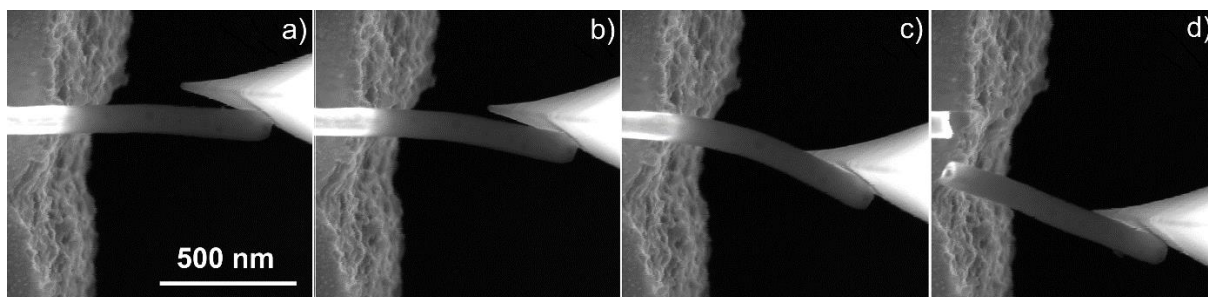
Joonis 9. Youngi mooduli väärtused kuumutamata ja kuumutatud Al₂O₃ nanofiibritel

5.3 Al₂O₃ nanofiibrite paindetugevuse määramine

Paindetugevuse mõõtmist teostati 18 kuumutamata ja 18 kuumutatud nanofiibri peal, mille raadiused jäid 38 nm ja 90 nm vahele. Fiibreid painutati ettevaatlikult kuni murdumiseni (joonis 11). Paindetugevus arvutati valemi (6) abil, kasutades eelnevalt leitud Youngi mooduli mediaan väärtust ning kõrglahutusega SEM-i abil mõõdetud raadiuseid. Kuumutamata nanofiibrite paindetugevuse mediaan väärtuseks saadi 5.3 ± 1 GPa ning kuumutatud fiibritel üle 2 korra suurem, 11.3 ± 2.3 GPa.



Joonis 10. Paindetugevuse väärtused kuumutamata ja kuumutatud Al₂O₃ nanofiibritel



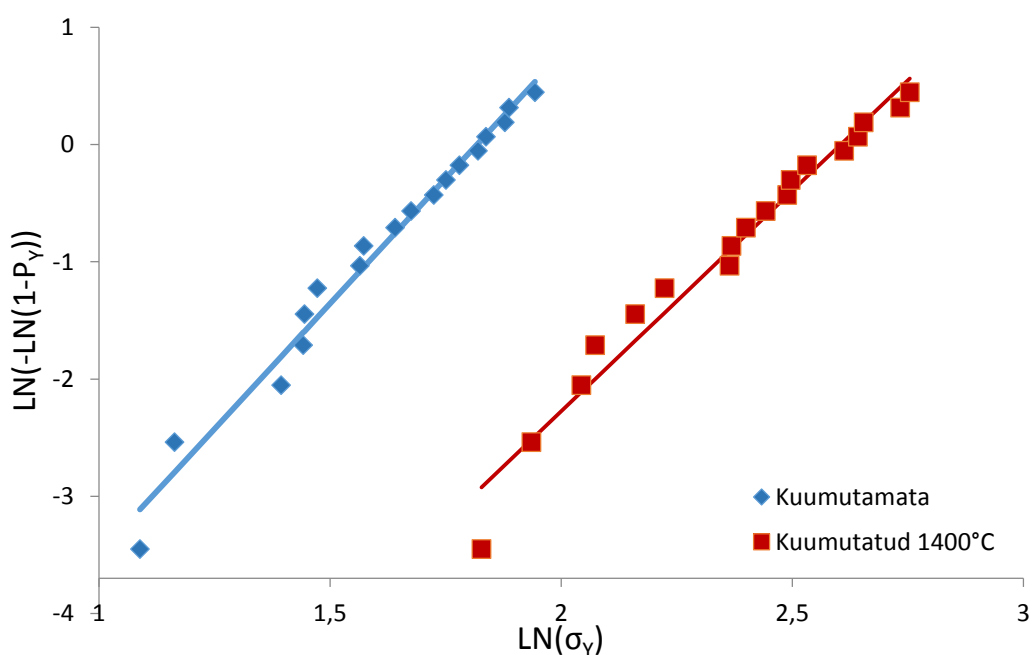
Joonis 11. Kuumutatud Al₂O₃ nanofiibri paindekatses SEM-is

Materjali tugevuse jaotust saab analüüsida Weibulli statistikaga. Seda kasutatakse, et võrrelda kahe erineva fiirikogumiku mehaanilisi omadusi. Weibulli jaotus annab kumulatiivse tõenäosusjaotuse materjali murdumisest P_s maksimaalsel paindetugevusel σ valemiga:

$$P_s = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right], \quad (5)$$

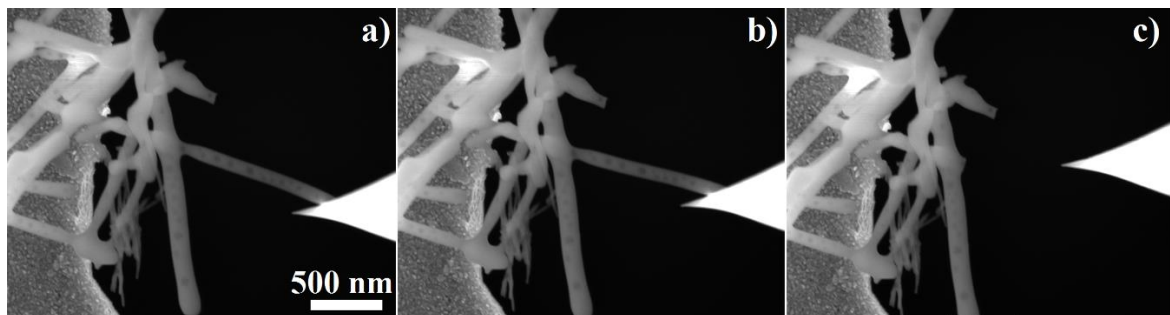
kus σ_0 on paindetugevus, kus 63% objektidest murdub, ning m on Weibulli moodul, mis on dimensioonitu parameeter kirjeldamaks mõõdetud tugevuse muutlikkust.

Al₂O₃ nanofiibrite tugevuse Weibulli statistika graafik asub joonisel 12. Weibulli mooduli väärtus kuumutamata fiibritel on 4.27 ning kuumutatud fiibritel 3.76. Tulemusest on näha, et kuigi kuumutatud nanofiibritel on suurem paindetugevus, siis ei ole kuumutatud ja kuumutamata fiibrite tulemuste hajuvus märkimisväärselt erinev.



Joonis 12. Weibulli statistika kuumutatud ja kuumutamata nanofiibrite paindetugevuse kohta.

Paindekatse teostati ka omavahel kokku sulanud fiibrite kogumiku peal, sest sellised struktuurid võivad omada potentsiaalset rakendust näiteks CMC-des. Esmalt manipuleeriti fiibreid, kinnitamaks et need on tugevalt omavahel kokku sulanud. Eksperimendi käigus ei nähtud kordagi nanofiibrite libisemist ega purunemist ristumiskohtades, mis tõestas, et fiibrid on ristumispunktides jäigalt ühendatud. Paindekatse teostati 10 harust väljaulatuval nanofiibril mille raadiused kõige väiksemas osas olid 29 ja 72 nm vahel. Haruliste struktuuride üksikute nanofiibrite paindetugevuse mediaan väärtuseks saadi 13.1 ± 4.1 GPa. Antud tulemus on veidi suurem kui üksikul nanofiibril, mis võib tuleneda ühenduskohas oleva materjali suuremast tihedusest. Lisaks märgati, et üksiku nanofiibri painutamisel toimus terve struktuuri kaasa paindumine. Selline käitumine näitab, et pinged on hajutatud üle struktuuri, mis aitab paremini taluda suuremat koormust ja deformatsiooni.



Joonis 13. Harulise struktuuri üksiku nanofiibri paindekatse SEM-is.

5.4 Al₂O₃ nanofiibrite väsimuskatse tulemused

Väsimuskatse teostati 3 kuumutamata nanofiibril raadiustega 51, 67 ja 89 nm ning 3 kuumutatud fiibril raadiustega 47, 53, ja 55 nm. Üks katse kestis 17 minutit võnkumissagedusega 1000 Hz, seega igat nanofiibrit painutati üle 1 miljoni korra. Võnkumise amplituud valiti vastavalt fiibrile nii, et paine oleks maksimaalne ning samas et nanofiiber ei murduks esimese painutamisega. Maksimaalne pinge, mis mõjus fiibritele paindumise käigus, oli kuumutamata fiibritel vastavalt 2.1, 3.06, 2.35 GPa ning kuumutatud fiibritel 8.2, 6.92 ja 7.56 GPa. Katse käigus ei murdunud ega deformeerunud ükski kasutatud nanofiiber. Antud katse tõestab järjekordselt Al₂O₃ nanofiibrite sobilikkust komposiitmaterjalide tugevdamiseks.

Kokkuvõte

Al_2O_3 nanofiibritel on palju kasulikke omadusi, nagu kõrge temperatuuritaluvus, keemiline stabiilsus ja suur elastsusmoodul, mistõttu kasutatakse neid väga erinevates rakendustes. Selleks, et hinnata Al_2O_3 nanofiibrite rakenduslikkust keraamika-maatriks-komposiitmaterjalides, tuleb uurida üksikute nanofiibrite mehaanilisi omadusi.

Antud töö eesmärk oli uurida Al_2O_3 struktuurilisi ja mehaanilisi omadusi. Selleks kasutati *MemPro Ceramics*-ist ostetud alumiiniumoksiidi fiibreid, mis oli valmistatud elektroformeerimise teel. Nanofiibrite diameetrid ulatusid paarikümnest nanomeetrist paarisaja nanomeetrini. Nanofiibrite omadusi ja struktuuri võrreldi enne ning pärast kuumutamist 1400°C juures.

Struktuurilisel karakteriseerimisel XRD abil leiti, et kuumutamata nanofiibrid on γ -faasis ja kuumutatud nanofiibrid α -faasis, ning üleminek ühest faasist teise toimub temperatuuril alla 1400°C . SEM-i ja TEM-i abil võrreldi kuumutamata ja kuumutatud fiibrite morfoloogiat ja struktuuri. SEM-i kujutistelt oli näha, et kuumutamata ja kuumutatud nanofiibrite diameetrid ei erinenud üksteisest märkimisväärselt. TEM-iga nanofiibrite uurimisel leiti, et kuumutamata nanofiibritel on polükristalliline struktuur ning kuumutatud nanofiibritel monokristalliline struktuur, milles leidub ebakorrapäraseid tühimikke. Tühimikud võivad olla tekkinud sisemiste pingete ja tiheduse muutumise tõttu kuumutamisel.

Mehaaniliseks karakteriseerimiseks teostati SEM-is paindekatsed ja väsimuskatse. Youngi moodul ja paindetugevus leiti kasutades elastse tala teooriat. Üksikute nanofiibrite saamiseks lisati need isopropanooli lahusesse ning hoiti ultraheli vannis. Saadud nanofiibrid asetati TEM-i võrele. Katsed viidi läbi nanofiibritel, mis ulatusid üle TEM-i võre ääre. Youngi mooduli mõõtmiseks kasutati isevalmistatud jõusensoriga nanomanipulaatorit. Youngi moodul määrati 18 kuumutamata ja 12 kuumutatud nanofiibril ning tulemuseks saadi vastavalt 143 ± 38 GPa ning 245 ± 35 GPa. Youngi mooduli suurenemise põhjuseks kuumutamisel võib olla nanofiibrite suurem kristalsus, mida on võimalik näha nii XRD difraktogrammilt kui ka TEM-i kujutistelt.

Paindetugevust mõõdeti 18 kuumutamata ja kuumutatud nanofiibri peal. Kuumutamata ja kuumutatud nanofiibrite paindetugevuseks saadi vastavalt 5.3 ± 1 GPa ning 11.3 ± 2.3 GPa. Nanofiibrite tugevuse analüüsiks rakendati ka Weibulli statistikat. Weibulli statistikast järeldus, et kuumutatud ja kuumutamata nanofiibrite paindetugevuse hajuvuses pole märkimisväärselt erinevust.

Väsimuskatse jaoks uuriti kolme kuumutamata ja kuumutatud nanofiibrit. Kõiki testitud nanofiibreid painutati üle miljoni korra, ilma et toimuks nanofiibrite jäävat deformatsiooni või murdumist.

Al_2O_3 nanofiibrite kuumutamise tulemusel sulasid mõned nanofiibrid omavahel kokku, luues rakenduslikult kasulikke struktuure. Leiti, et ristumiskohtade tugevus on suurem, kui üksikute nanofiibrite oma. Lisaks käituvad sellised struktuurid painutamisel kui vedrud, hajutades pingeid üle struktuuri, aidates nii paremini taluda suuremat koormust ja deformatsiooni.

Käesoleva bakalaureusetööst saab järeldada, et Al_2O_3 nanofiibritel on sobivad mehaanilised omadused, et neid saaks kasutada nanostruktuurse täitainena keraamika-maatriks-komposiitmaterjalides.

Autori osa töös

Antud töö valmimisel osales autor järgmistes töö etappides:

- Valmistas ette katseobjekte.
- Viis läbi katseobjektide uurimist SEM-is.
- Osales ja viis läbi kõigil nanomanipuleerimiskatsetel.
- Osales katseandmete analüüsis ning mehaaniliste omaduste arvutamisel.

Mechanical and structural characterization of gamma- and alpha-alumina nanofibers

Maret Tamme

Summary

Alumina (Al_2O_3) nanofibers have many useful properties, like high temperature resistance, chemical stability, conductivity and elastic modulus which means it has a wide range of applications. Mechanical properties of single alumina nanofibers must be studied to find out the applicability of using Al_2O_3 nanofibers in CMC-s.

The purpose of this work was to study the mechanical and structural properties of Al_2O_3 nanofibers. Electrospun alumina nanofibers bought from *MemPro Ceramics* were used. The diameters of the nanofibers ranged from some tens to a few hundred nanometres. The properties of the nanofibers were measured before and after annealing at 1400°C .

Structural characterization with XRD showed a γ -phase for the untreated nanofibers and an α -phase for the annealed nanofibers. SEM and TEM were used to compare the morphology and structure of the nanofibers before and after annealing. SEM images showed no considerable change between diameters of the untreated and annealed nanofibers. TEM images of the untreated nanofibers revealed a polycrystalline structure and a monocrystalline structure with internal voids for the annealed nanofibers. The internal voids can be explained by the change of density and inner strain in the annealing process.

For mechanical characterization bending and fatigue tests were conducted inside a SEM. Young's modulus and bending strength were found using the elastic beam theory. Nanofiber mats were placed in isopropyl alcohol and sonicated in an ultrasonic bath for the preparation of single nanofibers for testing. The resulting dispersed nanofibers were deposited on a TEM grid. Half-suspended nanofibers over the TEM mesh grid were used for testing. Young's modulus was measured with a nanomanipulator which had a self-made force sensor. 18 untreated and 12 annealed nanofibers were used for the measurements. The Young's modulus for the untreated nanofibers was 143 ± 38 GPa and 245 ± 35 GPa for the annealed nanofibers. The increase of the Young's modulus for the annealed nanofibers can be explained by the higher degree of crystallinity, which can be seen from the XRD pattern and the TEM images.

Bending strength was measured on 18 untreated and annealed nanofibers. The median bending strength for the untreated nanofibers was 5.3 ± 1 GPa and 11.3 ± 2.3 GPa for the annealed nanofibers. Weibull distribution was implemented to compare the uniformity of the bending

strengths of the nanofibers. The results showed that there is no considerable difference in the distribution of the bending strengths for the untreated and annealed nanofibers.

Fatigue test was performed on 3 untreated and annealed nanofibers. All tested fibers went through over 1 million bending cycles and no deformation or fracture was observed in any of the tested fibers. The stress values for the untreated and annealed nanofibers were 2.1, 3.06, 2.35 GPa and 8.2, 6.92, 7.565 respectively.

Annealing of the alumina nanofibers fused some of the nanofibers together, forming useful branched structures from the application's point of view. The strength at the joints was greater than the strength of individual nanofibers. Moreover, the branched structures demonstrated a dampening effect which can help tolerate higher loads and deformation.

In conclusion, the current work shows that Al_2O_3 has suitable properties to use as a nanostructured filler in ceramic matrix composite materials.

Tänuavaldused

Täna oma juhendajat Mikk Vahtrust kõige nõu ja abi eest, mis ta selle töö kirjutamise jooksul andis. Samuti ka kõiki teisi sõpru ja tuttavaid kes mind selle töö valmimise jooksul aitasid ja abistasid.

Uurimistöö teostati järgmiste projektide abil: ERDF-i „TRIBOFILM“ 3.2.1101.12-0028, „IRGLASS“ 3.2.1101.12-0027, „Nano-Com“ 3.2.1101-12-0010; „Struktuuritundlikud interaktsioonimehhanismid funktsionaalsete materjalides nanoskaalas“ (IUT2-25); ETF -i grandid 9007 ja JD162; COST Action MP1303; Euroopa Liidu ERDF „Tippkeskus 2011 – mesosüsteemide teooria ja rakendus“. Lisaks soovib autor tänada Eesti materjalitehnoloogiarenduskeskust.

Kasutatud kirjandus

1. F. K. Ko, Y. Wan, *Introduction to Nanofiber Materials*, (Cambridge University Press, 2014)
2. Subcommittee, N. Nanotechnology definition February 2000
http://www.nsf.gov/crssprgm/nano/reports/omb_nifty50.jsp (kõlastatud oktoober 2014)
3. C. Forest, P. Chaumont, P. Cassagnau, B. Swoboda, P. Sonntag, „CO₂ nano-foaming of nanostructured PMMA“ *Polymer* 58, 76-87 (2015)
4. Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotakic, S. Ramakrishna, „A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites,“ *Composites Science and Technology* 63, 2223–2253 (2003)
5. Q. Huang, *Nanotechnology in the Food, Beverage and Nutraceuical Industries*, (Woodhead Publishing, 2012)
6. X.-F. Wu, Y. A. Dzenis, “Collapse analysis of nanofibres”, *Nanotechnology* 18, 285702 (2007)
7. H. Wu, W. Pan, D. Lin, H. Li, „Electrospinning of ceramic nanofibers: Fabrication, assembly and applications,“ *Journal of Advanced Ceramics* 1(1), 2-23 (2012)
8. S. Ramakrishna, *Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, (World Scientific Publishing Co., 2005)
9. J. Bajáková, J. Chaloupek, D. Lukáš, M. Lacarin, „“Drawing“ - the production of individual nanofibers by experimental method,“ *Nanocon* 21. – 23. 9, (2011)
10. G. Che, B. B. Lakshmi, C. R. Martin, E. R. Fisher, “Chemical Vapor Deposition Based Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers Using a Template Method”, *Chem. Mater.* 10, 260-267 (1998)
11. K. Dewangan, N. N. Sinha, P. G. Chavan, P. K. Sharma, A. C. Pandey, M. A. More, D. S. Joag, N. Munichandraiah, S. Gajbhiye, „Synthesis and characterization of self-assembled nanofiber-bundles of V₂O₅: their electrochemical and field emission properties,“ *Nanoscale* 4, 645-651 (2012)
12. A.-M. Azad, “Fabrication of transparent alumina (Al₂O₃) nanofibers by electrospinning,“ *Materials Science and Engineering A* 435–436, 468–473 (2006)
13. W. Kang, B. Cheng, Q. Li, X- Zhuang, Y. Ren, "A new method for preparing alumina nanofibers by electrospinning technology," *Textile Research Journal* 81(2), 148–155 (2011)

14. S.-C. Shen, W. K. Ng, Z.-Y. Zhong, Y.-C. Dong, L. Chia, R. B. H. Tan, „Solid-based hydrothermal synthesis and characterization of alumina nanofibers with controllable aspect ratios“, *J. Am. Ceram. Soc.* 96(6), 1311-1316 (2009)
15. J.-H. Kim, S.-J. Yoo, D.-H. Kwak, H.-J. Jung, T.-Y. Kim, K.-H. Park, J.-W. Lee, "Characterization and application of electrospun alumina nanofibers," *Nanoscale Research Letters* 9(44), (2014)
16. P. Milanović, M. Dimitrijević, R. J. Heinemann, J. Rogan, D. B. Stojanović, A. Kojović, R. Aleksić, „Preparation of low cost alumina nanofibers via electrospinning of aluminium chloride hydroxide/poly (vinyl alcohol) solution,“ *Ceramics International* 39, 2131–2134 (2013)
17. Z. Zhao, X. Shen, H. Yao, J. Wang, J. Chen, Z. Li, „Alumina nanofibers obtained via electrospinning of pseudo-boehmite sol/PVP solution,“ *Journal of Sol-Gel Sci Technol* 70, 72–80 (2014)
18. S.A. Meguid, Y. Sun, „On the tensile and shear strength of nano-reinforced composite interfaces,“ *Materials and Design* 25, 289–296 (2004)
19. M. R. Noordin, K. Y. Liew, „Synthesis of Alumina Nanofibers and Composites,“ *kogumikus Nanofibers*, Ashok Kumar, (InTech, 2010) lk. 405-418
20. R. L. Price, K. M. Haberstroh, Dr. T. J. Webster, „Enhanced functions of osteoblasts on nanostructured surfaces of carbon and alumina,“ *Medical and Biological Engineering and Computing* 41(3), 372-375 (2003)
21. P.-C Yu, R.-J. Yang, Y.-Y. Tsai, W. Sigmund, F.-S. Yen, „Growth mechanism of single-crystal α -Al₂O₃ nanofibers fabricated by electrospinning techniques,“ *Journal of the European Ceramic Society* 31, 723–731 (2011)
22. S.-C. Shen, W. Kiong Ng, Z.-Y. Zhong, Y.-C. Dong, L. Chia, R. B. H. Tan, „Solid-Based Hydrothermal Synthesis and Characterization of Alumina Nanofibers with Controllable Aspect Ratios,“ *J. Am. Ceram. Soc.* 92(6), 1311–1316 (2009)
23. A. Jagminas, J. Kuzmarskytė, L. Malferrari, M. Cuffiani, „A new route of alumina template modification into dense-packed fibrilous material,“ *Materials Letters* 61, 2896–2899 (2007)
24. M.-G. Ma, J.-F. Zhu, „A facile solvothermal route to synthesis of γ -alumina with bundle-like and flower-like morphologies,“ *Mater. Lett.* 64, 881-883 (2009)

25. S. Costil, S. Lukat, P. Bertrand, C. Langlade, C. Coddet, „Surface treatment effects on ceramic matrix composites: Case of a thermal sprayed alumina coating on SiC composites,“ *Surface & Coatings Technology* 205, 1047–1054 (2010)
26. B. Clauß, „Fibers for Ceramic Matrix Composites“ in *Ceramic Matrix Composites: Fiber Reinforced Ceramics and their Applications*, (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008)
27. J. Cho, A. R. Boccaccini, M. S. P. Shaffer, “Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes,” *J Mater Sci* 44, 1934–1951 (2009)
28. T. Sadowski, L. Marsavina, “Multiscale modelling of two-phase Ceramic Matrix Composites,” *Computational Materials Science* 50, 1336–1346 (2011)
29. B. B. He, *Two-dimensional X-Ray Diffraction*, (Wiley, 2009)
30. E.P.S. Tan, C.T. Lim, “Mechanical characterization of nanofibers – A review,” *Composites Science and Technology* 66, 1102–1111 (2006)
31. Y. Zhu, C. Ke, H. D. Espinosa, "Experimental techniques for the mechanical characterization of one-dimensional nanostructures," *Exp. Mech.* 47, 7–24 (2007)
32. E. Zussman, X. Chen, W. Ding, L. Calabri, D.A. Dikin, J.P. Quintana, R.S. Ruoff, „Mechanical and structural characterization of electrospun PAN-derived carbon nanofibers,“ *Carbon* 43, 2175–2185 (2005)
33. E. P. S. Tan, C.N. Goh, C.H. Sow, C.T. Lim, „Tensile test of a single nanofiber using an atomic force microscope tip,“ *Applied Physics Letters* 86(7) (2005)
34. B. Wu, A. Heidelberg, J. J. Boland, „Mechanical properties of ultrahigh-strength gold nanowires,“ *Nature Materials* 4, 525 - 529 (2005)
35. S.-H. Lee, C. Tekmen, W. M. Sigmund, „Three-point bending of electrospun TiO₂ nanofibers,“ *Materials Science and Engineering A* 398, 77–81 (2005)
36. E. C. C. M. Silva, L. Tong, S. Yip, K. J. Van Vliet, „Size Effects on the Stiffness of Silica Nanowires,“ *Small* 2, 239–243 (2006)
37. S. Vlassov, B. Polyakov, L. M. Dorogin, M. Antsov, M. Mets, M. Umalas, R. Saar, R. Löhmus, I. Kink, „Elasticity and yield strength of pentagonal silver nanowires: In situ bending tests,“ *Materials Chemistry and Physics* 143(3), 1026 -1031 (2014)
38. J. J. Mack, L. M. Viculis, A. Ali, R. Luoh, G. Yang, H. T. Hahn, F. K. Ko, R. B. Kaner, „Graphite Nanoplatelet Reinforcement of Electrospun Polyacrylonitrile Nanofibers,“ *Advanced Materials* 17(1), 77–80 (2005)

39. X. Li, H. Gao, C. J. Murphy, K. K. Casewell, „Nanoindentation of silver nanowires,“ *Nano Lett* 3(11), 1495–1498 (2003)
40. S.J. Young, L.W. Ji, S.J. Chang, T.H. Fang, T.J. Hsueh, „Nanoindentation of vertical ZnO nanowires,“ *Physica E* 39, 240–243 (2007)
41. S. Timoshenko, J. N. Goodier, *Theory of Elasticity* (McGraw-Hill Book Company, New York, 1951).
42. L. M. Dorogin, S. Vlassov, B. Polyakov, M. Antsov, R. Löhmus, I. Kink, A. E. Romanov, „Real-time manipulation of ZnO nanowires on a flat surface employed for tribological measurements: Experimental methods and modeling,“ *Phys. Status Solidi* 250(2), 305–317 (2013)
43. Crystallography Open Database <http://www.crystallography.net/cod/2015530.html> (külastatud mai 2015)
44. Crystallography Open Database <http://www.crystallography.net/cod/1000032.html> (külastatud mai 2015)
45. G.W. Lee, „Phase Transition Characteristics of Flame-Synthesized Gamma-Al₂O₃ Nanoparticles with Heat Treatment,“ *International Journal of Chemical, Nuclear, Metallurgical and Materials Engineering* 7(9), (2013)
46. Y. A. Kim, T. Hayashi, M. Endo, Y. Kaburagi, T. Tsukada, J. Shan, K. Osato, S. Tsuruoka, „Synthesis and structural characterization of thin-walled carbon nanotubes with a partially faceted cross section by a floating reactant method,“ *Carbon* 43, 2243-2250 (2005)
47. P. Zhang, D. Chen, X. Jiao, „Fabrication of flexible α -alumina fibers composed of nanosheets,“ *Eur. J. Inorg. Chem.* 26, 4167-4173 (2012)
48. P. Figiel, M. Rozmus, B. Smuk, „Properties of alumina ceramics obtained by conventional and non-conventional methods for sintering ceramics“, *JAMME* 48 (1), 29-34 (2011)

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Maret Tamme,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose, Gamma- ja alfa-alumiiniumoksiidi nanofiibrite mehaaniline ja struktuurne karakteriseerimine, mille juhendaja on Mikk Vahtrus
 - 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **26.05.15**