

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ОБОЛОЧКИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ  
НИТЕЙ ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ\***

**STUDY OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE SHELL OF ELEMENTARY  
THREADS FROM ALUMINUM OXIDE**

А.В. Медведев

A.V. Medvedev

АО «НПО Стеклопластик», Москва

JSC "NPO Stekloplastik", Moscow

E-mail: [24091955@mail.ru](mailto:24091955@mail.ru)

В статье обобщены данные фактографических исследований и исследований морфологии поверхности элементарных нитей из оксида алюминия отечественного производства. Исследования показали наличие на поверхности элементарных нитей регулярной ячеистой структуры характерной для рентгеноаморфных оксидов. ИК-спектр исследованных образцов аналогичен ИК-спектру некоторых форм аморфного оксида алюминия.

Ключевые слова: фактографические исследования, морфология поверхности, элементарные нити, оксид алюминия, аморфный оксид алюминия.

The article summarizes the data of factographic studies and surface morphology studies of elementary threads from aluminum oxide of domestic production. The study showed the presence on the surface of elementary filaments of a regular cellular structure characteristic of X-ray amorphous oxides. The IR spectrum of the samples studied is similar to the IR spectrum of some forms of amorphous alumina.

Keywords: fractographic studies, surface morphology, elementary filaments, aluminum oxide, amorphous aluminum oxide.

Оболочка является важным структурным элементом элементарных нитей, определяющим механические, физические и химические свойства. **Фактографические исследования** (исследования изломов) отечественных нитей из оксида алюминия проведенные по изображениям полученным методами растровой электронной микроскопии показали различия в характере разрушения оболочки и сердцевины элементарных нитей [1].

Фактографический анализ изображений показал, что для оболочки элементарной нити толщиной от 0,3 до 0,6 мкм характерно пластичное, а для сердцевины хрупкое разрушение. На микрофотографии, представленной на рисунке 1(а) и (б) хорошо видна оболочка элементарной нити из оксида алюминия (обозначена стрелками). На рисунке 1 (б) разрушение элементарной нити произошло с выкрашиванием сердцевины (место 1), но часть оболочки только надорвана и не потеряла связь оболочкой нити (место 2).

Исследование поверхности элементарных нитей из оксида алюминия методами сканирующей зондовой микроскопии показало наличие на поверхности регулярной организации сферических и конусообразных дисперсных частиц с поперечными размерами до 100 нм [3].

---

\* Работа выполнена под научным руководством д-ра техн. наук, проф. К. Э. Разумеева.

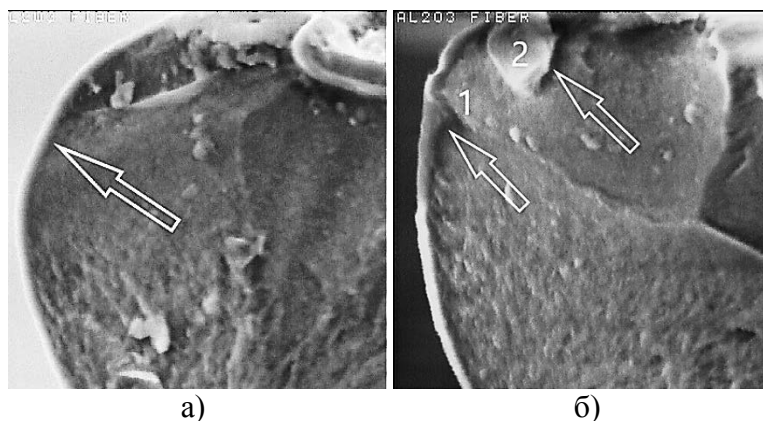


Рис. 1. Оболочка элементарной нити из оксида алюминия

Подобная классическая глобулярная структура характерна для неорганических рентгеноаморфных веществ, в частности типичному представителю неорганических минералоидов – рентгеноаморфному веществу опалу [3].

На рисунке 2 (а) представлена глобулярная структура опалов (обозначена стрелками), на рисунке 2 (б) представлена глобулярная структура поверхности элементарной нити из оксида алюминия. СЗМ – изображения получены на сканирующем мульти-микроскопе СММ – 2000 и обработаны с использованием программы СММ – 2000 – 15 – winXP.

Исследования микро- наноразмерного строения неорганических рентгеноаморфных веществ проведенное методами сканирующей зондовой микроскопии показали, что распределение дисперсных частиц, составляющих глобулярную структуру на поверхности приморских опалов по размерам имеют нормальный (гауссов) вид. В образце австралийского опала средний диаметр глобул составляет 260 нм, среднеквадратичное отклонение 20 нм. Величина частиц приморского опала 205 нм, распределение по размерам существенно шире, чем у австралийского опала, со среднеквадратичным отклонением 25 нм [3].

На рисунке 3 представлена гистограмма плотности распределения дисперсных частиц, составляющих глобулярную структуру на поверхности элементарных нитей из оксида алюминия отечественного производства ФГУП ВИАМ [рисунок 3 (а)] и Nextel 720<sup>TM</sup> производства 3M Company [рисунок 3 (б)] [2]. Глобулярная структура поверхности элементарных нитей имеет средний размер частиц 90 нм, со среднеквадратичным отклонением 22 нм.

Регулярная ячеистая структура характерна для аморфного оксида алюминия (АОА). На рисунке 4 представлена поверхность АОА барьерного типа. Как видно из рисунка, поверхность исходного образца представляет собой достаточно регулярную ячеистую структуру оксидов [4].

Авторами работы [4] показано, что в исходном состоянии и после отжига при температурах до  $T = 973^{\circ} \text{K}$  ( $699,85^{\circ} \text{C}$ ), все исследованные оксиды являлись рентгеноаморфными. На основании этого было выдвинуто предположение о том, что в результате отжига в диапазоне температур  $773\text{-}973^{\circ} \text{K}$  происходит некоторое структурное преобразование оксида (при сохранении его рентгеноаморфности), связанное с упорядочением катионной подрешетки.

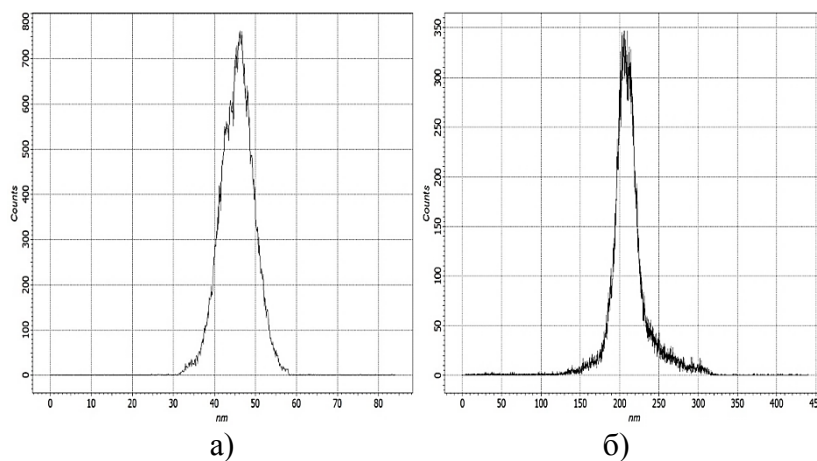


Рис. 2. Гистограмма плотности распределения дисперсных частиц поверхности элементарных нитей из оксида алюминия

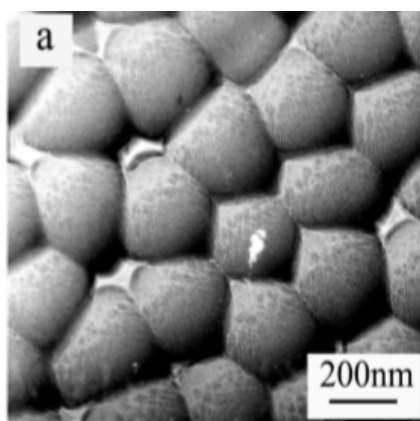


Рис 3. Регулярная ячеистая структура АОА

Термообработку отечественных нитей из оксида алюминия проводят при температуре  $550 \pm 10^\circ\text{C}$ . Завершающей контрольной операцией производства является контроль рентгенофазового состава на рентгеновском дифрактомере. рентгенофазовый состав должен быть рентгеноаморфным [5].

Аморфную структуру оксида алюминия образуют полиэдры (тетраэдры и октаэдры), соединенные в вершинах кислородными мостиками и составляющие беспорядочную пространственную сетку из четырех и шестичленных колец и цепочек. Связи внутри полиэдров возникают в результате перекрытия и гибридизации *s*- и *p*- орбиталей. Направленность этих связей и их высокая энергетика делают структурные группы достаточно жесткими. Плотность АОА в зависимости от модификации изменяется в пределах  $3,5 - 4,0 \text{ г/см}^3$  [6].

Физические свойства АОА недостаточно изучены, но по всей видимости отличаются от свойств кристаллических и поликристаллических форм оксида алюминия. Согласно исследованиям [7] аморфная структура имеет сложную субкристаллическую структуру, состоящую из микрокристаллических включений оксида алюминия с размерами от нескольких микрон до десятков ангстрем.

Авторами работы [8] получена новая форма аморфного оксида алюминия в виде полых трубок длиной до 4 – 6 см и диаметром от 20 до 300 мкм, за счет нагревания в токе газа (водород, гелий, воздух) при нормальном давлении частично гидролизованного  $\text{AlCl}_3$ . Дифрактограмма образца, а также данные локальной дифракции электронов свидетельствуют о том, что материал трубок аморфен. На рис. 5 представлен ИК-спектр в координатах «Т пропускания в % – ,  $\text{см}^{-1}$ » аморфного оксида алюминия в виде микротрубок.

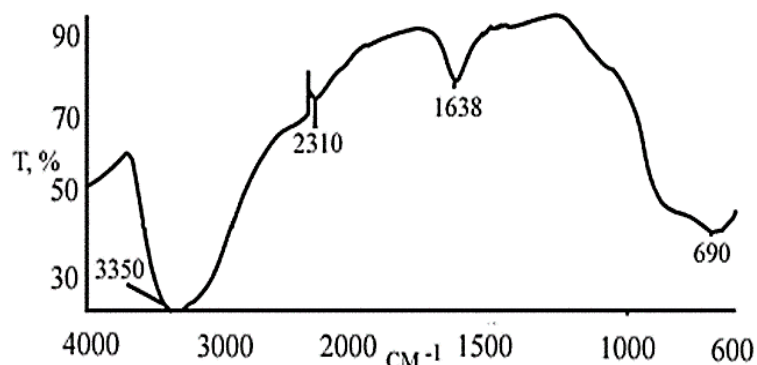


Рис. 4. ИК-спектр в координатах «Т пропускания в % – , см<sup>-1</sup>» аморфного оксида алюминия в виде микротрубок

Исследование ИК-спектра элементарных нитей полученных на ИК спектрометре SPECORD M-80 VEB Carl Zeiss Jena с показала, что наблюдается поглощение между 4000 и 3240 см<sup>-1</sup>, локальный минимум находится на 3420 см<sup>-1</sup>. Пиковый профиль пропускания соответствует 2688 см<sup>-1</sup>. Второй локальный минимум соответствует 2340 см<sup>-1</sup>, третий локальный минимум соответствует 1624 см<sup>-1</sup> и поглощение становится полным после 652 см<sup>-1</sup>, за исключением небольшой области при 408-350 см<sup>-1</sup>.

Исследования оптических характеристик свободных пористых пленок анодного оксида алюминия от условий и режимов формирования показали, что для спектров пропускания в области  $\lambda=200-2400$  нм у пленок с наименьшим диаметром пор наилучший коэффициент пропускания Т, наибольшая крутизна края полосы пропускания, отмечается смещение в область ультрафиолета (10 – 380 см<sup>-1</sup>) [9]. Диаметр пор исследуемых образцов пленок анодного оксида алюминия составлял 25 – 105 нм [9], что сопоставимо с диаметром пор оболочки элементарных нитей 60 – 80 нм. На рисунке 6 представлен ИК-спектр отечественных нитей из оксида алюминия и ИК-спектр аморфного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в виде анодных пленок, в координатах «Т пропускания в % – , см<sup>-1</sup>» [9].

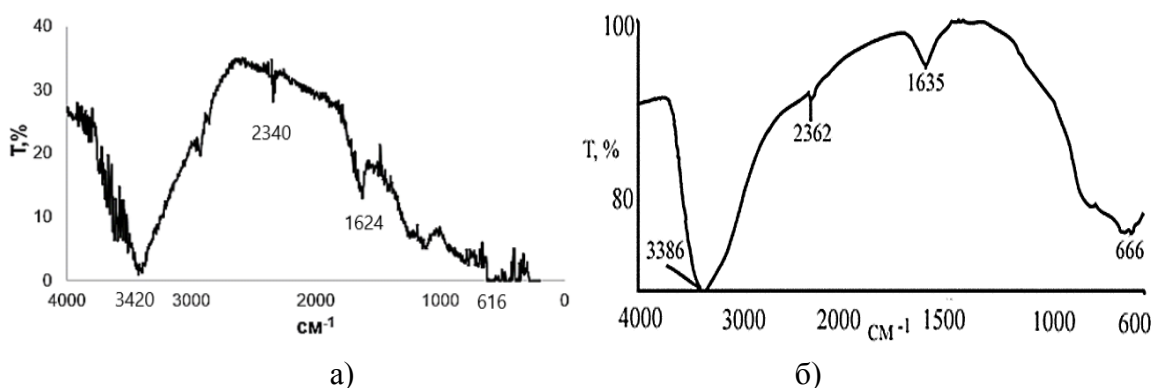


Рис. 5. ИК-спектр в координатах «Т пропускания в % – , см<sup>-1</sup>» нитей из оксида алюминия отечественного производства и аморфного оксида алюминия в виде анодных пленок

В табл. 1 представлены частоты поглощения, характерные для аморфного оксида алюминия.

Таблица 1

Частоты поглощения образцов аморфного оксида алюминия.

Образец	Частоты поглощения см <sup>-1</sup>			
Нить из оксида алюминия	616	1624	2340	3420
АОА в виде оксидных пленок	666	1635	2362	3386
АОА в виде микротрубок	690	1638	2310	3350

Инфракрасный спектр для любого химического соединения имеет совершенно определенный характер. При сравнении двух соединений идентичность их ИК-спектров поглощения почти всегда указывает на идентичность соединений. Сопоставление ИК-спектра отечественных нитей из оксида алюминия представленном на рис. 6 с ИК-спектрами АОА, приведенными на рисунке 5 и рисунке 7 и результатов рентгенофазового состава показывают, что материал оболочки элементарных нитей – наноструктурированный аморфный оксид алюминия.

Аморфную структуру характеризуют следующие главные (структурные) характеристики: макроскопическая изотропность, наличие ближнего порядка и отсутствие дальнего порядка в расположении атомов. Диэлектрические и оптические свойства АОА достаточно хорошо исследованы [7, 8] и имеют ряд отличий от кристаллического оксида алюминия.

Выводы.

1. Оболочка элементарных нитей из оксида алюминия обладает совокупностью физико-механических свойств, отличающихся от поликристаллической формы оксида алюминия.

2. Различие физико-механических свойств связано с тем, что оболочка элементарных нитей из состоит из аморфного наноструктурированного оксида алюминия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Медведев А.В., Разумеев К.Э. Микроструктура поверхности излома элементарных нитей из оксида алюминия// Стекло и керамика. –2014, № 2. С. 1-4.
2. Медведев А.В. Исследование структуры поверхности отечественных и зарубежных нитей из оксида алюминия//Вестник СПГУТД серия 1 . Естественные и технические науки. 2017, №4. С. 92-97.
3. Голубев Е. А. Микро- и наноструктуры твердого минерального рентгеноаморфного вещества: дис. д-ра геол.-мин. наук. — Сыктывкар: Ин-т геологии КНЦ УрО РАН, 2010. 350 с.
4. Яковлева Н.М., Яковлев А.Н., Чупахина Е.А. Термически индуцированные фазовые превращения в нанопористых оксидах алюминия//Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. т. 8, №1. С. 69-74.
5. Балинова Ю.А. Непрерывные поликристаллические волокна оксида алюминия для композиционных материалов. Диссертация на соискание звания кандидата технических наук. – М.: ФГУП ВИАМ, 2012. 152 с.
6. Марголин, В. И. Физические основы микроэлектроники: учебник для студ. высш. учеб. Заведений / В. И. Марголин, В. А. Жабрев, В. А. Тупик. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. 400 с.
7. Литвинович Б.Г. Оптические свойства свободных анодных пленок оксида алюминия в зависимости от условий режимов формования//Доклады БГУИР. 2008. №2. С. 87-91.
8. Бердоносков С.С., Баронов С.Б., Кузьмичева Ю.В., Бердоносков Д.Г., Мелихов И.В. Новая изящно текстурированная форма аморфного оксида алюминия//Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2002. Т. 43. №1. С.64- 67.
9. Борисова Т. М. Поляризационные процессы в слоях аморфного оксида алюминия, полученного методом молекулярного наслаивания : диссертация ... кандидата физико-математических наук : 01.04.07 / Борисова Татьяна Михайловна. - Санкт-Петербург, 2014. – 131 с.