

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ОИВТ РАН)

УДК 661:54-481/-483

УТВЕРЖДАЮ

№ госрегистрации ЦИТиС 114112640018



Заместитель директора ОИВТ РАН

Инв. № 43/2014

В.А. Зейгарник

«31»

декабря

2014 г.

ОТЧЕТ

О ВЫПОЛНЕНИИ ПРИКЛАДНЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

по теме:

«Обоснование и выбор направления исследований. Разработка экспериментального образца установки получения  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты»

Этап 1 (первый этап)  
(промежуточный)

Шифр заявки: «2014-14-579-0148-007»

Соглашение о предоставлении субсидии № 14.607.21.0082

Разработка технологии получения  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты на основе гидротермального окисления алюминия

Руководитель работы,  
Заместитель директора по научной  
работе, доктор наук

31.12.2014

А.З. Жук

подпись, дата

Москва, 2014

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель,  
д.ф.-м.н.

  
подпись, дата

Жук А.З. (Введение, Раздел 1)

Исполнители  
Заведующий  
лабораторией,  
к.т.н.

  
подпись, дата

Власкин М.С. (Раздел 6, заключение,  
Приложение В, Приложение Г)

Заместитель  
директора по  
инновациям  
Научный сотрудник

  
подпись, дата

Хорошавцев Р.А. (Раздел 2)

Научный сотрудник

  
подпись, дата

Григоренко А.В. (Раздел 3)

Стажер -  
исследователь  
Инженер

  
подпись, дата

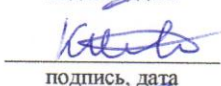
Лисицын А.В. (Разделы 6, 8)

Старший научный  
сотрудник, к.х.н.  
Младший научный  
сотрудник  
Ведущий инженер

  
подпись, дата

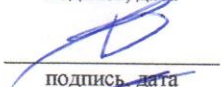
Мешков Е.А. (Разделы 7, 8)

Младший научный  
сотрудник  
Ведущий инженер

  
подпись, дата

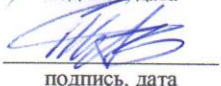
Колокольников В.Н. (Раздел 4)

Ведущий инженер

  
подпись, дата

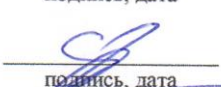
Давыдова Е.С. (Раздел 2)

Ведущий конструктор

  
подпись, дата

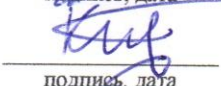
Тарасенко А.Б. (Раздел 1)

Стажер -  
исследователь

  
подпись, дата

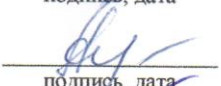
Долженко А.В. (Раздел 8)

Стажер -  
исследователь

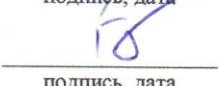
  
подпись, дата

Кисленко С.А. (Разделы 4,5,6)

Стажер -  
исследователь  
Нормоконтролер

  
подпись, дата

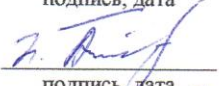
Алексеева Н.Г. (Раздел 6)

  
подпись, дата


Бузоверов Е.А. (Раздел 3)

  
подпись, дата

Рытов А.В. (Раздел 8, Приложение Б)

  
подпись, дата

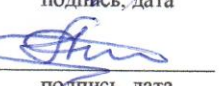
Амбарян Г.Н. (Разделы 1,3)

  
подпись, дата

Буряковская О.А. (Приложение А)

  
подпись, дата

Дудолодов А.О (Раздел 7)

  
подпись, дата

Рытов А.В.

## РЕФЕРАТ

Отчет 204 с., 35 рис., 6 табл., 36 источников, 6 прил.

Ключевые слова:

ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ, ОКСИД АЛЮМИНИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ, НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ ОКСИД АЛЮМИНИЯ, МИКРОПОРИСТЫЙ ОКСИД АЛЮМИНИЯ, ЛЕЙКОСАПФИР, ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС, ВОДОРОД, БЕМИТ

Целью работы являются:

1. Разработка научно-технических основ технологии получения  $\alpha$ -оксида алюминия с чистотой не менее 99,994 % масс. с использованием метода гидротермального окисления алюминия (окисления алюминия в воде или водяном паре при температуре выше 100 °C), отличающейся экологической безопасностью и высокой энергоэффективностью.
2. Нарботка экспериментальных образцов  $\alpha$ -оксида алюминия на основе разработанных технологических решений с целью передачи его на испытания потенциальным потребителям, в том числе для производства монокристаллов лейкосапфира.

В ходе первого этапа работ по данному проекту был выполнен аналитический обзор специальной литературы, затрагивающей исследуемую тему, проведены патентные исследования по ГОСТ 15.011-96 (для выполнения данных работ были проведены поиск, отбор и анализ данных из таких источников, как интернет-ресурсы патентных баз данных, информационные интернет-ресурсы, а также специальная литература); кроме того, проводились теоретические исследования для разработки методов описания процессов диффузии примесей, расчета свободных энергий в примесях, а также исследования получения экспериментальных образцов  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты; также с помощью действующей установки

гидротермального окисления были наработаны образцы бемита, разработан и изготовлен блок термической обработки бемита, улучшена система распыления порошка алюминия в установке; были проведены экспериментальные исследования по повышению качества порошка, используемого при получении  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты, в частности в установку подавались порошки с различной дисперсностью, механически активированные различными примесями.

Результаты работ, проведенных в рамках первого этапа, перечислены ниже:

1.1 Выполнен аналитический обзор современной научно-технической, нормативной, методической литературы, затрагивающей научно-техническую проблему, исследуемую в рамках ПНИ.

1.2 Проведены патентные исследования по ГОСТ 15.011-96.

1.3 Разработаны и исследованы варианты возможных решений задач ПНИ и выбран оптимальный вариант.

1.4 Разработан метод расчета диффузии примесей в решетке  $\alpha$ -оксида алюминия (натрий, железо, хром, кремний, титан)

1.5 Разработан метод расчета свободных энергий примесей в объеме и в приповерхностном слое.

1.6 Проведены теоретические исследования получения экспериментальных образцов  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты.

1.7. Нарботаны экспериментальные образцы бемита.

1.8 Разработан и изготовлен блок термической обработки бемита.

1.9 Разработана модернизированная система пульверизации алюминия.

1.10 Проведены экспериментальные исследования повышения качества порошка, используемого при получении  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты.

1.11 Получен порошок алюминия для проведения экспериментов и наработки экспериментальных образцов  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты на основе гидротермального окисления алюминия.

Основные технологические и эксплуатационные показатели: высокая энергоэффективность процесса гидротермального окисления алюминия, возможность непрерывной наработки бемита, экологическая безопасность процесса.

Область применения: технология получения  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты используется для производства лейкосапфиров, имеющих широкий круг применения.

Экономическая эффективность и значимость работы: в настоящее время стоимость производства  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты довольно высока, с учетом нынешних курсов валют проблема замещения импортной продукции становится все более и более актуальной; разрабатываемая технология производства  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты позволит снизить затраты на сырье для выращивания лейкосапфиров.

Прогнозные предположения о дальнейшем развитии объекта исследования: стремительное развитие высокотехнологичных отраслей ведет к повышению спроса на лейкосапфиры, которые широко используются при производстве лазеров, оптических систем, современных интегральных схем, светодиодов, защитных стекол, огнеупорных изделий, катализаторов, сорбентов и т.д., следовательно, спрос на сырье для производства лейкосапфиров ( $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты) будет возрастать, а исследования в области повышения эффективности методов наработки данного сырья приобретать все большую актуальность.

## СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	10
ВВЕДЕНИЕ	11
1. Аналитический обзор современной научно-технической, нормативной, методической литературы, затрагивающей научно-техническую проблему, исследуемую в рамках проекта	16
1.1. Алкоголятная технология получения корунда высокой чистоты	16
1.1.1. Гидролиз изопропилата алюминия водяным паром	18
1.1.2. Жидкофазный гидролиз изопропилата алюминия	19
1.1.3. Получение оксида алюминия термическим разложением алкоголятов алюминия	20
1.2. Термическое разложение особо чистого нитрата алюминия	22
1.3. Электрохимическая технология получения оксида алюминия высокой чистоты	24
1.4. Способ получения корунда путем механохимической активации и криохимической обработки различных соединений алюминия с последующим термолизом	31
1.5. Технология гидротермального окисления алюминия с последующей термической обработкой	33
2. Проведение патентных исследований	37
3. Разработка и исследование вариантов возможных решений задач ПНИ и выбор оптимального варианта	40
4. Разработка метода расчета диффузии примесей в решетке $\alpha$ -оксида алюминия (натрий, железо, хром, кремний, титан)	44
4.1. Модельный расчет коэффициентов диффузии на основе данных атомистического моделирования	44
4.2. Прямое моделирование диффузии примесей методом ускоренной молекулярной динамики (hyperdynamics)	47

5. Разработка метода расчета свободных энергий примесей в объеме и в приповерхностном слое	50
5.1. Метод расчета свободной энергии с применением фононной теории	50
5.2. Расчет свободной энергии методом термодинамического интегрирования	52
6. Проведение теоретических исследований получения экспериментальных образцов $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты	54
6.1. Детали атомистического моделирования	54
6.2. Моделирование диффузии примесей из объема кристалла $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ к поверхности	56
6.3. Моделирование поверхностной сегрегации примесей при высокотемпературном прокаливании корунда	60
На рисунке 21 показана зависимость энергии поверхностной сегрегации от радиуса примеси, вычисленная по формуле (5.4), для ионов различной валентности на поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ .	60
7. Нарботка экспериментальных образцов бемита	63
8. Разработка и изготовление блока термической обработки бемита	69
8.1. Сооружение	69
8.2. Муфельная печь	71
8.3 Вакуумная печь	73
8.3.1. Термокамера вакуумной печи	74
8.3.2. Нагреватель	75
8.3.3. Каркас	76
8.3.4. Вакуумная система	76
8.3.5. Гидросистема	76
8.3.6. Система автоматизации	78
8.3.7. Система электропитания печи	81
8.4. Грузоподъемное оборудование	82
9. Разработка модернизированной системы пульверизации алюминия	84
9.1. Обоснование работ по разработке модернизированной системы пульверизации алюминия	84

9.2. Технические и технологические решения	86
9.2.1. Существующее положение	86
9.2.2. Описание технологических решений	86
10. Проведение экспериментальных исследований повышения качества порошка, используемого при получении $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты	88
11. Получение порошка алюминия для проведения экспериментов и наработки экспериментальных образцов $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты на основе гидротермального окисления алюминия	92
11.1. Гранулометрический анализ	92
11.1.1. Методика	92
11.1.2. Результаты	93
11.2. Микроскопический анализ	95
11.2.1. Методика	95
11.2.2. Результаты	95
11.3. Анализ химического состава	97
11.3.1. Методика	97
11.3.2. Результаты	97
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	99
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	102
Приложения:	
Приложение А Отчет о патентных исследованиях	106
Приложение Б Акт о наработке экспериментальных образцов бемита	183
Приложение В Эскизная конструкторская документации на блок термической обработки бемита	185
Приложение Г Акт об изготовлении блока термической обработки бемита	197
Приложение Д Акт модернизации системы пульверизации алюминия, в том числе перечень выполненных работ	199
Приложение Е Акт об изготовлении порошка улучшенного качества, используемого при получении $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты	201



Приложение Ж Акт о получении порошка алюминия для проведения экспериментов и наработки экспериментальных образцов  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты 203

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ПНИ	Прикладные научные исследования
УФ	Ультрафиолетовый
ИК	Инфракрасный
ИПА	Изопропилат алюминия
ИПС	Изопропиловый спирт
ДТА	Дериватографический анализ
КЭУ	Когенерационная энергетическая установка
АСКУ	Автоматизированная система контроля и управления
МД	Молекулярно-динамический
ПВХ	Поливинилхлорид
ЭВМ	Электронно-вычислительная машина
АЦП	Аналогово-цифровой преобразователь
ГПО	Грузоподъемное оборудование
МГД	Магнитогидродинамический
ИСП-МС	Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой

## ВВЕДЕНИЕ

Отсутствие эффективных и экологически чистых технологий получения  $\alpha$ -оксида алюминия (корунда) высокой чистоты в определенной мере сдерживает развитие таких направлений технологического развития нашей страны, как оптическая и полупроводниковая промышленности, квантовая электроника, энергетика, приборостроение и др. Корунд высокой чистоты используется, например, для получения высококачественной оптической керамики, монокристаллического алюмо-иттриевого граната и лейкосапфира. Последний в свою очередь имеет широкую область применения, например, производство светодиодов, подложек микросхем, лазерных диодов, имплантов и искусственных суставов, микроскальпелей, защитных стекол, ювелирных изделий и др. Корунд высокой чистоты используется при изготовлении огнеупорных изделий, применяемых в производстве особочистых материалов. Пористые и высокочистые материалы на основе оксидов алюминия находят применение в таких областях, как производство катализаторов и сорбентов. Материалы, созданные на основе высокочистого корунда, отличаются термостойкостью, абразивной устойчивостью, обладают высокими показателями светопропускания в УФ- и ИК-области спектра, что делает их незаменимыми для использования в твердотельных лазерах и оптических приборах.

Особый интерес в последнее время направлен на производство из корунда высокой чистоты искусственных сапфиров служащих сырьем для производства светодиодных источников света. В условиях жесткого ограничения по потреблению энергии не только в промышленности, но и повседневной жизни, во многом обусловленного продолжающимся экономическим кризисом, все большее распространение получают светодиодные источники света. Высокая надежность, большой срок службы и малое энергопотребление делают их лидером среди перспективных источников света. Для возрастающего производства светодиодов требуется все большие объемы выпуска высокочистого корунда с заданными физическими свойствами.

Свойства высокочистого корунда определяют качественные характеристики выращенных из него монокристаллов лейкосапфира. Развитие производства лейкосапфиров направлено сегодня на создание высокопроизводительных аппаратов, позволяющих получать крупногабаритные монокристаллы. Выращивание крупных кристаллов лейкосапфира производится тигельными методами горизонтально или вертикально направленной кристаллизации (методами Багдасарова, Мусатова – Киропулоса, Чохральского). Общая особенность всех методов - высокие требования к чистоте (содержание основного вещества, оксида алюминия, выше 99,996%) и насыпной плотности (выше 2,0 г/см<sup>3</sup>) шихты. В качестве исходного материала используется, например, крошка, полученная при дроблении монокристаллов сапфира, выращенных по методу Вернейля (“бой Вернейля”) с добавлением некоторого количества особо чистого оксида алюминия. Альтернативный сырьевой материал - поликристаллический сапфир, получаемый методом гарниссажной плавки оксида алюминия. Себестоимость выращивания 1 кг кристаллов сапфира составляет около \$250, из него можно получить 100 пластин весом 5 г и стоимостью \$12 каждая. Емкость мирового рынка синтезированных кристаллов превышает \$11 млрд. Высокая цена и ограниченный объем поставок сырья сдерживают развитие производства синтетических монокристаллов сапфира. Таким образом, обеспечение отечественных производств, синтезирующих монокристаллы сапфира, высококачественным сырьем в достаточном количестве является весьма актуальной задачей.

В настоящее время производство корунда высокой чистоты в России практически отсутствует. Отечественные предприятия, выпускающие лейкосапфиры, покрывают свои потребности в сырье импортом из других стран. Около 40 % мирового объема выпускаемого корунда высокой чистоты приходится на одну японскую компанию – Sumitomo, еще 52 % обеспечивают восемь компаний из Китая. Большая часть получаемого российской промышленностью оксида алюминия относится к металлургическим сортам и используется для получения алюминия.

В ходе данной ПНИ предлагается разработка научно-технических основ технологии получения высокочистого  $\alpha$ -оксида алюминия через стадию гидротермального окисления алюминия. В отличие от вышеперечисленных способов в процессе гидротермального окисления алюминия в качестве реагентов используются только алюминий технической чистоты (99.8% и меньше) и вода без дополнительных растворяющих добавок или реактивов. Это позволяет повысить производительность, снизить стоимость и повысить экологическую безопасность производства высокочистого оксида. Для получения ультра чистого  $\alpha$ -оксида алюминия (с суммарным содержанием примесей до 30 ppm и менее) продукты гидротермального окисления алюминия предлагается прокалывать в вакууме или атмосфере инертного газа при повышенных температурах. Таким образом, сочетание стадий гидротермального окисления алюминия и термической обработки позволит повысить экологическую чистоту, энергоэффективность и возможность получения экстремально чистого продукта при производстве  $\alpha$ -оксида алюминия.

Данное ПНИ выполняется в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» совместно с Обществом с ограниченной ответственностью «СУАЛ-ПМ» по договору № 01-14а о дальнейшем использовании результатов прикладных научных исследований от «1» октября 2014 г.

Целями настоящей работы являются:

- 1 Разработка научно-технических основ технологии получения  $\alpha$ -оксида алюминия с чистотой не менее 99,994 % масс. с использованием метода гидротермального окисления алюминия (окисления алюминия в воде или водяном паре при температуре выше 100 °C), отличающейся экологической безопасностью и высокой энергоэффективностью.

- 2 Нарботка экспериментальных образцов  $\alpha$ -оксида алюминия на основе разработанных технологических решений с целью передачи его на испытания

потенциальным потребителям, в том числе для производства монокристаллов лейкосапфира.

В ходе выполнения первого этапа работ, направленного на обоснование и выбор направления исследований, разработку экспериментального образца установки получения  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты, были выполнены следующие работы:

1. Выполнен аналитический обзор современной научно-технической, нормативной, методической литературы, затрагивающей научно-техническую проблему, исследуемую в рамках ПНИ.

2. Проведены патентные исследования по ГОСТ 15.011-96.

3. Разработаны и исследованы варианты возможных решений задач ПНИ и выбран оптимальный вариант.

4. Разработан метод расчета диффузии примесей в решетке  $\alpha$ -оксида алюминия (натрий, железо, хром, кремний, титан)

5. Разработан метод расчета свободных энергий примесей в объеме и в приповерхностном слое.

6. Проведены теоретические исследования получения экспериментальных образцов  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты.

7. Нарботаны экспериментальные образцы бемита.

8. Разработан и изготовлен блок термической обработки бемита.

9. Разработана модернизированная система пульверизации алюминия.

10. Проведены экспериментальные исследования повышения качества порошка, используемого при получении  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты.

11. Получен порошок алюминия для проведения экспериментов и наработки экспериментальных образцов  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты на основе гидротермального окисления алюминия.

Проведенное патентное исследование в достаточном объеме отразило текущую ситуацию с правом интеллектуальной собственности на исследования и разработки, связанные с методами производства оксидов алюминия высокой чистоты. Анализ процедур, используемых для производства оксидов алюминия

высокой чистоты, позволил выявить основные перспективные направления изобретательской и исследовательской деятельности.

Результаты, полученные на данном этапе исследований, указывает на то, что на сегодняшний день поиск наиболее экономичного и эффективного способа получения корунда высокой чистоты представляет собой актуальную задачу.

Планируется, что разработанная в ходе ПНИ технология позволит удовлетворить потребности отечественной промышленности в оксиде алюминия высокой чистоты и открыть конкурентоспособный экспорт данного продукта. Потенциальными потребителями результатов исследования должны стать предприятия оптической и полупроводниковой промышленности, квантовой электроники, металлургии, машиностроения, энергетики и приборостроения.

## **1. Аналитический обзор современной научно-технической, нормативной, методической литературы, затрагивающей научно-техническую проблему, исследуемую в рамках проекта**

Развитие высокотехнологичных отраслей приводит к значительному росту спроса на монокристаллы на основе оксида алюминия высокой чистоты, которые являются материалом для изготовления оптических систем, светодиодов высокой яркости, лазеров, солнечных батарей, подложек микросхем и огнеупорных изделий.

Основной проблемой при получении искусственных монокристаллов является стоимость сырья для их производства (оксид алюминия высокой чистотой 99,99-99,999%), а также сложность существующих технологий, предусматривающих многочисленные стадии его химической очистки. В настоящее время производство корунда высокой чистоты в России практически отсутствует. Отечественные предприятия, выпускающие лейкосапфиры, покрывают свои потребности в сырье импортом из других стран. Около 40 % мирового объема выпускаемого корунда высокой чистоты приходится на одну японскую компанию – Sumitomo, еще 52 % обеспечивают восемь компаний из Китая [1]. Большая часть получаемого российской промышленностью оксида алюминия относится к металлургическим сортам и используется для получения алюминия.

Проведён аналитический обзор литературы, в котором исследованы существующие способы получения оксида алюминия высокой чистоты и выращивания кристаллов лейкосапфира на его основе.

### **1.1. Алкоголятная технология получения корунда высокой чистоты**

Основным на данный момент способом получения высокочистого сырья для производство лейкосапфира является алкоголятный. Производство оксида алюминия по алкоголятной технологии, при которой исходный алюминий растворяется в изопропиловом спирте и превращается при этом в металлоорганическое соединение - изопропиллат алюминия (1,2). Изопропиллат алюминия проходит несколько стадий очистки с целью снижения количества



примесей. Очищенный изопропилат алюминия гидролизуется деионизированной водой. При этом образуется бемит с выделением изопропилового спирта. Изопропиловый спирт передается на участок растворения алюминия, а высушенный бемит на участок прокалки. При прокалке бемита образуется оксид алюминия ( $\gamma$ -фаза или  $\alpha$ -фаза в зависимости от температуры прокалки). В процессе производства сверхчистого оксида алюминия не образуется токсичных отходов. Условная схема получения оксида алюминия приведена на рисунке 1. [2]

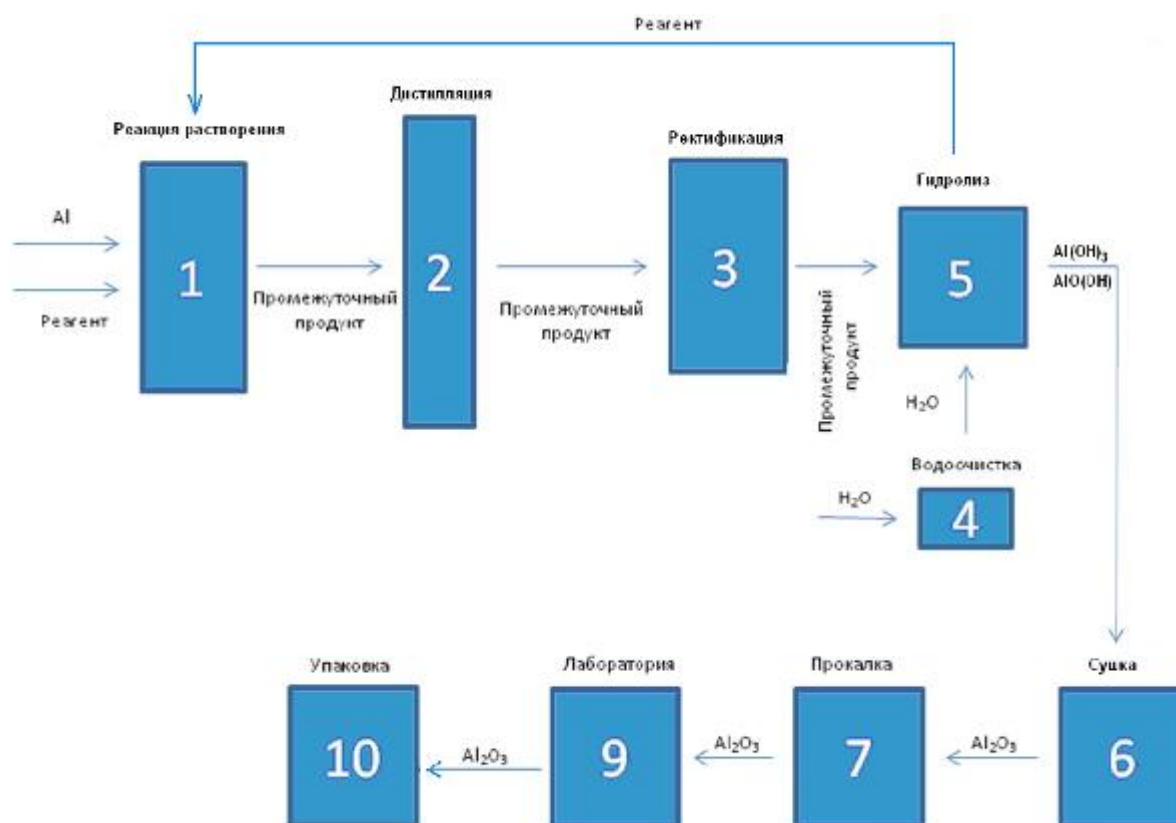


Рисунок 1 – Условная схема получения оксида алюминия.

Схема производства, представленная на рисунке 1, реализована в 2010 году в г. Саров (Нижегородская область), ООО «НаноКорунд». Содержание примесей в полученном порошке определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 6300 MFC Duo производства Thermo scientific (США – Великобритания). Результаты данного исследования приведены в таблице 1.

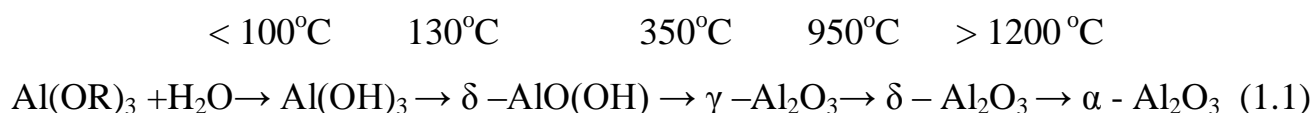
Таблица 1 - Результаты исследования продукта полученного алкоголятным методом

Элемент	ppm масс	Элемент	ppm масс	Элемент	ppm масс
Li	0,01	P	0,33	Fe	0,18
B	0,36	K	0,02	Co	0,06
O	ОСНОВА	Ca	0,08	Ni	0,02
Na	0,06	Ti	0,07	Cu	0,11
Mg	0,12	V	0,22	Zn	0,07
Al	ОСНОВА	Cr	0,05	Ga	0,28
Si	0,76	Mn	0,03	Cd	Н/Д

## Обзор исследований по способам получения высокочистых порошков корунда из алюминиоорганических соединений

### 1.1.1. Гидролиз изопропилата алюминия водяным паром

Процесс фазообразования при гидролизе может быть представлен следующей схемой:



Перегретый водяной пар, полученный из дистиллированной воды, подавали в зону реакции с температурой порядка  $10^5$ - $10^6$  °С. По завершении процесса полученный продукт, представляющий собой смесь гидроокиси алюминия и бемита  $\text{AlO(OH)}$ , направляли на термообработку для получения порошка оксида алюминия.

### 1.1.2. Жидкофазный гидролиз изопропилата алюминия

Эксперименты по жидкофазному гидролизу ИПА были проведены на установке, состоящей из стеклянного аппарата, снабженного механической мешалкой и системой обогрева.

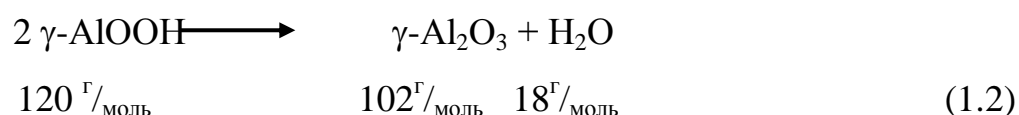
Процесс проводили следующими двумя способами:

1. ИПА загружали в реактор и разогревали его до температуры 100-1100 °С. Затем при интенсивном перемешивании смеси добавляли к нему раствор ИПС в  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист.}}$  с концентрацией 50% (масс.). Выделившуюся твердую фазу сушили при 130 °С и прокаливали в кварцевых кюветах при 600 °С.

2. В раствор ИПС в  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист.}}$  с концентрацией 50% (масс.) при интенсивном перемешивании смеси добавляли расплавленный ИПА. Выделившуюся твердую фазу сушили при 130 °С и прокаливали при 600 °С.

Результаты дифференциального термического анализа (ДТА) полученных продуктов гидролиза двумя методами показали, что в обоих случаях образуется один и тот же продукт.

Рентгенографический анализ продуктов показал, что в результате парового и жидкофазного гидролиза на первой стадии образуется в основном бемит. Эндотермический эффект с минимумом при  $T=500$  °С соответствует фазовому превращению бемита в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Потеря массы при этом переходе (14,8%) почти строго соответствует уравнению реакции:



Потеря массы прекращается при температуре, близкой к 600 °С, при которой в образце присутствует практически чистый  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что подтверждается рентгенографическим анализом.

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что преобладающими кристаллическими фазами в твердых образцах являются  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (прокаленный при

600 °C) и бемит (продукт после гидролиза при 130 °C) соответственно. Бемит, образующийся в вышеуказанных условиях, является рентгеноаморфной структурой с размерами частиц меньше 900 ангстрем.

### **1.1.3. Получение оксида алюминия термическим разложением алкоголятов алюминия**

Термодинамические расчеты двухфазовой системы  $Al - O - C - H$  проводили для инертной (без ввода инертного газа в систему) и водородной сред. Из-за отсутствия данных по термодинамическим свойствам  $Al(OR)_3$  ( $R=i-C_3H_7-s-C_4H_9$ ) исходный состав определяли набором основных элементов (Al, C, O, H) в соотношениях, соответствующих их содержанию в смеси (газ-носитель и алкоксид алюминия). При анализе особое внимание было обращено на распределение оксида алюминия и углерода между продуктами пиролиза, так как  $Al_2O_3$  является целевым продуктом, а углерод — примесью, определяющей качество оксида алюминия.

Картина равновесного распределения алюминийсодержащих продуктов незначительно меняется с увеличением радикала алкоголята алюминия.

Сравнительное распределение основных углеродсодержащих продуктов в диапазоне температур 673—1500 К показывает, что в инертной среде разложение  $Al(OR)_3$  идет преимущественно с образованием твердого углерода (около 60% от  $C_{общ}$  при  $T=673$  К), и с повышением температуры содержание  $C_{тв}$  увеличивается.

Исследование процессов термического разложения проводили на установке, представленной на рисунке 2. [3]

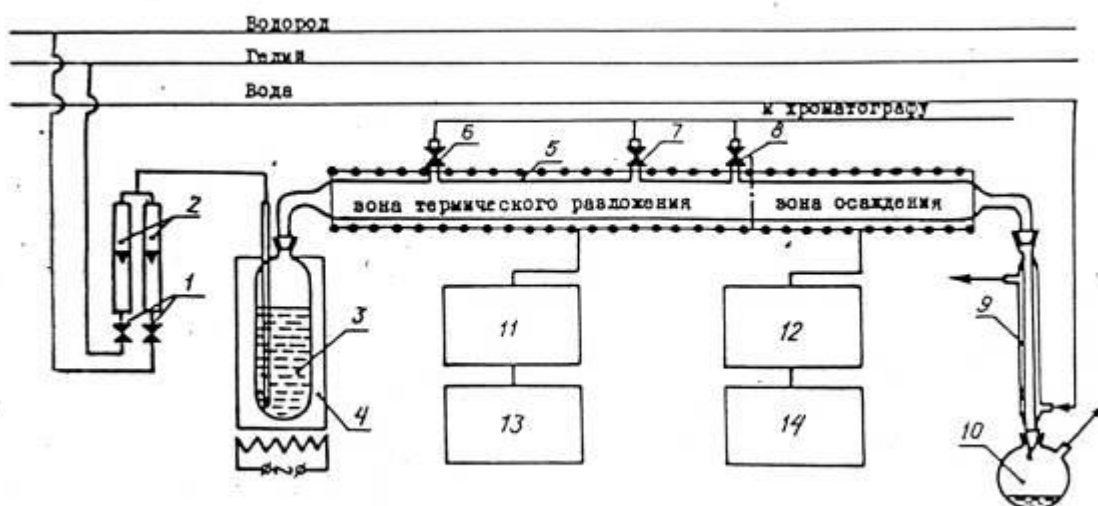


Рисунок 2 – Схема установки для изучения термического разложения алколюатов алюминия: 1, 6, 7, 8 – вентили; 2 – ротаметры; 3 – емкость с барботером; 4 – нагреватель; 5 – двухзонный реактор; 9 – холодильник; 10 – сборник; 11, 12 – приборы для измерения температуры; 13, 14 – блок для регулирования температуры.

В водородной среде при распаде алколюатов алюминия содержание  $C_{\text{тв}}$  уменьшается в области температур 673—973 К, а углерод в основном присутствует в виде соединений метана, моно- и диоксида углерода. С повышением температуры увеличивается количество образовавшегося  $C_{\text{тв}}$ .

Из приведенных результатов следует, что при увеличении числа атомов углерода в радикале увеличивается содержание  $C_{\text{тв}}$ , но можно избежать этого, увеличив содержание водорода в системе. В интервале температур 673—973 К при мольном соотношении  $\text{H}_2: \text{Al}(\text{OR})_3 = 10n$  ( $n$  — число атомов углерода в радикале) содержание элементарного углерода стремится к нулю, а при температуре выше 973 К содержание  $C_{\text{тв}}$  резко увеличивается. Результаты расчета равновесного распределения углерода при терморазложении алколюатов алюминия приведены на рисунке 3.

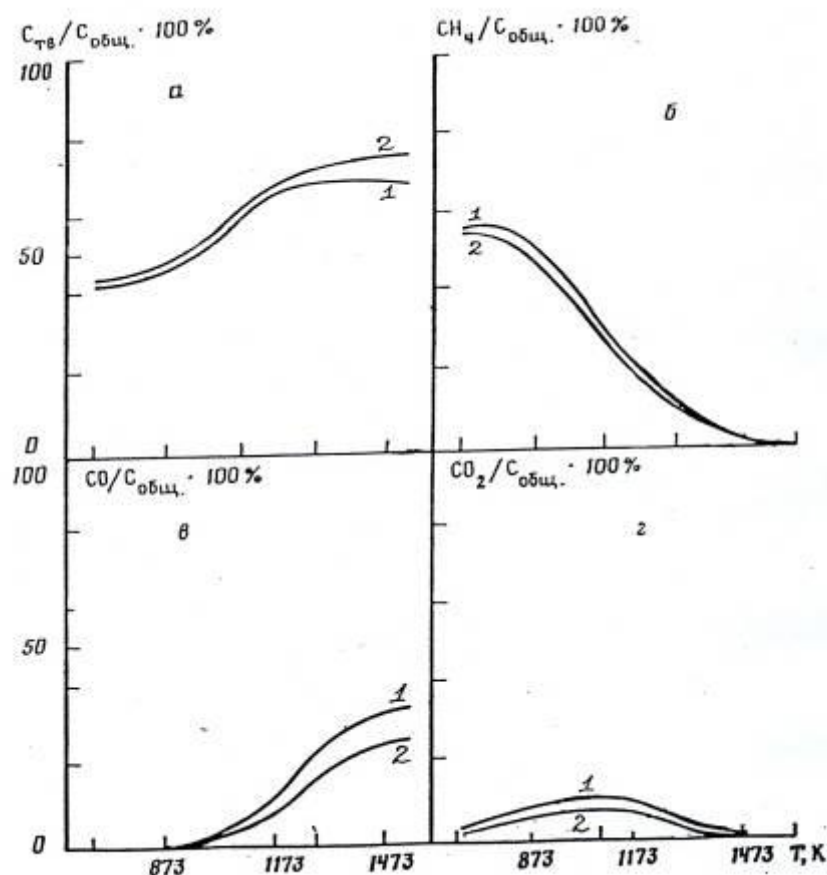


Рисунок 3 – Результаты расчета равновесного распределения углерода при терморазложении алколюатов алюминия при мольном соотношении  $H_2 : Al(OR)_3 = 10$ , R: 1- $iC_3H_7$ , 2 –  $sC_4H_9$

## 1.2. Термическое разложение особо чистого нитрата алюминия

Для определения возможности получения оксида алюминия из нитрата алюминия были проведены опыты по его разложению в широком интервале температур.

Термическому разложению были подвергнуты образцы нитрата алюминия длительного хранения (5 лет) – (образец - I) и свежеприготовленного (образец - II) в идентичных условиях.

На дериватограмме (образца I) - нитрата алюминия пятилетнего срока хранения наблюдается картина, аналогичная результатам свежеприготовленного образца II, в соответствии с рисунком 4. Это может являться основанием для

утверждения о том, что при длительном хранении в герметичных условиях не происходит изменение состава вещества.

Обобщая результаты ДТА двух образцов нитрата алюминия можно предположить, что разложение нитрата алюминия происходит в несколько этапов. В температурном интервале 64-240 °С глубокие эндотермические эффекты соответствуют удалению механически связанной и кристаллизационной воды, при температуре 70-90 °С инициируется переход  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,

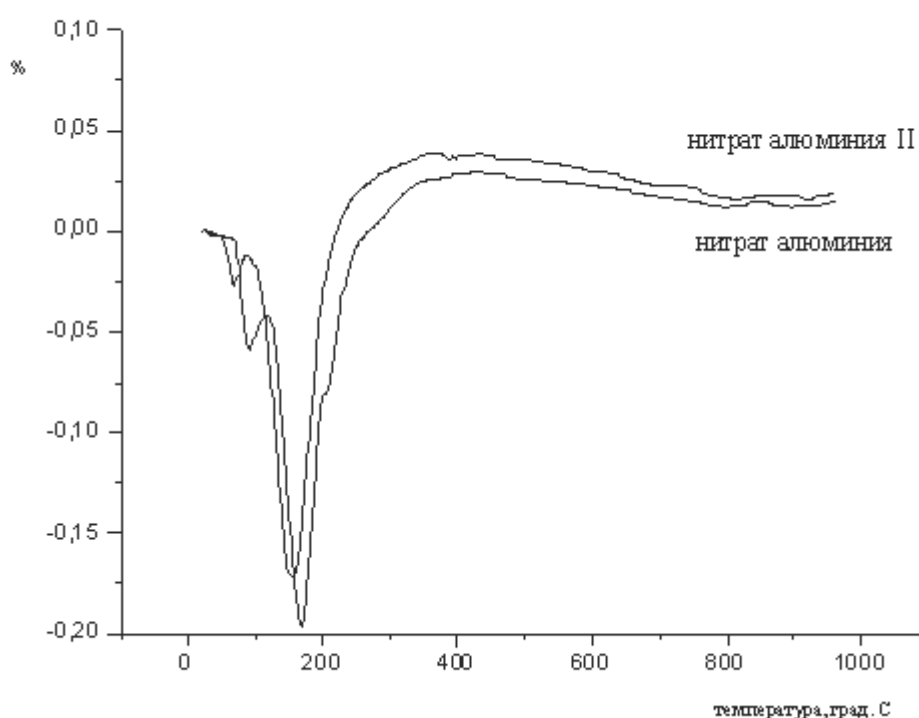


Рисунок 4 – Дериватограмма сравнения термического разложения (образец I) и (образец II) девятиводного нитрата алюминия.

далее при температуре 150-170 °С начинается разложение нитрата алюминия с выделением  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . При 500-550 °С происходит кристаллизация  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . [4-7]

### 1.3. Электрохимическая технология получения оксида алюминия высокой чистоты

Технология производства корунда электрохимическим синтезом включает два электролизера, сборную емкость, насос и контур циркуляции электролита. Принципиальная схема электролизной установки показана на рисунке 5. [8]

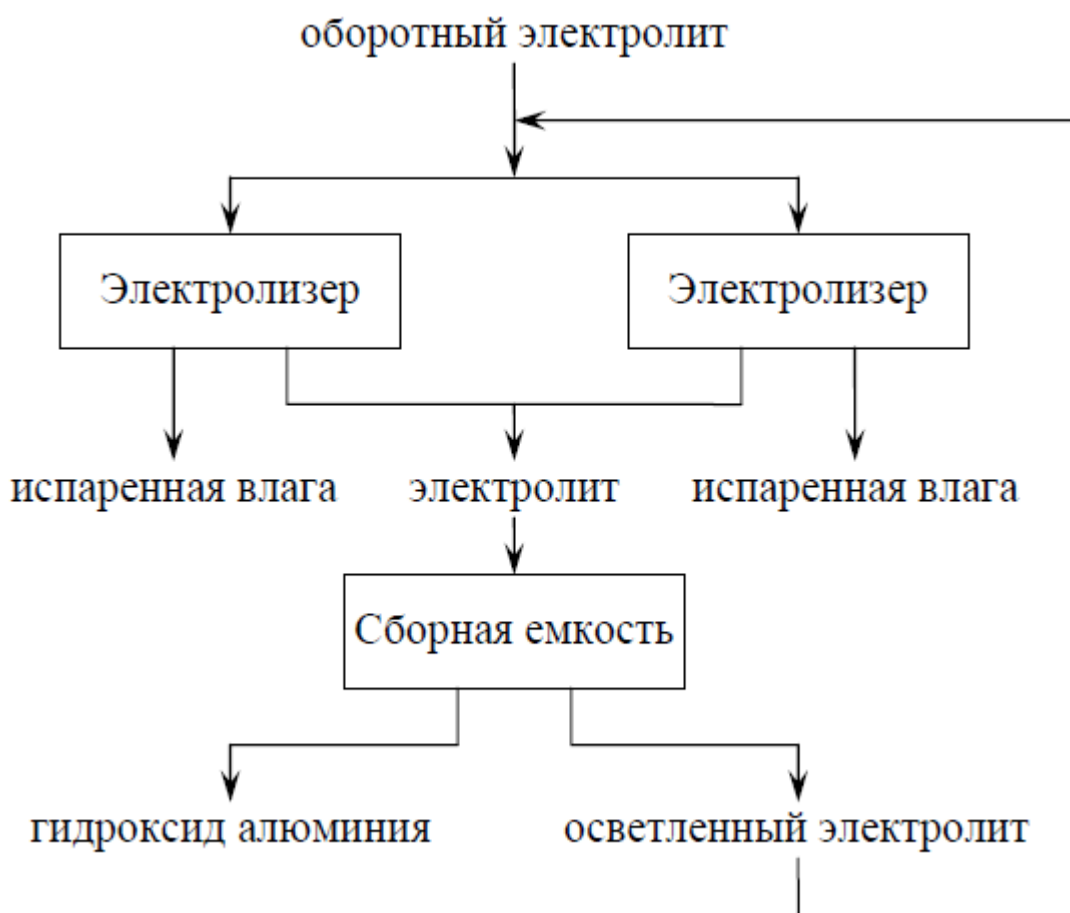


Рисунок 5 – Принципиальная схема электролизной установки.

Принцип действия установки заключается в осуществлении циркуляции электролита во внешнем относительно электролизеров контуре и отделении осадка гидроксида алюминия в сборной емкости.

Продуктом электролиза является гидроксид алюминия, но его осаждение затруднено в начальный период из-за низкой плотности и малой крупности частиц. Для увеличения производительности и предотвращения засорения электролизных



ванн мелкодисперсным гидроксидом необходимо интенсивное перемешивание электролита и непрерывный отбор гидроксида. Наличие сборной емкости позволяет преодолеть указанные трудности и обеспечить образование и уплотнение осадка гидроксида алюминия в непрерывном режиме, а также сформировать технологический запас.

Использование оборотного электролита, поступающего с фильтрации и промывки гидроксида, позволяет восполнять потери воды и минимизировать потери соли. Для обеспечения удобства технического обслуживания и ремонта, поддержания непрерывности процесса и снижения затрат установка включает два электролизера на одну сборную емкость.

Электролизер предназначен для получения гидроксида алюминия электрохимическим окислением металлического алюминия. Электролиз осуществляется при температуре до 90 °С в водном солевом или щелочном растворе.

Важнейшим фактором, лимитирующим повышение удельной производительности ванн, является циркуляция электролита. При плотностях тока порядка 0,04–0,05 А/см<sup>2</sup> и выше обычная организация циркуляции уже не может обеспечить нужное качество осадка. Поэтому приходится идти на изменение конструкции ванны и создание принудительной интенсивной подачи раствора вдоль поверхности электродов. Одним из вариантов такого оформления процесса является конструкция ванны с встроенной системой подачи электролита под напором в межэлектродное пространство и выводом его через сливное отверстие ванны. При высокой скорости движения раствора осадок выносится из ванны и отделяется от электролита в сборной расширительной емкости.

Электролизер состоит из ванны, изготовленной из полиэтилена и заключенной в стальной каркас, крепежных элементов, позволяющих устанавливать электроды в виде чашек в ванну и регулировать межэлектродное расстояние и положение электродов по высоте, и системы силовых линий и токоподводов, обеспечивающей подвод тока от источника питания к электродам.

Электролизер подключается к реверсивному источнику постоянного тока, позволяющему регулировать силу тока на ванне и устанавливать интервал смены полярности выходного тока.

Для осуществления интенсивного принудительного перемешивания электролита в ванну устанавливается гидравлический контур с отверстиями, в который под давлением подается обратный раствор.

Сборная расширительная емкость служит для отделения осадка гидроксида алюминия от потока суспензии, поступающей от двух электролизеров, в соответствии с рисунком 5, и возврата осветленного электролита в электролизеры.

Принцип разделения отбираемой из электролизера смеси на твердую и жидкую составляющие заключается в гравитационном осаждении частиц гидроксида алюминия в восходящем потоке электролита. Поскольку осадок состоит из частиц разной крупности, и они имеют разную скорость осаждения, то за счет регулирования скорости восходящего потока электролита можно обеспечить осаждение крупных частиц, а более мелкие частицы будут возвращаться в электролизеры, где будет происходить их рост и агломерация. В результате, в сборной емкости будут отделяться только те частицы, размер которых будет больше критического.

Известно, что процесс анодного окисления алюминия в водных растворах происходит с образованием не только трехвалентных ионов  $Al^{3+}$ , но также и одновалентных ионов  $Al^{+}$ , что приводит к снижению средней валентности ионов алюминия. Вид анодной поляризационной кривой растворения алюминия для одно- и трехвалентных ионов, представленной на рисунке 6, свидетельствует об изменении характера процессов, протекающих на аноде в зависимости от плотности тока.

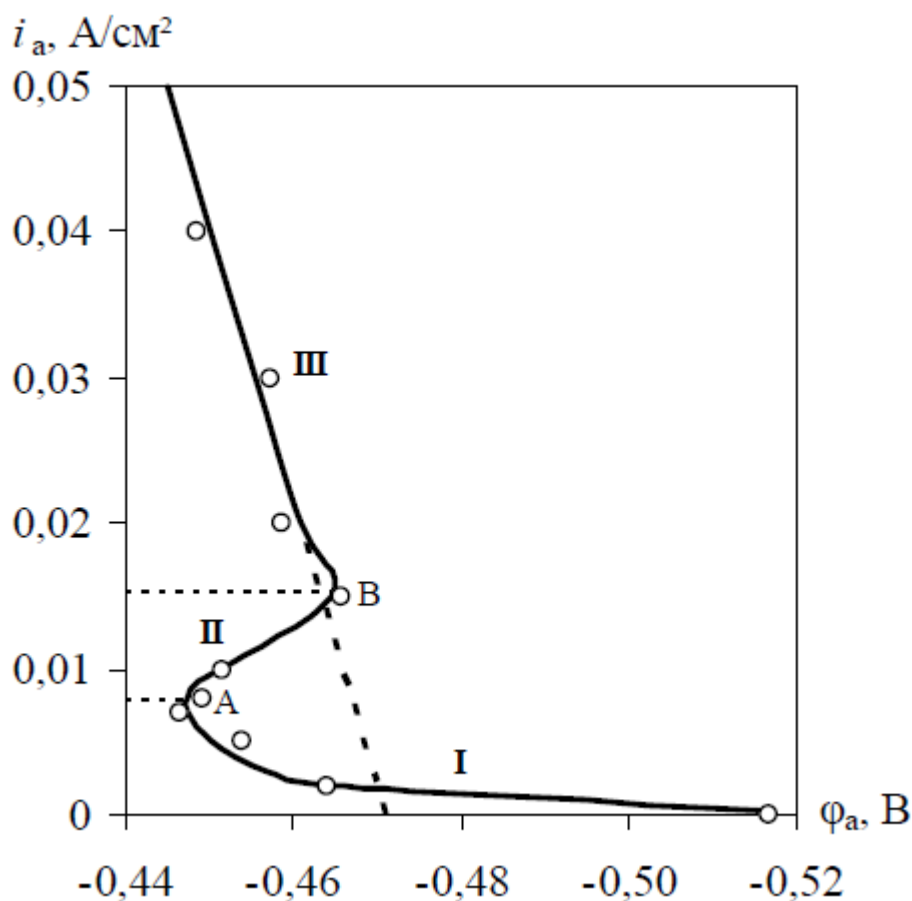


Рисунок 6 – Анодная поляризационная кривая.

При плотности тока  $i_a$  до  $0,008 \text{ A/cm}^2$  (участок I кривой, в соответствии с рисунком 6) потенциал анода  $\phi_a$  возрастает. Поскольку плотность тока и, соответственно, скорость процесса на участке I малы, то гидроксид алюминия образуется в виде коллоидного раствора (золя) и визуальнo обнаруживается в виде слабого помутнения раствора, а на поверхности анода наблюдается образование газовых пузырьков. Электрохимическое растворение алюминия происходит с образованием ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Al}^+$ , недостающая степень окисления компенсируется за счет восстановления водорода из воды. Образование водорода свидетельствует о разложении воды по реакции:  $\text{Al}^+ + 2\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + \text{H}_2\uparrow$ . Рассчитанное по данной реакции удельное количество выделяющегося водорода к количеству образовавшегося гидроксида составляет примерно  $125 \text{ см}^3/\text{г}$ . Водород блокирует часть поверхности металла, что приводит к пассивации анода и увеличению его поляризации за счет торможения процесса растворения алюминия. При этом из-за

уменьшения рабочей площади электрода действительная анодная плотность тока становится выше расчетной.

При плотности тока  $i_a$  от  $0,008 \text{ A/cm}^2$  до  $0,015 \text{ A/cm}^2$  (участок II кривой, в соответствии с рисунком 6) обнаруживается коагуляция коллоидного раствора и адсорбция водорода на образующемся в растворе продукте, что приводит к удалению водорода с поверхности анода. Развитие этих процессов приводит к тому, что в точке В анод полностью депассивирован, а действительная анодная плотность тока соответствует расчетной.

При плотности тока  $i_a$  выше  $0,015 \text{ A/cm}^2$  (участок III кривой, в соответствии с рисунком 6) совместное образование ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Al}^+$  продолжается. Активное образование гидроксида алюминия в растворе приводит к тому, что водород не закрывает поверхность анода, и при плотности тока выше  $0,020 \text{ A/cm}^2$  визуальное обнаруживается на поверхности анода. Начиная с этого момента и далее, в растворе можно заметить дисперсный металлический алюминий сероватого цвета, который образуется за счет диспропорционирования ионов  $\text{Al}^+$  при затруднении подвода воды к  $\text{Al}^+$  через слой гидроксида. В дальнейшем дисперсный алюминий постепенно окисляется в электролите и при последующей термической обработке осадка гидроксида алюминия.

Таким образом, на основании построенной экспериментальной поляризационной кривой, в соответствии с рисунком 6, определено значение потенциала анода  $-0,47 \text{ В}$  (показано пунктиром) при pH раствора в прианодном пространстве 7.

На катоде происходит электрохимическое восстановление ионов водорода и, в результате, накопление гидроксид-ионов в прикатодном пространстве. Катодная поляризационная кривая представлена на рисунке 7. сплошной линией и указывает на электрохимический характер поляризации.

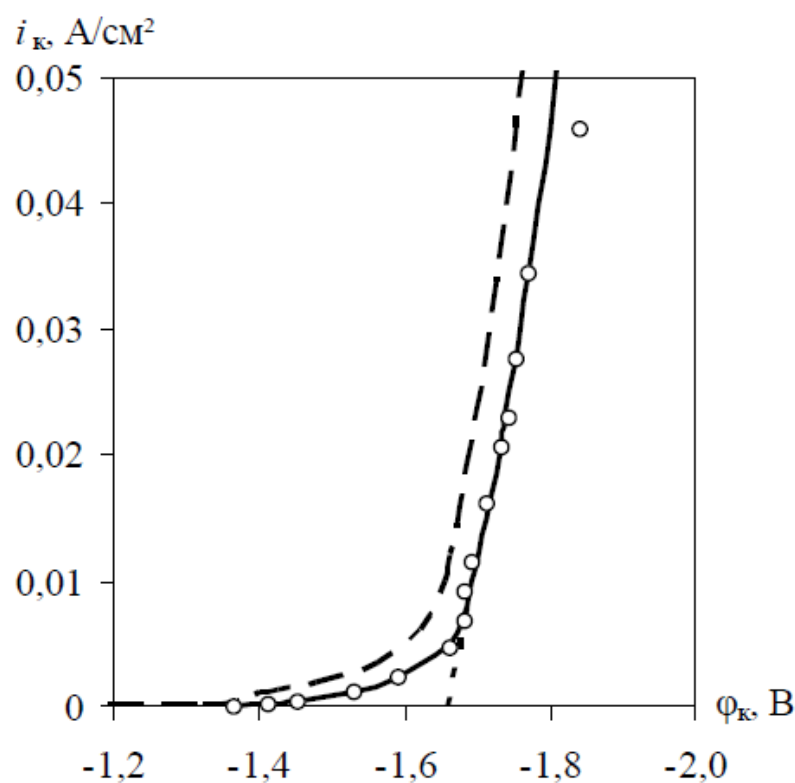


Рис. 7 – Катодная поляризационная кривая.

По построенной экспериментальной поляризационной кривой определен потенциал катода, который составляет  $-1,66$  В (показано пунктиром). Следует учесть, что, во-первых, рН электролита в прикатодном пространстве во время эксперимента равен 14. При таком рН потенциал выделения водорода сильно отличается от стандартного ( $\phi^\circ = 0$  В) и составляет  $-0,826$  В. Во-вторых, перенапряжение водорода на алюминии зависит от плотности тока и еще больше сдвигает потенциал катода в отрицательную сторону. С учетом влияния этих двух факторов построена расчетная поляризационная кривая выделения водорода на алюминии при рН = 14. Эта кривая показана на рисунке 7. прерывистой линией. Отличие экспериментальной кривой от расчетной объясняется присутствием в электролите катионов  $\text{Na}^+$ . При этом поляризация катода увеличивается, и кривая сдвигается в отрицательную сторону.

В результате электрохимических процессов образования гидроксида алюминия на аноде и выделения водорода на катоде происходит снижение концентрации гидроксид-ионов в прианодном пространстве и накопление в

прикатодном. Следовательно, при электролизе непрерывно происходит перенос ионов  $\text{OH}^-$  от катода к аноду. В этом процессе участвуют катионы  $\text{Na}^+$ .

Поскольку pH у поверхности катода равен 14, а у поверхности анода равен 7, то существует значительное превышение содержания гидроксид-ионов в прикатодном пространстве. Для обеспечения электронейтральности раствора происходит также перераспределение ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ : содержание катионов  $\text{Na}^+$  в прикатодном пространстве становится равным содержанию анионов  $\text{OH}^-$ , а анионы  $\text{Cl}^-$  компенсируют заряд катионов  $\text{Al}^{3+}$  в прианодном пространстве. Таким образом, создается перенос заряда ионами, а также направленное движение веществ из приэлектродных пространств вглубь электролита ( $\text{NaOH}$  из прикатодного и  $\text{AlCl}_3$  из прианодного) и их взаимодействию в точке контакта с образованием гидроксида алюминия. Высвободившиеся ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  вновь участвуют в переносе заряда и обеспечении протекания электрического тока через электролит: катионы  $\text{Na}^+$  движутся в направлении катода, а анионы  $\text{Cl}^-$  – в направлении анода.

В результате динамического равновесия переноса ионов и нейтральных веществ в электролите, схематично представленного на рисунке 8, в прикатодном пространстве и в объеме электролита возникает избыток  $\text{NaOH}$ . Отмечено, что при продолжительном ведении электролиза значение pH в объеме электролита достигает 10.

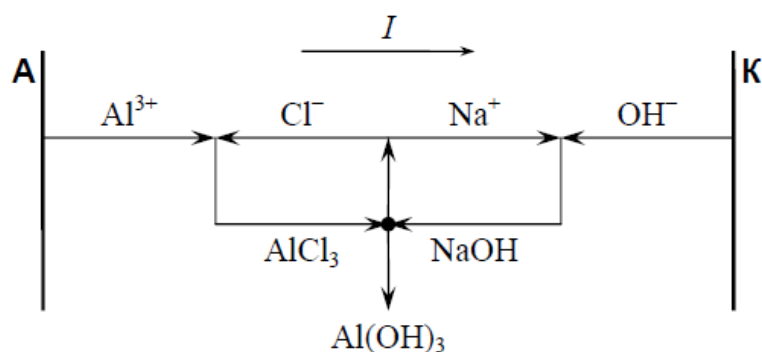


Рисунок 8 – Схема динамического равновесия в электролите.

Поскольку при  $\text{pH} > 10$  резко возрастает растворимость  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в электролите, а при  $\text{pH} > 12$  становятся устойчивыми гидроксокомплексы алюминия, например  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , то избыток  $\text{NaOH}$  начинает растворять оксидную пленку на поверхности

катода с образованием тетрагидроксоалюмината (III) натрия  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ . Без защитной пленки металлический алюминий легко взаимодействует с водой с образованием гидроксида, а при нехватке воды за счет вытеснения электролита с поверхности металла частичками твердой фазы — с образованием оксида алюминия, формирующего новый защитный слой.

При снижении pH  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  будет распадаться, следовательно, его образование стабилизирует pH электролита и приводит к устойчивому протеканию химического процесса растворения катода [9, 10, 11].

#### **1.4. Способ получения корунда путем механохимической активации и криохимической обработки различных соединений алюминия с последующим термолизом**

Среди известных способов увеличения реакционной способности и активности твердых тел одно из первых мест занимает механохимическая активация. Многочисленные исследования показали, что процессы, составляющие сущность механохимической активации, могут быть проведены под воздействием как механической, так и других форм энергии (термохимической, радиационно-термической, плазмохимической, лазерного излучения, криохимической и др.), которые ослабляют связи между частицами и высвобождают новые поверхности. Во всех областях механохимии технологический эффект активации достигается за счет отклонения внутренней энергии среды от термодинамических равновесных значений под действием внешних сил, возбуждения электронной подсистемы твердого тела, генерирования точечных дефектов, придания молекулам вещества дополнительной энергии. В криолизе химические превращения происходят под действием замораживания и дальнейшего размораживания веществ. В результате проведения как механической, так и криохимической активации различных веществ происходят глубокие изменения их структуры, состава и свойств (фазовое, дисперсное и структурное состояния), повышающие их реакционную способность. Было показано, что при низких температурах создаются особые условия,

позволяющие получать в аморфном состоянии вещества, которые в обычных условиях существуют в кристаллическом виде. Основная идея криолиза состоит в получении однородных компонентов с высокой дисперсностью и фиксации большой гомогенности исследуемых веществ [12].

Основные примеси, содержащиеся в техническом гидроксиде алюминия и техническом глиноземе, условно подразделяются на адсорбированные поверхностью частиц  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и отмываемые водой ( $\text{R}_2\text{O}_{\text{отм.}}$ ), не отмываемые водой остатки маточного алюминатного раствора, заполняющего межкристалльное пространство в сростках кристаллов ( $\text{R}_2\text{O}_{\text{неотм.}}$ ), и не растворимые в воде щелочные соединения ( $\text{R}_2\text{O}_{\text{нераств.}}$ ), входящие в состав гидроалюмосиликатов натрия и калия. В результате разрушения сростков кристаллов  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в процессе их криохимической обработки щелочные соединения  $\text{R}_2\text{O}_{\text{отм.}}$  и  $\text{R}_2\text{O}_{\text{неотм.}}$  передвигаются на поверхность кристаллов, с которой удаляются при промывке водой. Причину химических изменений, происходящих в системе после замораживания и размораживания, связывают с поглощением упругой энергии и образованием активных частиц, способных инициировать химические превращения. Криохимическая обработка создает в системе определенную степень пересыщения, благодаря чему частицы криохимически обработанных проб обладают избыточной энергией. При охлаждении до низких температур происходит кристаллизация связанной воды, находящейся в межмицеллярном пространстве и микродефектах частиц алюминийсодержащих соединений.

Происходящее упрочнение контактов между кристаллами и релаксация возникающих при замораживании напряжений, происходящая при повышении температуры, способствуют увеличению прочности образующегося корунда. Замороженные после оттаивания образуют комплексные структуры, а при высушивании при  $110\text{ }^\circ\text{C}$  они уплотняются с преобразованием в пористые неорганические полимеры. Термическая стабильность аморфных оксидов алюминия в пределах  $250\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$  объясняется их морфологическим и дисперсным составами, в частности, теорией пересыщения Рогинского. Криосинтез прекурсоров позволил снизить температуру кристаллизации корунда на  $500\text{ }^\circ\text{C}$  по сравнению с



традиционной промышленной технологией. Температура 1025 °С, при которой происходит окончательное формирование кристаллической структуры  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , соответствует температуре Таммана ( $T_T \approx 0,5 T_{\text{пл.}}$ ), при которой подвижность частиц в кристаллической решетке  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  активизируется, происходит резкое снижение кажущейся энергии активации и увеличение скорости окончательного и полного перехода низкотемпературных форм  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [13].

Такая механосорбционная активация корунда предотвращает образование химических связей между частицами  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а следовательно, их укрупнение и дезактивацию, и способствует переводу их в неравновесное состояние, характеризующееся повышенной реакционной способностью и улучшенными пластическими свойствами. Химическая однородность, чистота, активность и высокая дисперсность получаемых по криотехнологии порошков прекурсоров позволяют снизить энергозатраты на их термическую обработку, измельчение корунда и в дальнейшем провести активированное спекание корундовых керамических смесей в мягких условиях [14, 15].

### **1.5. Технология гидротермального окисления алюминия с последующей термической обработкой**

В настоящее время в Объединенном институте высоких температур РАН разрабатывается альтернативная технология гидротермального окисления порошков алюминия для получения высокочистого корунда, пригодного для выращивания монокристаллов лейкосапфира.

Для окисления порошков алюминия используется когенерационная энергетическая установка КЭУ-10, основные элементы представлены на рисунке 9. Ключевым звеном экспериментальной установки КЭУ-10 является реакторный блок, в котором в результате окисления микронных порошков алюминия в среде влажного насыщенного водяного пара образуется водород и вырабатывается тепловая энергия. В качестве энергетического устройства, утилизирующего водород, в КЭУ-10 был выбран электрохимический генератор. Генерируемая в

постоянном токе электрическая энергия подается в систему преобразования и распределения электрической энергии. Установка способна обеспечивать автономную работу, не зависящую от внешнего электропитания всего экспериментального комплекса. Запуск и вывод установки на рабочий режим осуществляется с помощью блока аккумуляторных батарей, который позволяет не хранить водород на борту установки в режиме ожидания электрической нагрузки [16].

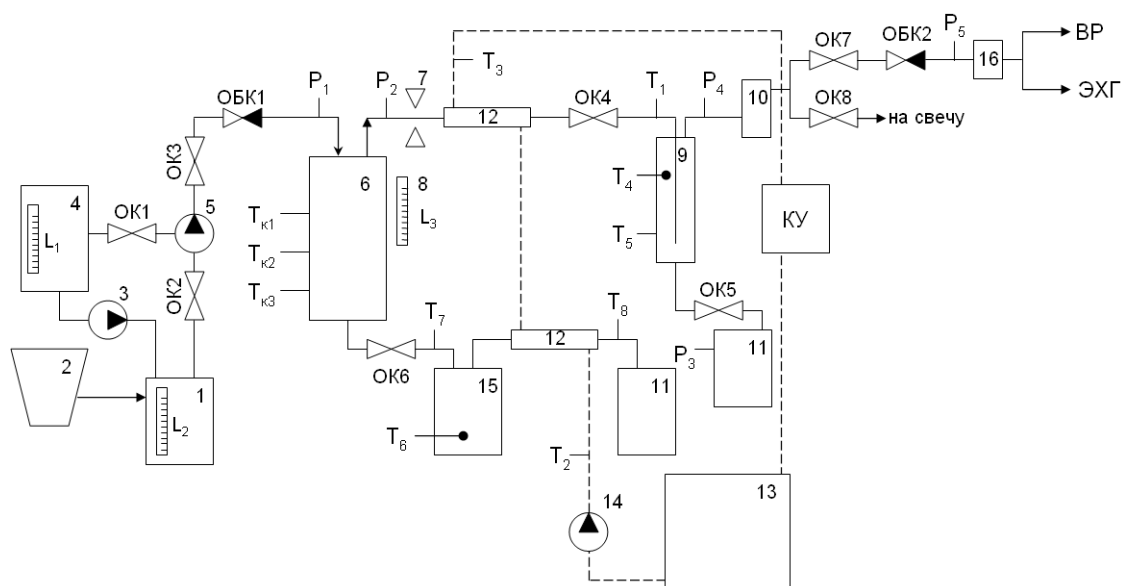


Рисунок 9 – Реакторный Блок: 1 – смеситель, 2 – дозатор порошка, 3 – насос дозирования воды, 4 – бак дистиллированной воды, 5 – дозировочный насос высокого давления, 6 – реактор, 7 – клапан переменного сечения, 8 – бесконтактный датчик уровня, 9 – барботер, 10 – осушитель водорода, 11 – сборники конденсата, 12 – теплообменный аппарат, 13 – бак воды охлаждения, 14 – насос воды охлаждения, 15 – емкость приема окислов алюминия, 16 – измеритель влажности водорода;  $T_{K1} \dots T_{K3}$ ,  $T_1 \dots T_8$  – датчики температуры,  $P_1 \dots P_5$  – датчики давления,  $L_1 \dots L_3$  – датчики уровня. ОК1...ОК8 – отсечные клапаны, ОБК1, ОБК2 – обратные клапаны.

Реакторный блок и его принципиальная схема представлен на рисунке 9. Непрерывный процесс получения водорода и тепловой энергии основан на непрерывной подаче в реактор (объемом  $V_p=7,57$  л) исходных реагентов – воды и алюминия, и одновременном выводе из реактора его продуктов реакции – окислов алюминия и водорода. Алюминиевый порошок в реактор подается в виде суспензии с водой в заданном массовом соотношении из смесителя, куда алюминий поступает

из бункера дозатора порошка с помощью дозирующего шнекового устройства, а вода с помощью дозирующего насоса поступает из бака дистиллированной воды. Уровень суспензии в смесителе в ходе непрерывной работы КЭУ-10 поддерживается в заданных пределах с помощью датчика уровня. Необходимое массовое соотношение воды и алюминия в суспензии достигается за счет предварительной настройки частотных регуляторов двигателей соответствующих дозирующих устройств.

Из смесителя в реактор суспензия непрерывно подается с помощью дозирочного насоса высокого давления. Продукты реакции выводятся сверху и снизу реактора. Сверху реактора выводится пароводородная смесь, снизу – водная суспензия твердых продуктов окисления. Высокая степень превращения алюминия достигается за счет необходимой выдержки его внутри объема пульпы в реакторе. Необходимый объем пульпы в реакторе поддерживается с помощью бесконтактного датчика уровня, который управляет выводом продуктов снизу реактора. Вывод пароводородной смеси сверху реактора осуществляется с помощью управляемого клапана переменного сечения.

Смесь водяного пара и водорода из реактора подается в теплообменный аппарат, в котором она передает свое тепло воде охлаждения. Тепло, полученное в теплообменном аппарате, идет на нагрев воды охлаждения и нагрев помещения с помощью калориферного устройства. Из теплообменного аппарата водород и конденсированная вода поступают в барботер, откуда водород через осушитель подается на электрохимический генератор и водородную рампу, а вода периодически сбрасывается в сборник конденсата. Твердые продукты реакции выводятся из реактора в емкость приема окислов алюминия. Образующийся при этом водяной пар поступает в теплообменный аппарат, из которого конденсированная вода сливается в сборник конденсата и возвращается в бак дистиллированной воды.

В качестве исходного сырья для наработки образцов  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты использовался оксигидроксид алюминия (бемит), полученный на экспериментальной установке КЭУ-10 путем гидротермального окисления

алюминия при температуре 300-550 °С и давлении 15-20 МПа. Для получения всех образцов порошка  $\alpha$ -оксида алюминия использовался бемит, наработанный в ходе эксперимента. Технологический процесс получения корунда состоит из 4-х основных стадий, приведенных на рисунке 10.

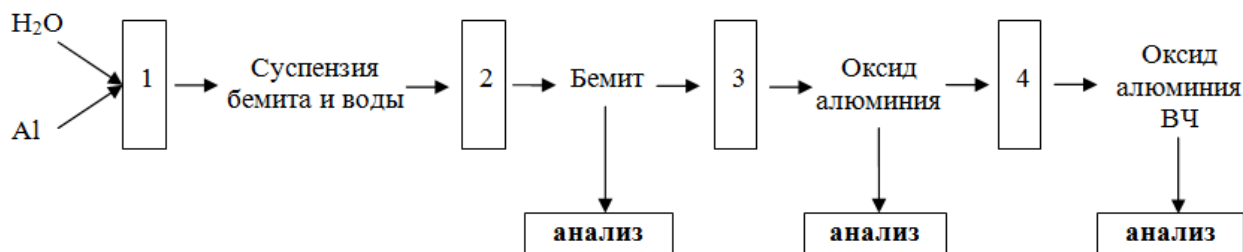
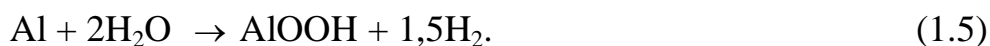
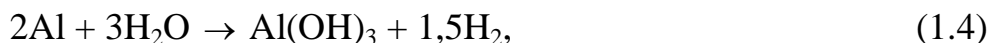


Рисунок 10 – технология получения корунда высокой чистоты: 1 – гидротермальное окисление алюминия (получение оксигидроксида алюминия - бемита); 2 – отделение бемита от воды; 3 – удаление кристаллизационной воды из бемита в муфельных печах (получение оксида алюминия); 4 – вакуумнотермическая обработка оксида алюминия в вакуумной печи.

При гидротермальном окислении алюминия в воде или водяном паре в зависимости от температуры и давления процесс окисления может протекать по одной из трех реакций либо одновременно по всем трем реакциям, но с различной интенсивностью их протекания:



Физико-химическое превращение бемита в процессе прокаливания:



Образцы  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты из бемита получают в две стадии. Первая стадия: прокаливание навески порошка бемита в корундовом тигле в муфельной печи на воздухе; вторая стадия: прокаливание полученного на первой стадии порошка оксида алюминия в вольфрамовом тигле в вакуумной печи. [17, 18]

## 2. Проведение патентных исследований

Обзор патентной информации требуется для оценки объема и уровня исследований в области разработки методов получения оксидов алюминия высокой чистоты.

На сегодняшний день ведущими странами в данной области являются Китай, США и Европейский Союз. В качестве стран поиска выбраны именно эти страны. Поиск по СССР и РФ является обязательным.

Для оценки основных тенденций в области производства оксида алюминия высокой чистоты были рассмотрены работы, опубликованные в течение последних 30 лет, так как данное направление получило серьезное развитие только в последний период времени (рост производства устройств с использованием синтетических сапфиров).

Для поиска патентной информации активно использовался Интернет, что позволило увеличить эффективность и скорость поиска необходимых данных.

Поиск патентов, зарегистрированных в Российской Федерации, проводился по электронным базам данных Федерального института промышленной собственности (электронный ресурс <http://www.fips.ru>) и Банка патентов (<http://bankpatentov.ru>). Поиск зарубежных патентов и заявок осуществлялся с помощью интернет-сайтов [www.wipo.int](http://www.wipo.int) и [www.uspto.gov](http://www.uspto.gov). При поиске были отобраны патенты за период с 1994 г. по 2014 г. В качестве ключевых слов для поиска патентных материалов были выбраны следующие слова и словосочетания: «корунд высокой чистоты», «оксид алюминия высокой чистоты», «high-purity alumina», «aluminium oxide». По этим ключевым словам было найдено 2074 заявки, из которых отобрано 28. Было проведено сравнение отобранных патентных материалов с целью исключения повторов.

На основании библиографических данных к патентам были выявлены следующие ведущие фирмы – разработчики:

1. Shandong Gemsung Technology Co., Ltd (Китай): 3 патента;
2. Tsinghua University (Китай) : 3 патента;

3. China Shenhua Energy Co., Ltd (Китай): 2 патента;
4. Atlantic Richfield Company (США): 2 патента.

На основе анализа патентных материалов был сформирован перечень требований к методу получения оксида алюминия высокой чистоты. Основными требованиями являются: повышение химической чистоты продуктов и эффективности их производства, а также снижение стоимости производства единицы продукта. Сформулированный профиль требований может быть использован для оценки эффективности разрабатываемых методов и их конкурентоспособности, а также для отбора наиболее перспективных процедур для использования в ПНИ.

Путем анализа библиографических данных к патентам были выявлены ведущие организации-разработчики. Основная доля исследований в области получения оксидов алюминия высокой чистоты приходится на Китай и США. На сегодняшний день лидируют следующие компании и учреждения: Shandong Gemsung Technology Co., Ltd (Китай), Tsinghua University (Китай), China Shenhua Energy Co., Ltd (Китай), Atlantic Richfield Company (США).

Анализируя даты подачи заявок и публикации патентных материалов можно сделать вывод, что наибольшая активность в области исследования методов получения оксидов алюминия высокой чистоты приходится на временной промежуток с 2012 по 2014 г. Такая тенденция свидетельствует о высоком интересе к данному направлению исследовательской деятельности и о ее перспективности и актуальности. На сегодняшний день ведущими странами в данной области являются Китай, США и Европейский Союз.

Среди распространенных методов получения оксида алюминия высокой чистоты на сегодняшний день можно выделить следующие: методики, в основе которых лежит метод Байера; электрохимический способ получения оксида алюминия; процедуры, включающие добавление неорганических кислот и воздействие ультразвуком; золь-гелиевый способ; гидротермальный метод; флюсовый способ.

Большое разнообразие используемых методов получения оксидов алюминия высокой чистоты указывает на то, что на сегодняшний день поиск наиболее экономичного и эффективного способа получения корунда высокой чистоты представляет собой актуальную задачу.

Патентный поиск проведен по всем критериям поиска и источникам данных, предусмотренным регламентом. Отчет составлен согласно ГОСТ Р 15.011-96.

Проведенное патентное исследование в достаточном объеме отразило текущую ситуацию с правом интеллектуальной собственности на исследования и разработки, связанные с методами производства оксидов алюминия высокой чистоты.

Количество патентов, продолжающих действие, составляет 79 % от рассмотренных; 21% патентов прекратили действовать.

Анализ процедур, используемых для производства оксидов алюминия высокой чистоты, позволил выявить основные перспективные направления изобретательской и исследовательской деятельности.

С помощью анализа библиографических данных к патентам были выявлены ведущие организации-разработчики, осуществляющие исследования в области получения оксидов алюминия высокой чистоты.

Отчет о патентных исследованиях представлен в Приложении А.

### **3. Разработка и исследование вариантов возможных решений задач ПНИ и выбор оптимального варианта**

Возможными вариантами решения задач ПНИ могут являться следующие, представленные в Разделе 1, технологии:

1. Алкоголятная технология получения корунда высокой чистоты.
2. Термическое разложение особо чистого нитрата алюминия
3. Электрохимическая технология получения оксида алюминия высокой чистоты
4. Способ получения корунда путем механохимической активации и криохимической обработки различных соединений алюминия с последующим термолизом

Алкоголятная технология, используемая для получения корунда высокой чистоты, представляет собой сегодня применяются гидролиз изопропилата алюминия водой или водяным паром, термическое разложение алкоголятов алюминия и термическое разложение особо чистого нитрата алюминия. Алкоголятная технология получения оксида алюминия представляет на сегодняшний день основной способ получения сырья для производства монокристаллов. В ходе алкоголятного процесса исходный алюминий растворяется в изопропиловом спирте и превращается в металлоорганическое соединение - изопропиллат алюминия. Изопропиллат алюминия проходит стадии очистки с целью снижения количества примесей, после чего очищенный изопропиллат алюминия гидролизуется водой или водяным паром. При этом образуется гидроксид алюминия, при прокаливании которого получается оксид алюминия. Однако алкоголятная технология получения оксида алюминия характеризуется использованием агрессивных химических реагентов, отравляющих окружающую среду и представляющих опасность для здоровья и жизни человека.

Термическое разложение особо чистого нитрата алюминия используется для получения оксида алюминия высокой чистоты только в лабораторных условиях в силу высокой стоимости исходных реагентов. Кроме того, в случае с данной технологией также используются агрессивные химические реагенты.



Электрохимическая технология, предлагаемая в последнее время для получения оксида алюминия высокой чистоты, также рассматривается как альтернативный способ получения дешевого продукта. Здесь, прежде всего, стоит отметить большой опыт работ ОИВТ РАН по окислению алюминия различными способами, в том числе анодным методом, в том числе в солевых электролитах, которые рассматриваются в качестве основных в электрохимической технологии получения оксида алюминия высокой чистоты. Данный опыт подтверждается разработанными в ОИВТ РАН воздушно-алюминиевыми топливными элементами и энергетическими установками на их основе. В том числе, имеется опыт работы с солевыми электролитами. Однако опыт работы с солевым электролитом говорит о трудностях, связанных с фильтрацией образующегося в этом процессе геля, его сушки, а также удаления из него хлора (рассмотрение данных вопросов в патенте эксперта опущены). Кроме того, данная технология более энергозатратна и требует использования дополнительных химических реактивов (причем довольно высокой концентрации – 30-300 г NaCl на 1000 г H<sub>2</sub>O), что не может не сказываться на конечной чистоте продукта.

Способ получения корунда путем механохимической активации и криохимической обработки различных соединений алюминия с последующим термолизом уступает предлагаемой в проекте технологии по энергоэффективности и конечной химической чистоте продукта. Механохимическая активация и криохимическая обработка требуют дополнительных затрат энергии, а использование в качестве исходных реагентов различных соединений алюминия дает основания усомниться в высокой степени химической чистоты оксида алюминия.

Предлагаемая концепция разработки технологии получения корунда высокой чистоты:

- Гидротермальное окисление алюминия с получением качественного промежуточного продукта – бемита ( $\gamma$ -AlOOH);

- Изготовление из бемита непосредственно корунда высокой чистоты нагреванием до определённых температур с помощью муфельной и вакуумной печи;
- Соблюдение безопасности производства и экологии;
- Простота и надёжность эксплуатации;
- Применение передовых средств АСУ и К;
- Оптимальное сочетание массогабаритных характеристик и термодинамических параметров процесса.

Технологическая схема получения корунда высокой чистоты представлена на рисунке 10 и состоит из следующих составных частей: 1) блок гидротермального окисления алюминия до бемита; 2) блок осушки промежуточного продукта; 3) блок обработки бемита в муфельной печи до  $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4) блок термической обработки и получение корунда высокой чистоты в вакуумной печи.

Корунд высокой чистоты, полученный с использованием метода гидротермального окисления алюминия, может быть с успехом применен в различных областях промышленности.

Масштабность применения разрабатываемой технологии определяется развитием существующего рынка высокочистого корунда (в первую очередь материалов, изготавливаемых на его основе), возможностями замещения существующих технологий его производства и вероятностью появления новых технологий, имеющих сравнимые экономические и экологические характеристики.

Высокочистый корунд используется в качестве сырья в ряде перспективных и динамически развивающихся отраслей, таких как электроника, медицина, керамика, производство огнеупоров и т.п. Очевиден рост спроса на жидкокристаллические дисплеи, микросхемы, все шире применяющиеся в самых различных областях техники. Это позволяет достаточно уверенно прогнозировать потребность в стабильном и постоянно увеличивающемся спросе на сырье для его производства. В тоже время, основные тенденции в перечисленных отраслях промышленности состоят в резком снижении себестоимости конечной продукции, что позволяет

производителям конкурировать за массового потребителя, вытесняя менее технологичные приборы и материалы.

Другим важным аспектом развития научно-технического прогресса является направленность на внедрение энергосберегающих и экологически чистых процессов. Существующая алколютная технология получения оксида алюминия является высокзатратным и экологически небезопасным методом. Предлагаемая технология гидротермального окисления алюминия является безотходной и экологически чистой. Исходные реагенты для получения: алюминий технической чистоты и вода без дополнительных химических реактивов, что позволяет получить продукт без вредных выбросов и отходов в процессе работы технологической установки. Помимо основной продукции – оксида алюминия – выделяется водород и тепло, которые в зависимости от конструкции конкретной установки и потребностей местного производства могут полезно использоваться либо утилизироваться без вреда окружающей среде. Высокие экологические характеристики новой технологии позволят снизить экологические платежи, в ряде случаев рассчитывать на государственные субсидии, что также может положительно сказаться на конкурентоспособности производства. Это позволяет предположить, что потребители высокочистого корунда будут ориентироваться на более дешевое и конкурентоспособное сырье для своего производства, что позволит постепенно вытеснять с рынка более дорогие аналоги.

Возможность создания компактных технологических линий небольшой мощности для собственных нужд конкретных потребителей соответствует современным тенденциям бизнеса организации вертикально-интегрированных производственных цепочек, то есть совмещения различных производственных процессов: от получения сырья до выпуска конечной продукции с большой добавленной стоимостью в одном производственном комплексе. И если существующие технологии в силу своей специфики не позволяют добиться такой интеграции, то разрабатываемая технология как нельзя лучше подходит для таких целей.

#### **4. Разработка метода расчета диффузии примесей в решетке $\alpha$ -оксида алюминия (натрий, железо, хром, кремний, титан)**

##### **4.1. Модельный расчет коэффициентов диффузии на основе данных атомистического моделирования**

Стандартный подход молекулярно-динамического (МД) моделирования диффузии частиц (например, в жидкости) сводится к моделированию траектории исследуемой системы, и расчету коэффициентов диффузии из уравнения Эйнштейна и данных о среднем квадрате смещения частиц. Однако при моделировании диффузии в кристаллах этот подход неприменим. В кристаллах реализуется другой – активационный – механизм диффузии, при котором диффузионное блуждание атомов (ионов) представляет собой последовательные редкие прыжки из одного локального минимума энергии в соседний. Типичные энергии активации при этом составляют порядка единиц эВ, что приводит к очень низким значениям коэффициентов диффузии. Например, коэффициенты самодиффузии O и Al в решетке  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> даже при температуре порядка 2000 К, близкой к температуре плавления, не превышают  $10^{-15}$  м<sup>2</sup>/с [19]. Это означает, что на масштабах времени ~100 нс, соответствующих длительности типичных МД расчетов для ионных систем, *формальное* смещение атомов будет много меньше межатомного расстояния в кристалле, и наблюдение даже единственного активационного прыжка маловероятно.

Один из подходов, разрабатываемых в данном проекте для расчета коэффициентов диффузии примесных ионов в кристалле корунда, заключается в построении модели диффузии и вывода аналитического выражения для коэффициентов диффузии, содержащего ряд параметров, получаемых из данных атомистического моделирования [20].

Рассмотрим сначала для простоты процесс диффузии в кристалле, при котором смещение атома (иона) во времени представляет собой набор последовательных прыжков одинаковой длины  $d$  в предположении, что каждый

последующий прыжок не зависит от предыдущего (случайное блуждание без корреляции). Тогда смещение частицы за  $n$  прыжков равно  $\vec{R} = \sum_{i=1}^n \vec{r}_i$ , а средний квадрат смещения:

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = \sum_i \langle \vec{r}_i^2 \rangle + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \langle \vec{r}_i \vec{r}_j \rangle = nd^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \langle \vec{r}_i \vec{r}_j \rangle. \quad (4.1)$$

В случае отсутствия корреляции между последовательными прыжками  $\langle \vec{r}_i \vec{r}_j \rangle = 0$ . Введем характерное время  $\tau'$  перехода частицы в некоторое соседнее положение. Если существует  $Z$  эквивалентных путей миграции частицы из локального минимума в соседние положения, то среднее время нахождения частицы в произвольном минимуме составит  $\tau = \tau'/Z$ . Тогда на основании формулы (4.1) с учетом уравнения Эйнштейна  $\langle \vec{R}^2 \rangle = 6Dt = 6Dn\tau$ , для коэффициента диффузии можно записать:

$$D = Z \frac{d^2}{6\tau'}. \quad (4.2)$$

Характерное время  $\tau'$  активационного процесса описывается при этом уравнением Аррениуса:

$$\tau' = \frac{1}{k} = \left( \nu \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \right)^{-1}, \quad (4.3)$$

где  $E_a$  – энергия активации прыжков атомов в кристалле;  $\nu$  – частотный фактор,

который может быть рассчитан по формуле Виньярда  $\nu = \frac{\prod_{i=1}^N \nu_i}{\prod_{i=1}^{N-1} \nu_i}$ , [21],  $\nu_i$  –

собственные частоты колебания системы в начальной точке, отвечающей минимуму потенциальной энергии;  $\nu_i'$  – частоты колебаний соответствующие переходному состоянию (в седловой точке). Т.о., имеем экспоненциальный закон температурной зависимости коэффициента диффузии:

$$D = \frac{Zd^2}{6} \nu \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (4.4)$$

Параметры  $Z$  и  $d$  определяются симметрией и геометрическими параметрами кристалла. Задача моделирования состоит в вычислении энергии активации и частотного фактора. В данной работе частотный фактор приближенно рассчитывался как частота колебания примесного иона в решетке в направлении переходного состояния.

Для расчета энергии активации в проекте реализован метод эластичных упругих связей (Nudged Elastic Band) [22]. Данный метод позволяет найти энергетически оптимальный путь элементарного перескока частицы между двумя локальными минимума А и В, которые характеризуются набором координат  $R^N$  для  $N$  частиц в системе. Суть метода состоит в построении  $m$  промежуточных конфигураций  $R_i^N$  исследуемой системы между состояниями А и В путем линейной интерполяции:

$$R_i^N = R_A^N + \frac{i}{m}(R_B^N - R_A^N). \quad (4.5)$$

Промежуточные конфигурации называют бусинками; бусинки образуют цепочку. Каждая бусинка, которая имеет свою конфигурационную энергию  $V_c(R_i^N)$ , соединяется гармоническими связями жесткостью  $k$  с двумя соседними. Тогда энергию пружин всей цепочки бусинок можно записать следующим образом:

$$V_s = \frac{1}{2}k \sum_{i=1}^m (R_i^N - R_{i-1}^N)^2. \quad (4.6)$$

Поиск энергетически оптимального реакционного пути сводится к задаче нахождения минимума функции  $E(R_1^N \dots R_m^N) = V_s + \sum_{i=1}^{m-1} V_c(R_i^N)$ , где промежуточные конфигурации  $R_i^N$  являются варьируемыми переменными. Т.о., в реализуемом методе цепочка бусинок выстраивается вдоль наиболее выгодного пути диффузии.

Для тестирования разрабатываемого метода проведен расчет температурной зависимости коэффициентов самодиффузии катионов  $Al^{3+}$  в решетке  $\alpha-Al_2O_3$  в предположении вакантного механизма диффузии в образцах, содержащих  $\sim 10$ ppm ионов титана (см. подробности расчета в разделе 1.6). Сравнение с экспериментом затрудняется тем, что в зависимости от микроструктуры и степени чистоты

образцов могут реализовываться различные механизмы диффузии, и скорость диффузии при этом может варьироваться в пределах многих порядков. Кроме того, существует всего пара работ, посвященных исследованию диффузии алюминия в корунде [23, 24]. Тем не менее, сравнение с доступными экспериментальными данными показывает, что расчет дает адекватный порядок величин, укладывающийся в экспериментальный разброс значений коэффициентов диффузии (рисунок 11).

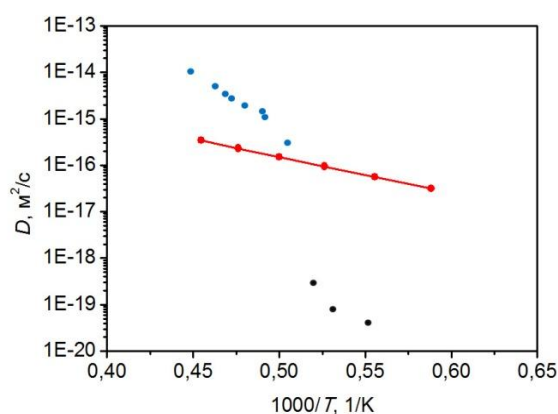


Рисунок 11 – Расчетная температурная зависимость коэффициентов самодиффузии  $\text{Al}^{3+}$  в решетке  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (красная прямая); экспериментальные точки из работ [23] и [24] обозначены синим и черным цветом соответственно.

#### 4.2. Прямое моделирование диффузии примесей методом ускоренной молекулярной динамики (hyperdynamics)

Для расчета коэффициентов диффузии в данном проекте также разрабатывается альтернативный метод прямого моделирования процесса диффузии методом ускоренной динамики или гипердинамики. Как уже отмечалось, основная проблема моделирования диффузии в твердом теле связана с большой глубиной локальных потенциальных ям, в которых находится система (рисунок 12). Необходима маловероятная тепловая флуктуация, чтобы преодолеть активационный барьер.

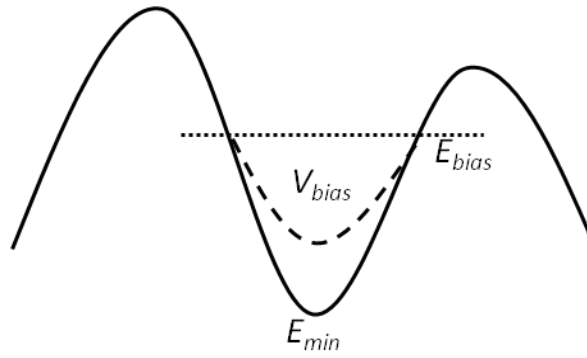


Рисунок 12 – Сплошной линией схематично показана потенциальная энергия исходной системы, пунктирной линией – модифицированная энергия со смещением.

Для ускорения этого процесса применялся метод МД со смещающим потенциалом (bias molecular dynamics) [25]. Суть метода состоит в том, чтобы добавить смещающий потенциал к гамильтониану исходной системы для уменьшения глубины потенциальной ямы (см. рисунок 12), что приведет к ускорению перехода системы в соседнее устойчивое состояние. Т.о., потенциал модифицированной системы имеет вид:

$$V_{bias}(R^N) = V(R^N) + W_{bias}(R^N), \quad (4.7)$$

где  $V(R^N)$  – потенциальная энергия исходной системы,  $W_{bias}(R^N)$  – смещающий потенциал. Ранее было показано [25], что смещающий потенциал ускоряет скорость диффузии  $k$  в соответствии с выражением:

$$k_{bias} = \left\langle e^{\frac{W_{bias}}{kT}} \right\rangle_{bias} k, \quad (4.8)$$

где  $\left\langle e^{\frac{W_{bias}}{kT}} \right\rangle_{bias}$  – ускоряющий фактор (усреднение производится в системе со смещающим потенциалом). Для того чтобы описываемый метод ускоренной динамики правильно воспроизводил механизмы диффузии исходной (немодифицированной) системы, необходимо, чтобы смещающий потенциал не влиял на переходные состояния системы, т.е. на седловые точки поверхности потенциальной энергии. Если это условие выполнено, то отношение констант скорости диффузии из некоторого состояния А в некоторые состояния В и С в исходной системе и системе со смещающим потенциалом равны:



$$\frac{k_{A \rightarrow B}^{bias}}{k_{A \rightarrow C}^{bias}} = \frac{k_{A \rightarrow B}}{k_{A \rightarrow C}}. \quad (4.9)$$

Смещающий потенциал определялся в соответствии с уравнением, предложенным Хамелбергом [25]:

$$W_{bias}(R^N) = H(E_{bias} - V(R^N)) \frac{(E_{bias} - V(R^N))^2}{(\alpha + E_{bias} - V(R^N))}, \quad (4.10)$$

где  $E_{bias}$  – фиксированный уровень потенциальной энергии, выше которого  $W_{bias}(R^N) = 0$  (в соответствии с рисунком 12);  $H(x)$  – функция Хевисайда ( $H(x) = 0$  при  $x < 0$ ;  $H(x) = 1$  при  $x \geq 0$ );  $\alpha$  – константа, регулирующая кривизну поверхности ниже уровня  $E_{bias}$ . Для корректной работы метода необходимо, чтобы уровень  $E_{bias}$  лежал ниже энергии переходного состояния в любой области фазового пространства системы. Параметры  $E_{bias}$  и  $\alpha$  подбираются таким образом, чтобы обеспечить в компьютерном эксперименте разумную для наблюдения скорость диффузии.

Легко показать, что в системе со смещающим потенциалом на атомы действуют силы:

$$f_i^{bias} = f_i \left( \frac{\alpha}{\alpha + E_{bias} - V(R^N)} \right)^2. \quad (4.11)$$

Преимуществом метода ускоренной динамики (в отличие от модельного подхода) заключается в том, что для расчета коэффициентов диффузии не требуется модельных представлений о возможных механизмах диффузии (вакантный, межузельный и т.д.). При этом появляется возможность моделировать диффузию вблизи температуры плавления, когда могут реализовываться многочастичные каскадные механизмы диффузии, которые трудно предсказать.

## 5. Разработка метода расчета свободных энергий примесей в объеме и в приповерхностном слое

### 5.1. Метод расчета свободной энергии с применением фононной теории

Перемещение примесного иона из объема корунда в вакуум в процессе испарения можно охарактеризовать профилем свободной энергии (химического потенциала)  $\mu$ , схематично показанным на рисунке 13. При этом необходимо выделить три ключевых состояния примеси: объемное (А), поверхностное (В) и примесь в испаренном состоянии (С). Соответствующие этим состояниям уровни (стандартные химические потенциалы) определяют равновесное распределение концентраций примеси в системе и позволяют рассчитать термодинамический предел очистки корунда методом высокотемпературного прокаливания в вакууме. Профиль свободной энергии примеси при этом определяет кинетику как процесса подвода примеси к поверхности, так и ее испарения с поверхности.

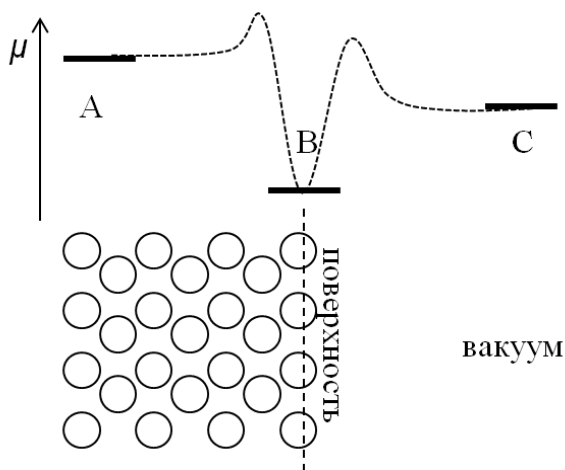


Рисунок 13 – Схематичный профиль свободной энергии примесной частицы при ее перемещении из объема в вакуум.

Расчет разности свободных энергий примеси между поверхностным и объемным состояниями – важная задача, позволяющая охарактеризовать склонность тех или иных ионов к поверхностной сегрегации. Эффект поверхностной сегрегации примесей в корунде, т.е. преимущественное расположение примесей на поверхности, а не в объеме кристалла, экспериментально многократно наблюдался

[26, 27], и его понимание по-видимому имеет существенное значение для развития технологии очистки корунда, разрабатываемой в данном проекте.

Для вычисления разности свободных энергий  $\Delta F$  примеси в поверхностном и объемном состоянии может быть использовано соотношение для свободной энергии кристалла, которое дает фоновая теория [28]:

$$F = U_{lat} + \frac{1}{2} \int h\nu g(\nu) d\nu + \int g(\nu) kT \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) d\nu, \quad (5.1)$$

где  $U_{lat}$  – статическая внутренняя энергия решетки, когда все атомы находятся в положениях равновесия;  $g(\nu)$  – функция плотности фоновых состояний.

Для нахождения  $\Delta F$  в данной работе рассматривался процесс, при котором примесный катион в объеме кристалла  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и произвольный катион  $\text{Al}^{3+}$ , расположенный на поверхности, менялись местами (см. рисунок 14). Разность свободных энергий решетки в конечном и начальном состояниях, вычисленные по формуле (5.1), дает искомую величину. Задача МД моделирования при этом сводится к расчету плотности фоновых состояний  $g(\nu)$ , а также статической конфигурационной энергии решеток после релаксации  $U_{lat}$ .

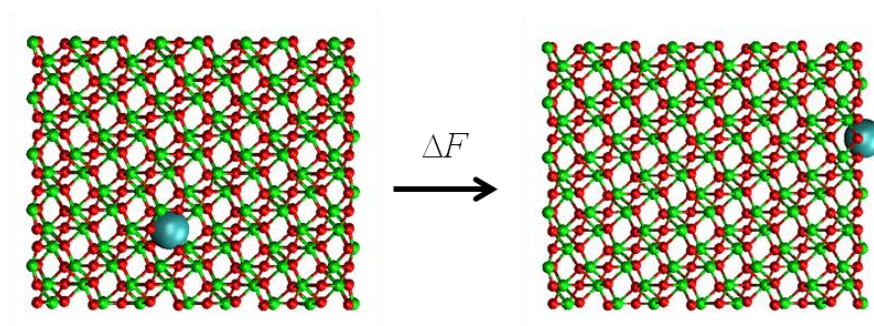


Рисунок 14 – Процесс переноса примеси из объема на поверхность.

Ранее, на примере моделирования сегрегации изовалентных примесей в кристалле  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , было показано, что энтропийный фактор и вклад колебательных мод в величину  $\Delta F$  невелики [29]. Поэтому, для упрощения вычислений, разность свободных энергий  $\Delta F$  рассчитывалась как разность статических конфигурационных энергий кристалла для случаев, когда примесь присутствует на поверхности и в объеме:

$$\Delta F = U_{lat}^2 - U_{lat}^1. \quad (5.2)$$

Эту величину следует определить как энергию поверхностной сегрегации.

## 5.2. Расчет свободной энергии методом термодинамического интегрирования

Во втором разрабатываемом способе расчета свободной энергии примеси используется метод термодинамического интегрирования [30]. Данный метод позволяет в рамках МД моделирования рассчитать изменение свободной энергии для процесса, в котором исходный гамильтониан системы  $H_1$  преобразуется в конечный  $H_2$ . Для этого вводится смешанный гамильтониан  $H(\lambda) = (1 - \lambda)H_1 + \lambda H_2$ , где  $\lambda$  – варьируемый параметр, принимающий значение от 0 до 1. При  $\lambda=0$ ,  $H(\lambda) = H_1$ ; при  $\lambda=1$ ,  $H(\lambda) = H_2$ . Таким образом, меняя в компьютерном эксперименте параметр  $\lambda$  от 0 до 1 можно реализовать квазистатический процесс перевода системы из состояния, описываемого гамильтонианом  $H_1$ , в состояние  $H_2$ . При этом процесс перевода не обязательно должен соответствовать физически осуществимому в эксперименте процессу.

Для смешанного гамильтониана свободная энергия Гельмгольца имеет вид:

$$F = -kT \ln Z(\lambda) = -kT \ln \left( \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\frac{H(\lambda)}{kT}} dr^N \right), \quad (5.3)$$

где  $Z(\lambda)$  – статистическая сумма системы с гамильтонианом  $H(\lambda)$ . Для производной свободной энергии по  $\lambda$  тогда имеем:

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \lambda} \right|_{NVT} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} = \langle H_2 - H_1 \rangle_{\lambda}, \quad (5.4)$$

откуда следует ключевое соотношение метода термодинамического интегрирования:

$$\Delta F = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} \langle H_2 - H_1 \rangle_{\lambda} d\lambda. \quad (5.5)$$

Важность этого соотношения заключается в том, что изменение свободной энергии выражено через усредненную по ансамблю величину  $H_2 - H_1$ , которая может быть непосредственно вычислена при МД моделировании.

Чтобы применить метод термодинамического интегрирования для расчета изменения свободной энергии при перемещении примесного катиона из объема на поверхность, необходимо реализовать виртуальный процесс “превращения” примеси, находящейся в объеме кристалла корунда, в ион алюминия, одновременно с этим “превращая” произвольный поверхностный ион алюминия в примесь. Для описания взаимодействия катионов в моделируемой системе с остальными частицами использовался потенциал Букингема и кулоновский потенциал. Поэтому можно воспользоваться следующим линейным законом превращения заряда примеси  $q_{imp}$  и параметров потенциала Букингема  $A_{imp}$ ,  $\rho_{imp}$  и  $C_{imp}$ :

$$\begin{aligned} q_{imp}(\lambda) &= q_{imp} + \lambda(q_{Al} - q_{imp}) \\ A_{imp}(\lambda) &= A_{imp} + \lambda(A_{Al} - A_{imp}) \\ \rho_{imp}(\lambda) &= \rho_{imp} + \lambda(\rho_{Al} - \rho_{imp}) \\ C_{imp}(\lambda) &= C_{imp} + \lambda(C_{Al} - C_{imp}) \end{aligned} \quad (5.6)$$

Аналогичные соотношения использовались для поверхностного иона алюминия. Выполняя МД моделирование для набора дискретных значений  $\lambda$  от 0 до 1 и вычисляя величину  $H_2 - H_1$ , с помощью соотношения (5.5) можно рассчитать изменения свободной энергии.

Метод термодинамического интегрирования может быть применен также к расчету свободной энергии примесей в испаренном состоянии. Основная трудность этой задачи заключается в отсутствии на сегодняшний день представлений о механизме испарения. В ранних экспериментальных работах зафиксировано испарение целого набора кластеров Al, O, AlO, Al<sub>2</sub>O, AlO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с поверхности оксида алюминия, обладающих различным коэффициентом испарения [31]. Основываясь на этих данных, можно предположить, что примесь в газовой фазе представляет собой комплекс типа  $P_xAl_yO_z$ , где P – примесный ион, x, y, z – целые числа от 0 до 2. Тогда, рассматривая виртуальный процесс, в котором взаимодействие комплекс  $P_xAl_yO_z$  с остальной решеткой постепенно “выключается”, можно его перевести в “газовую” фазу, и вычислить изменение свободной энергии данного процесса. Это дает возможность, во-первых, установив механизм испарения для различных примесей, во-вторых, рассчитать термодинамический предел очистки.

## 6. Проведение теоретических исследований получения экспериментальных образцов $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты

### 6.1. Детали атомистического моделирования

Во всех атомистических расчетах (статическое моделирование, МД, гипердинамика) для описания взаимодействия ионов использовалась модель ионных кристаллов Борна. Учитывались электростатическое взаимодействие, короткодействующее взаимодействие (потенциал Букингема), а также электронная поляризация ионов:

$$U = \sum \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum \left( A_{ij} \exp \left( -\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}} \right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \right) + \frac{1}{2} \sum \mu_i E_i^0, \quad (6.1)$$

где  $\mu_i = \alpha_i E_i$  – наведенный дипольный момент ионов с поляризациями  $\alpha_i$  под действие суммарного внешнего поля  $E_i$ ;  $E_i^0$  – поле, создаваемое только фиксированными зарядами ионов. Параметры короткодействующего взаимодействия для изученных в проекте примесей приведены в таблице 2 [32].

Учитывалась электронная поляризация только ионов кислорода, поляризацией катионов пренебрегалось. Для описания поляризации использовалась релаксационная оболочечная модель (Relaxed Shell Model), при которой ион (массивное ядро) соединяется с оболочкой нулевой массы с помощью гармонической пружины. Заряд оболочки и коэффициент жесткости пружины определяют поляризуемость  $\alpha_i = q_{shell}^2 / k$ . Для ионов  $O^{2-}$   $q_{shell} = 0.04e$  и  $k = 6.3 \text{ эВ } \text{\AA}^{-2}$  [33].

Элементарная МД ячейка содержала 3000 ионов алюминия и кислорода, помещенных в узлы идеальной кристаллической решетки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Использовались периодические граничные условия. Для подсчета электростатического взаимодействия использовался метод Эвальда, с радиусом обрезания в реальном пространстве 1 нм. Радиус обрезания короткодействующих взаимодействий также составлял 1 нм. Шаг интегрирования 1 фс. МД моделирование выполнялось в NVT ансамбле; использовалась схема Верле и термостат Нозе-Хувера.

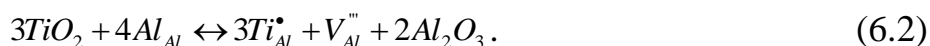
Таблица 2 – Параметры короткодействующего взаимодействия для различных примесей

Ионы	Радиус [34]	A, эВ	$\rho$ , Å	C, эВ·Å <sup>6</sup>
<i>Двухвалентные катионы</i>				
$O^{2-} - O^{2-}$	1.40	9547.96	0.2192	32.0
$Mg^{2+} - O^{2-}$	0.72	1248.38	0.299969	0.0
$Co^{2+} - O^{2-}$	0.745	778.02	0.3301	0.0
$Fe^{2+} - O^{2-}$	0.78	853.5	0.3288	0.0
$Cd^{2+} - O^{2-}$	0.95	951.88	0.34856	13.91
$Ca^{2+} - O^{2-}$	1.00	784.38	0.36356	0.0
$Sr^{2+} - O^{2-}$	1.18	682.17	0.3945	0.0
$Ba^{2+} - O^{2-}$	1.35	905.7	0.3976	0.0
<i>Трехвалентные катионы</i>				
$Al^{3+} - O^{2-}$	0.535	1120.04	0.3125	0.0
$Cr^{3+} - O^{2-}$	0.615	1313.18	0.3165	0.0
$Ga^{3+} - O^{2-}$	0.620	1281.75	0.3175	0.0
$Fe^{3+} - O^{2-}$	0.645	1414.60	0.3128	0.0
$Sc^{3+} - O^{2-}$	0.745	1575.85	0.3211	0.0
$In^{3+} - O^{2-}$	0.800	1495.65	0.3327	4.33
$Yb^{3+} - O^{2-}$	0.868	1649.80	0.3386	16.57
$Y^{3+} - O^{2-}$	0.900	1766.4	0.33849	19.43
$Sm^{3+} - O^{2-}$	0.958	1944.44	0.3414	21.49
<i>Четырехвалентные катионы</i>				
$Rh^{4+} - O^{2-}$	0.600	1204.64	0.3404	0.0
$Ti^{4+} - O^{2-}$	0.605	1210.04	0.3427	0.0
$Ru^{4+} - O^{2-}$	0.620	1215.78	0.3441	0.0
$Mo^{4+} - O^{2-}$	0.650	1223.97	0.347	0.0
$Sn^{4+} - O^{2-}$	0.790	1414.32	0.3479	13.6
$Pu^{4+} - O^{2-}$	0.860	1682.08	0.3542	0.0

## 6.2. Моделирование диффузии примесей из объема кристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ к поверхности

Для модельного расчета коэффициентов диффузии, описанного в пункте 4.1, необходимо исходить из некоторых предполагаемых механизмов диффузии примесей (вакантного, межузельного и т.д.). На сегодняшний день нет полной ясности относительно доминирующего механизма. Более того, он может меняться в зависимости от микроструктуры образца и наличия тех или иных примесей. В данном проекте мы опирались на данные работы [32], где было показано, что для примесных катионов различной валентности (2+, 3+, 4+) энергетически наиболее выгодными являются механизмы растворения в корунде, при которых примесь заменяет родной ион алюминия с образованием в случае двух и четырехвалентных примесей анионной или катионной вакансии. Внедрение примесей в междоузлия решетки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  энергетически невыгодно и маловероятно. Исходя из этого, в случае наличия достаточного количества катионных вакансий, можно предполагать вакантный механизм диффузии примесей по катионной подрешетке. В ряде работ также предполагается вакантный механизм самодиффузии Al в корунде [23, 32].

В качестве источников катионных вакансий рассматривались ионы  $\text{Ti}^{4+}$ , внедренные в исследуемый кристалл по следующему механизму [32]:



Т.е., концентрация вакансий составляет треть от концентрации Ti, которая в свою очередь составляет ~10 ppm в исследуемых образцах, и слабо зависит от термической обработки. Образование катионных вакансий за счет тепловых флуктуаций не рассматривалось, т.к. энергия образования дефекта Шоттки и катионного дефекта Френкеля слишком велики (5,2 эВ и 7,2 эВ соответственно).

Рассмотрим произвольную алюминиевую вакансию в решетке  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рисунок 15а). Она окружена шестью атомами кислорода. Можно выделить различные пути диффузии вакансии в соседние узлы, занимаемые Al, которые



имеют разные энергии активации. Эти пути показаны на рисунках 15б, 15в и 15г (далее обозначаются как путь I, II и III).

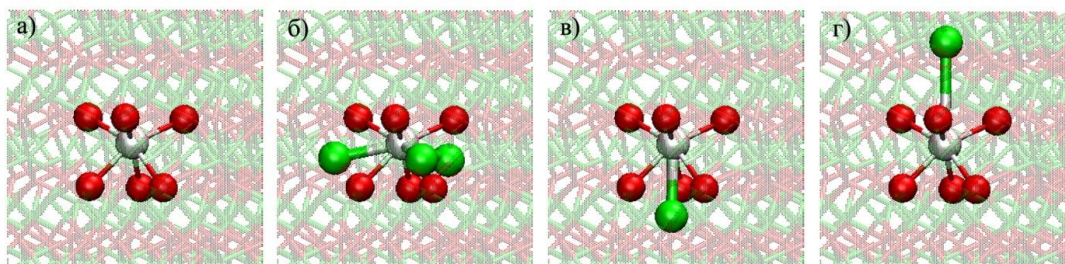


Рисунок 15 – Белым цветом выделена алюминиевая вакансия, красным – атомы О, зеленым – атомы Al. (а) – атомы кислорода в ближней координационной сфере вакансии Al; (б), (в) и (г) – различные пути диффузии вакансии в соседние узлы, занимаемые Al.

Предположим, что работают только три эквивалентных пути диффузии, показанные на рисунке 15б. Тогда выведенная ранее формула (4.2) позволяет рассчитать коэффициент диффузии вакансии  $D_v$ , при этом  $Z=3$ . Коэффициент диффузии катионов и вакансий взаимно-однозначно связаны соотношением  $D_c = C_v D_v$ ,  $C_v$  – доля вакансий в кристалле. Т.к. существует три различных (неэквивалентных) пути диффузии (рисунки 15б, 15в и 15г), то нетрудно показать, что суммарный коэффициент диффузии равен:  $D_c^{tot} = D_c^1 + D_c^2 + D_c^3$ , где  $D_c^i$  – коэффициент диффузии, обеспечиваемый  $i$ -ым путем.

На рисунках 16-18 показаны энергии активации различных путей диффузии для примесей различной валентности в зависимости от радиуса примеси, рассчитанные методом эластичных упругих связей (пункт 4.1).

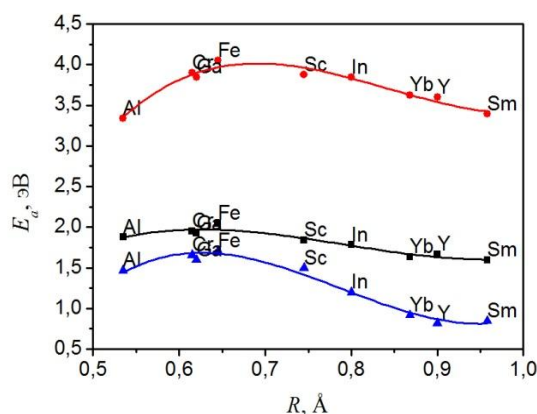


Рисунок 16 – Энергия активации диффузии трехвалентных примесей в зависимости от радиуса иона. Черная, синяя и красная кривые соответствуют I, II и III пути диффузии.

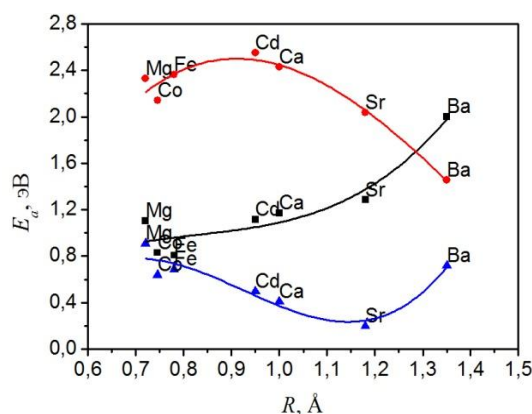


Рисунок 17 – Энергия активации диффузии двухвалентных примесей в зависимости от радиуса иона. Черная, синяя и красная кривые соответствуют I, II и III пути диффузии.

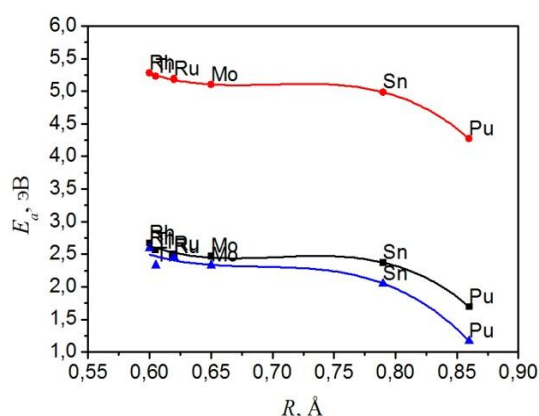


Рисунок 18 – Энергия активации диффузии четырехвалентных примесей в зависимости от радиуса иона. Черная, синяя и красная кривые соответствуют I, II и III пути диффузии.

Для трехвалентных ионов зависимости имеют максимум при  $R \sim 0.65 \text{ \AA}$  (см. рисунок 16). Видно, что путь II обладает примерно в 2 раза большей энергией активации, поэтому его вклад в диффузию пренебрежимо мал. Для двухвалентных ионов энергии активации заметно ниже, а зависимости от радиуса примеси имеют разный характер (см. рисунок 17). Для четырехвалентных ионов зависимости монотонно убывают (см. рисунок 18). Путь II, как и в случае трехвалентных ионов, может быть выкинут из рассмотрения по причине высокой энергии активации.

На рисунке 19 показаны расчетные температурные зависимости примесных ионов. Можно отметить, что существует тенденция уменьшения подвижности примесей с увеличением валентности ионов, что связано с ростом энергии активации.

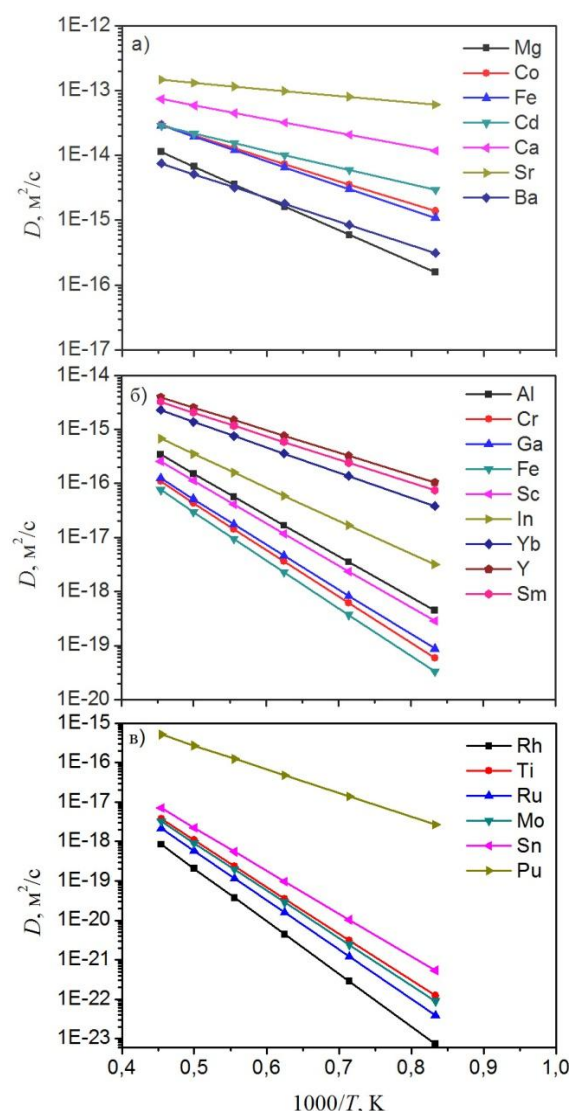


Рисунок 19 – Температурные зависимости двух- (а) трех- (б) и четырехвалентных (в) примесей в кристалле  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

С точки зрения развиваемой в проекте технологии, из полученных результатов можно сделать вывод, что транспорт двух- и трехвалентных примесей к поверхности не является лимитирующей стадией процесса высокотемпературной вакуумной очистки, т.к. характерное диффузионное расстояние при  $T \sim 1800\text{-}1900\text{ K}$  и  $t \sim 5\text{ ч}$  превышает характерные размеры кристаллических зерен ( $\sim 10\text{ мкм}$ ) в получаемых образцах корунда. Четырехвалентные ионы при этом диффундируют в среднем значительно медленнее. Однако надо принимать во внимание, что в расчетах не учитывалось взаимодействие дефектов. Например, возможно электростатическое связывание четырехвалентного иона, имеющего эффективный

заряд +1 в решетке, и алюминиевой вакансии, имеющей эффективный заряд -3. Аналогичным образом, должны отталкиваться двухвалентные ионы и алюминиевая вакансия. Учет этих эффектов должно привести к росту коэффициентов диффузии четырехвалентных примесей и уменьшению диффузии двухвалентных примесей.

На рисунке 20 представлено сравнение имеющихся в распоряжении экспериментальных коэффициентов диффузии Cr и Fe в кристалле  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с расчетными значениями. Прямое сравнение в данном случае необоснованно, т.к. отсутствуют данные о химическом составе исследованных образцов и их микроструктуре. Тем не менее, можно отметить, что расчет и эксперимент дает близкие значения коэффициентов диффузии Fe при температурах 1600÷1800 К. Коэффициенты диффузии ионов Cr отличаются на порядок, но при этом углы наклона экспериментальной и расчетной кривых близки. Это означает, что моделирование правильно предсказывает энергию активации диффузии. Различия могут объясняться разницей в концентрации алюминиевых вакансий.

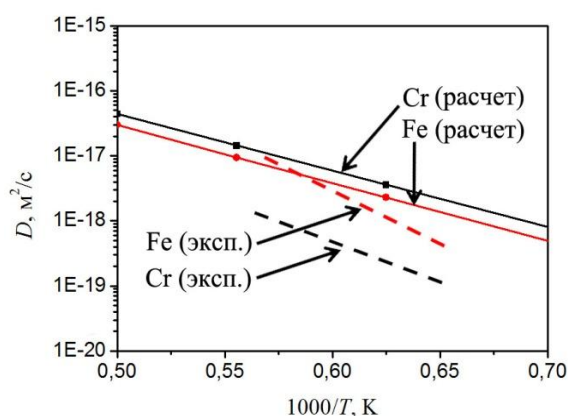


Рисунок 20 – Сравнение экспериментальных [6] и расчетных температурных зависимостей ионов хрома и железа в кристалле  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### 6.3. Моделирование поверхностной сегрегации примесей при высокотемпературном прокаливании корунда

На рисунке 21 показана зависимость энергии поверхностной сегрегации от радиуса примеси, вычисленная по формуле (5.4), для ионов различной валентности на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ .

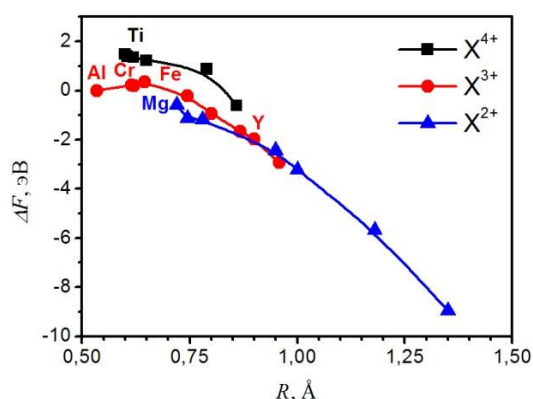


Рисунок 21 – Энергия поверхностной сегрегации в зависимости от радиуса примеси на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ .

Для трехвалентных ионов с радиусом, близким к радиусу Al, таких как Cr и Fe, энергия близка к нулю. Это говорит об отсутствии выраженного эффекта сегрегации, что хорошо согласуется с высокой растворимостью этих элементов в корунде [35, 36]. При дальнейшем увеличении размера ионов  $\Delta F$  начинает спадать, и сегрегация примесей становится энергетически выгодной. Это связано с тем, что ион больших размеров приводит к значительным искажениям решетки, и перемещение его на поверхность способно значительно понизить энергию системы. Для достаточно больших примесей, таких как Y, можно предсказать ярко выраженную сегрегацию на поверхности кристаллических зерен и незначительную растворимость в объеме, что подтверждается в эксперименте [36]. Для двухвалентных примесей наблюдается аналогичная зависимость.

Для четырехвалентных ионов картина несколько отличается. Для большинства рассмотренных примесей энергия сегрегации положительна, что означает энергетически более выгодную ситуацию, когда примесь находится в объеме. Вероятно, это связано с большим зарядом  $+4e$ , который более эффективно экранируется отрицательными ионами кислорода в объеме, чем на поверхности.

В целом, результаты хорошо согласуются с моделированием сегрегации на поверхности кристалла  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [29].

На рисунке 22 также представлены данные по энергии сегрегации на различных кристаллографических поверхностях кристалла  $\sigma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . График

показывает существенное влияние типа поверхности на поверхностную концентрацию примесей.

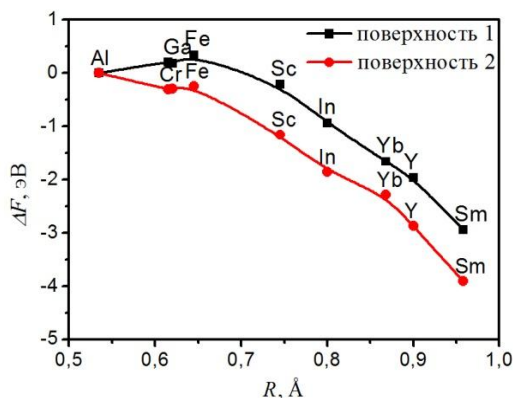


Рисунок 22 – Влияние кристаллографической поверхности на энергию поверхностной сегрегации примесей.

Как уже отмечалось в пункте 5.1, данные по энергии сегрегации характеризуют распределение примесей между объемом и поверхностью в равновесии. Тем не менее, можно предположить, что примеси, склонные к сегрегации, обладают большим коэффициентом испарения и могут быть эффективно удалены разрабатываемой в проекте технологией (и наоборот). Косвенно это подтверждается предварительными экспериментальными данными по химическому анализу образцов, которые не обнаруживают изменения концентрации таких примесей, как Cr и Ti, в процессе термической обработки в вакууме.

## 7. Нарботка экспериментальных образцов бемита

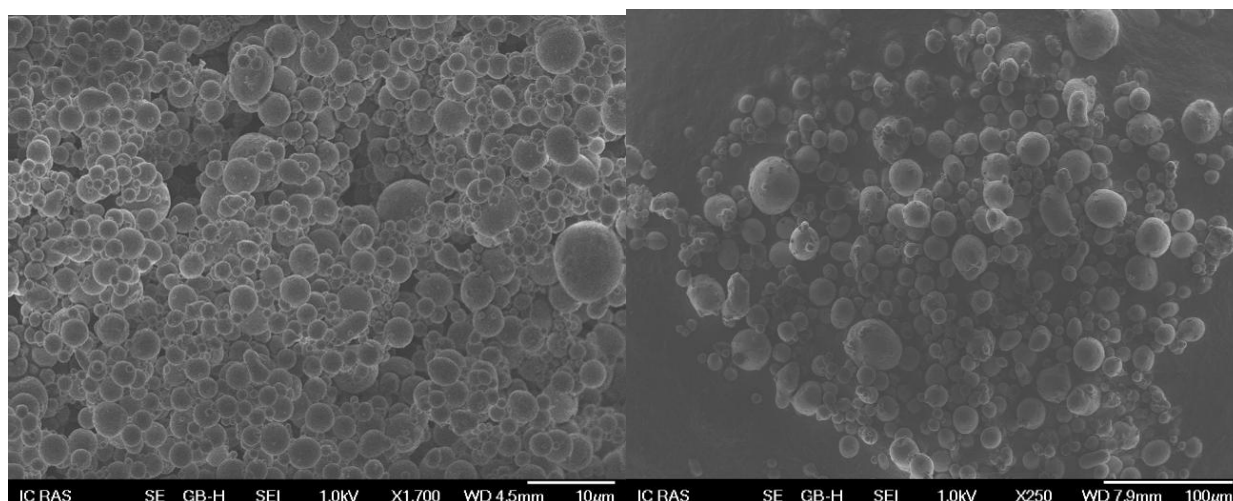
На первом этапе получения корунда высокой чистоты происходит гидротермальное окисление порошка алюминия с получением промежуточного вещества в виде бемита  $\text{AlOOH}$ , содержащий в своём составе кристаллизованную воду.

1. Схема экспериментальной установки, предназначенной для исследования процессов гидротермального окисления алюминия, представлена на рисунке 5.

Алюминиевый порошок подается в реактор в составе водной суспензии с помощью дозирующего насоса высокого давления. Алюмоводная суспензия поступает в реактор из смесителя. Смеситель представляет собой емкость объемом 30 л с перемешивающим устройством, частота вращения которого составляет 170 об/мин. Твердые продукты реакции выводятся из реактора снизу в емкость приема продуктов окисления. Газообразные продукты выводятся сверху реактора. Экспериментальный стенд оснащен отсечными клапанами (ОК1...ОК5), датчиками температуры ( $T_{к1}...T_{к4}$ ) и давления ( $P_1$  и  $P_2$ ). Экспериментальная установка управляется из специального помещения – операторской комнаты, оборудованной АСКУ. Показания датчиков температуры и давления записываются на жесткий диск компьютера АСКУ.

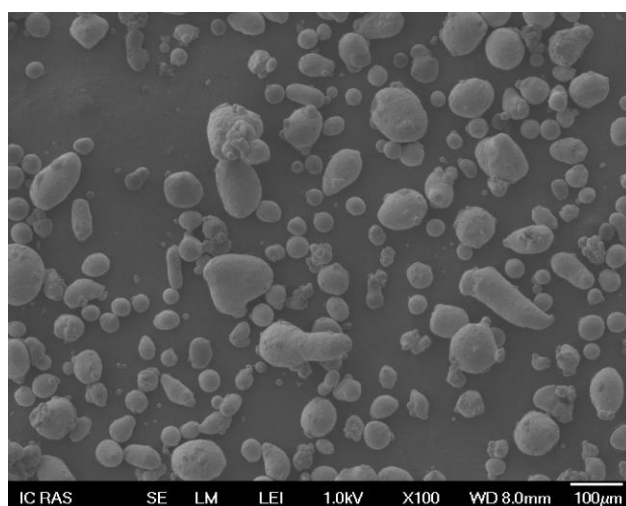
2. В качестве исходных продуктов реакции окисления являлись порошки алюминия с различным средним размером частиц: от 4 мкм до 29 мкм. На Рисунке 23 представлены выполненные с помощью сканирующего электронного микроскопа снимки частиц упомянутых порошков. Можно отметить, что с уменьшением дисперсности (увеличением среднего размера частиц порошка) форма частиц, как правило, теряла правильную сферическую форму и становилась вытянутой.





a)

б)



в)

Рисунок 23 – Снимки частиц исследуемых порошков алюминия, выполненных на сканирующем электронном микроскопе: от мелкодисперсного а) до более крупного в)

3. Эксперименты по гидротермальному окислению состояли из двух частей: первая – это исследование кинетики окисления алюминиевого порошка, вторая – наработка массы бемита. В качестве исходных материалов для проведения экспериментов были выбраны порошки алюминия с различным гранулометрическим составом.

Исследование кинетики окисления определенного порошка алюминия заключалось в проведении с данным порошком впрыска суспензии из смесителя в реактор, предварительно разогретый до определенной температуры (320-350 °C),



выдержки реактора после этого в течение нескольких минут и регистрации в ходе данной выдержки показаний датчиков давления и температуры.

Для проведения экспериментов вначале приготавливалась суспензия алюминиевого порошка с водой в смесителе. Температура суспензии в смесителе была комнатной. Массовое отношение воды к алюминию  $\varphi = \frac{m_{H_2O}}{m_{Al}} = 8$  для всех порошков.

После приготовления суспензии в смесителе реактор нагревался до определенной температуры. При этом в ходе нагрева реактора для создания в нем влажного насыщенного водяного пара в него подавалась вода. Вода в реактор подавалась с помощью насоса высокого давления из емкости с дистиллированной водой.

После нагрева реактора до определенной температуры в него осуществлялся впрыск алюмоводной суспензии из смесителя. Продолжительность ввода алюмоводной суспензии в реактор составляла 20 сек.

Кинетика окисления алюминия изучалась по скорости изменения термодинамических параметров (давления и температуры) реактора после ввода в него алюмоводной суспензии. Изменение термодинамических параметров реактора регистрировалось с помощью датчиков температуры и давления.

После завершения химической реакции продукты окисления выводились из реактора снизу в емкость приема продуктов окисления (см. рисунок 5).

После проверки кинетических характеристик эксперимент по гидротермальному окислению алюминия продолжался и заключался в переработке оставшегося алюминия, замешенного в смесителе, с целью наработки массы бемита.

Наработка массы бемита осуществлялась в непрерывном автоматическом режиме по циклограмме. Продолжительность непрерывной закачки суспензии составляла 105 сек. Количество циклов определялось остатком суспензии в смесителе.

В процессе непрерывной работы реактора вывод из него параводородной смеси осуществлялся по команде датчика давления  $P_2$  через клапан ОК6. При

достижении давления в реакторе 17 МПа клапан ОК6 открывался, при достижении 16 МПа – закрывался. Таким образом, давление в реакторе поддерживалось в заданном диапазоне. Из реактора параводородная смесь поступала в теплообменник-конденсатор для конденсации водяного пара. Из теплообменника-конденсатора водород и сконденсировавшаяся вода поступали в барботер, в котором происходило отделение водорода от жидкой воды. Водород удалялся на свечу, а сконденсировавшаяся вода скапливалась в барботере. Вывод снизу реактора твердых продуктов окисления осуществлялся по завершении очередного цикла.

4. На рисунке 24 представлена зависимость показаний датчика давления от времени после начала впрыскивания алюминиевой суспензии. Первоначальное уменьшение давления объясняется охлаждением реактора после ввода холодной воды, последующий рост связан с выделением водорода, разогревом параводородной смеси от реактора.

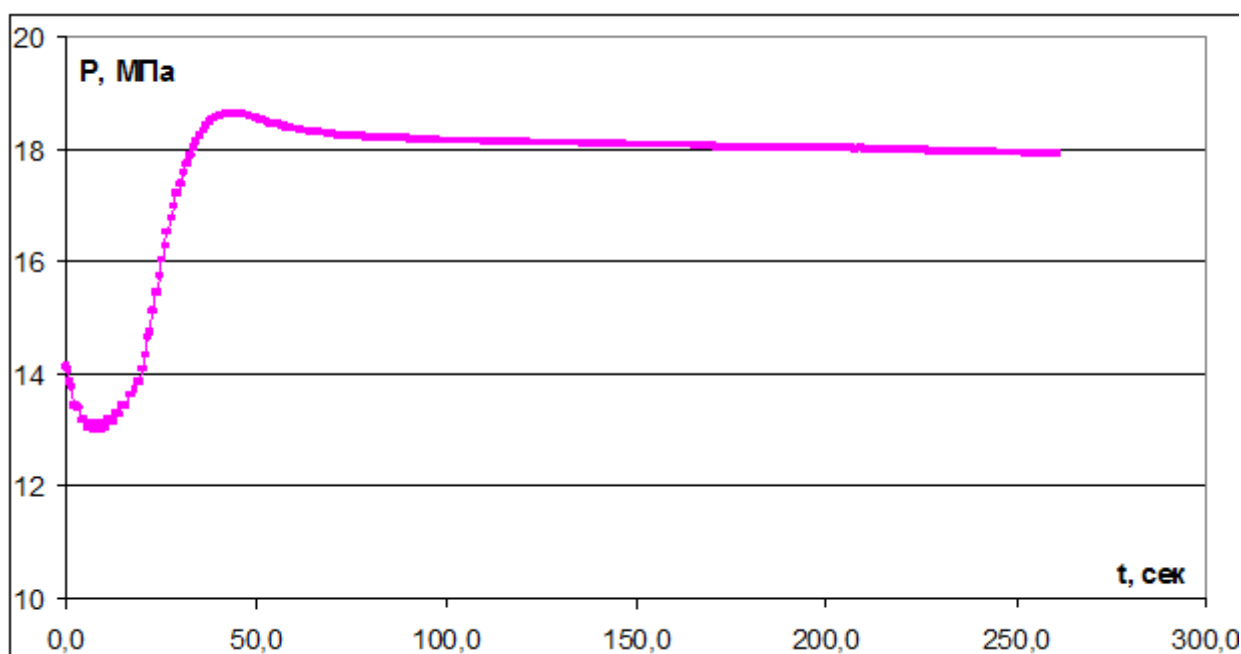
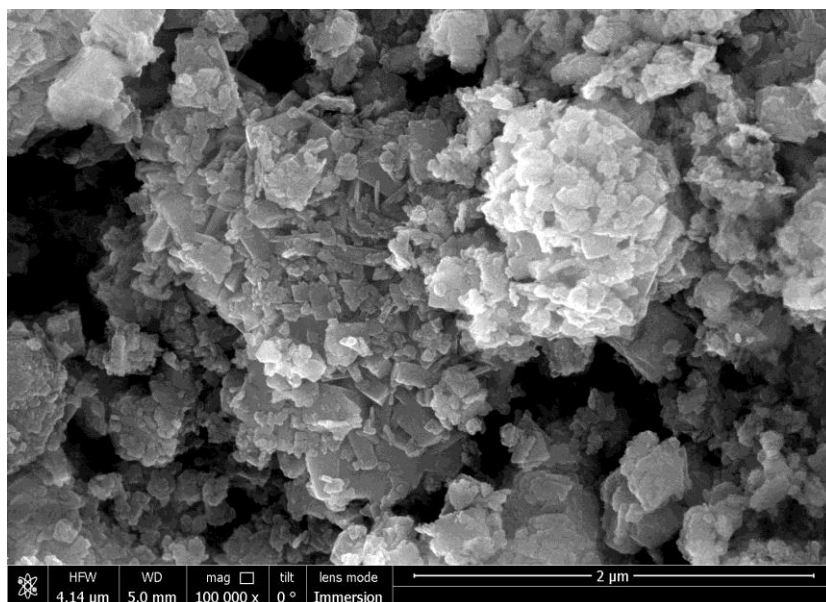


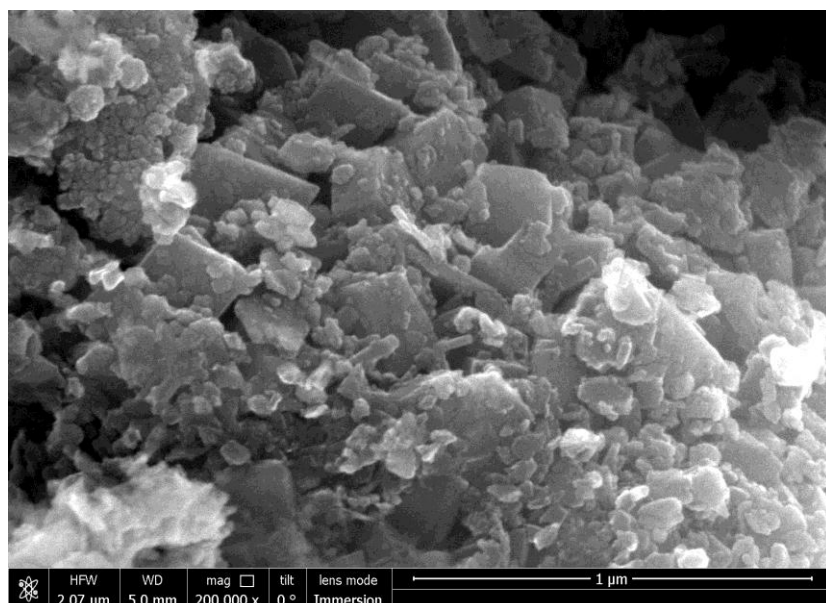
Рисунок 24 – Зависимость показаний датчика давлений от времени после ввода алюминиевой суспензии.

Основным продуктом процесса гидротермального окисления алюминия является бемит, произведенный из различных порошков алюминия, характеристики которых упоминались выше. Так как объём внутренней части реактора составляет примерно 7 л, поэтому для получения бемита в количестве до 5 кг было создана

программа, согласно которой АСКУ контролировала непрерывный процесс получения бемита без прямого участия оператора. Непрерывный процесс осуществлялся в течении нескольких часов. На рисунке 25 а) и б) представлены снимки одного из продуктов гидротермального окисления мелкодисперсного порошка алюминия. В результате фазового анализа продуктов гидротермального окисления на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 было установлено, что фазовый состав наработанных экспериментальных образцов: 100 %  $\gamma$ -AlOOH (бемит). Погрешность метода составляла 1 %.



а)



б)

Рисунок 25 – Снимок бемита, полученного из мелкодисперсного порошка алюминия.

Акт о наработке экспериментальных образцов бемита для получения  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты представлен в Приложении Б.

## 8. Разработка и изготовление блока термической обработки бемита

Полученный в когенерационной энергетической установке КЭУ-10 продукт – бемит – в виде жидкой пульпы помещают в термошкаф для удаления жидкой воды. После нескольких часов сушки из высушенного бемита необходимо удалить кристаллизованную воду, а затем отжечь полученное вещество в печи при температуре более 1300 °С для перевода оксигидроксида алюминия  $\text{AlOOH}$  в  $\alpha$ -оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для этой цели создан блок вакуумно-термической обработки.

### 8.1. Сооружение

Блок вакуумно-термической обработки будет располагаться в специальном чистом помещении для получения конечного высокочистого продукта –  $\alpha$ -оксида алюминия со смежным тамбуром-раздевалкой. Схема обеих комнат и блока вакуумно-термической обработки приведена на рисунке 26. Несущие конструкции здания удовлетворяют двум группам предельных состояний по ГОСТ 27751-88\* и

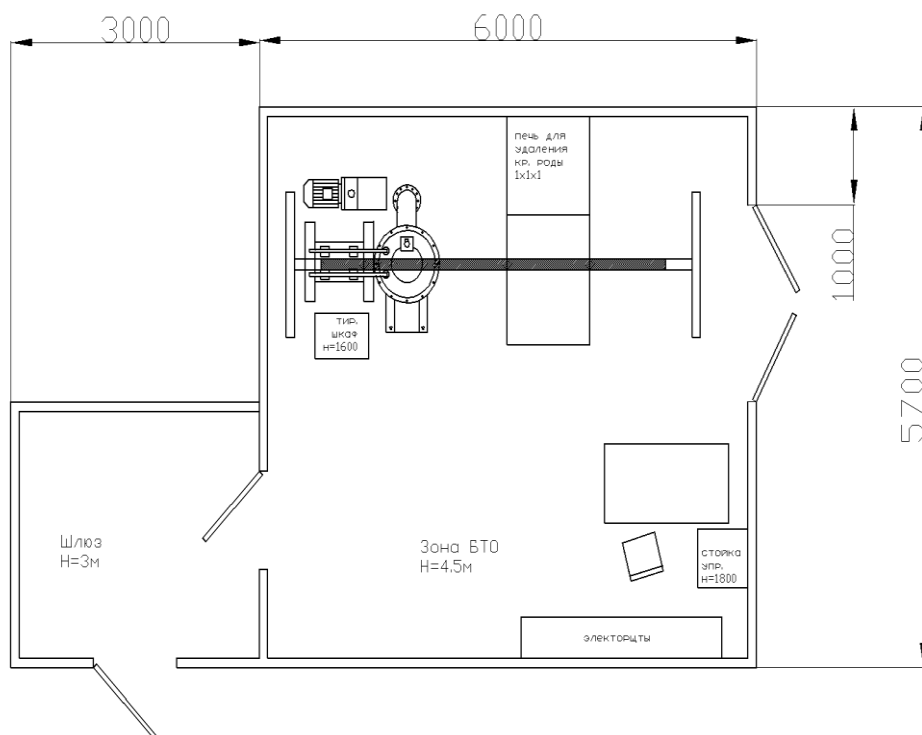


Рисунок 26 – Схема помещения для получения высокочистого оксида алюминия.

представляют собой пространственный металлический каркас из квадратного профиля 100х7 ГОСТ 8639 из стали С255 ГОСТ 27772-88. Допустимая нагрузка на пол во всех помещениях – не менее 500 кгс/м<sup>2</sup>.

Пол в аппаратном отсеке выдерживает нагрузку от устанавливаемого оборудования весом:

- печь вакуумная – 1500 кг;
- грузоподъемное устройство – 1000 кг.
- Высота от пола до потолка не менее:
- 3 м (в чистоте) – тамбур-раздевалка;
- 4,5 м (в чистоте) – помещение стенда.

Наружная входная дверь металлическая, утепленная, оборудованная механическим замком. Габаритные размеры дверного проема: 1000х2000 мм.

Внутренняя дверь выполнена из ПВХ-профиля, с уплотнением по периметру. В стене и крыше, в соответствии с планом, установлены люки. Строительные конструкции здания должны обеспечивать защиту от шума и вибрации в соответствии с требованиями, изложенными в СанПиН 2.2.2.542-96.

Общие требования к отделочным материалам соответствуют ГОСТ Р 51110-97\*. Отделка здания – окраска металлического каркаса. Утепление здания осуществляется сэндвич-панелями толщиной 100 мм. Внутренние стены и потолок здания выполнены в светлых тонах. Напольные покрытия ровные, выполненные из стойкого к истиранию материала. Общие требования к покрытиям – по ГОСТ 9.032-74\* и ГОСТ 9.301-79\*. Окрашенные поверхности ровные без потеков, пятен, пузырей и посторонних включений. Отслаивание и шелушение покрытия отсутствует. Полы выполнены из антистатического износостойкого линолеума.

Тамбур-раздевалка представляет собой комнату размером 3х3 метра, в которой будет находиться шкаф для одежды персонала, как для работы в чистой комнате, так и отделение для работы вне блока вакуумно-термической обработки. Помимо этого в тамбуре будет располагаться аргоновая рампа из соображений

сохранения чистоты в главной комнате. Тамбур отделен от главной комнаты герметично закрывающейся дверью. В тамбуре предусмотрено электроосвещение.

Процесс получения высокочистого оксида алюминия будет происходить в главной комнате размером 6х5,7 метра, в которой находится оборудование для термической обработки. В крыше предусмотрено вентиляционное отверстие. Помимо оборудования для проведения термической обработки в комнате будет находиться вспомогательное оборудование: столы, стулья, компьютеры, шкафы управления и т.д.

## **8.2. Муфельная печь**

Первым этапом термической обработки является отжиг в муфельной печи LT 40/12, характеристики которой приведены ниже и внешний вид представлен на рисунке 27.



Рисунок 27 – Муфельная печь LT 40/12

На данном этапе производится удаление из обрабатываемого образца кристаллизованной воды, сохраняющейся после удаления жидкой воды из образца бемита. Результатом этой стадии очистки станет образец бемита, в котором

отсутствует вода, однако образец содержит множество других примесей металлов и других веществ.

#### Технические характеристики:

$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}:$	1700
$T_{\text{номин}}, ^\circ\text{C}:$	1650
Точность выставления температуры, $^\circ\text{C}:$	$\pm 1$
Скорость нагрева, $^\circ\text{C}/\text{мин}:$	0 - 20
Рабочий объем камеры, л:	36
Размер камеры (Ш $\times$ Г $\times$ В), мм:	400 $\times$ 300 $\times$ 300
Номинальная мощность:	16,0 кВт
Электропитание:	380 В, 3-ф.

Особенности муфельной печи LT 40/12 для термообработки до 1200  $^\circ\text{C}$ :

- Модель LT с подъемной дверцей, где горячая сторона отведена от оператора.
- Нагрев осуществляется с помощью керамических нагревательных панелей с трех сторон.
- Нагревательные элементы, интегрированные в керамические панели, надежно защищены от копоти, нагара и брызг и могут быть легко заменены.
- Высококачественный волокнистый муфель, полученный вакуумным прессованием.



- Корпус выполнен из структурированных листов нержавеющей стали.
- Двойные стенки корпуса обеспечивают низкую температуру внешних стенок корпуса печи и высокую температурную стабильность.
- Регулировка приточного воздуха осуществляется с помощью заслонки, размещенной в дверце печи.
- Отверстие для выходящего воздуха/газов расположено в задней стенке печи.

### 8.3 Вакуумная печь

Печь предназначена для термообработки корунда массой не более 30 кг из обезвоженного и прокаленного бемита. Печь может использоваться как в лабораторных условиях, так и для промышленного производства корунда высокой чистоты. Внешний вид вакуумной печи представлен на рисунке 28, технические характеристики приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Технические характеристики вакуумной печи Ника-М60

Номинальная мощность, кВт	100
Максимальная температура отжига, °С	2000
Номинальная температура отжига образца, °С	1850
Частота, Гц	50
Диапазон регулирования выходной мощности, кВт	10 - 100
Отклонение выходной мощности, %	0,2
Давление инертного газа в термокамере, не более, Па	$1,5 \times 10^5$
Предельное остаточное давление в камере, Па	$5 \times 10^{-3}$
Расход охлаждающей воды, не более м <sup>3</sup> /ч	7
Габаритные размеры составных частей установки составляют (Д x Ш x В), мм:	
-модуль термокамеры;	1550 x 1450 x 3100
-стойка управления;	610 x 600 x 1800

Продолжение таблицы 3

-тиристорный регулятор напряжения	650 x 450 x 1600
Масса составных частей установки, кг:	
-стойка управления;	120
-модуль термокамеры;	1300
- тиристорный регулятор напряжения	120
Средний срок службы установки до списания не менее 8 лет.	

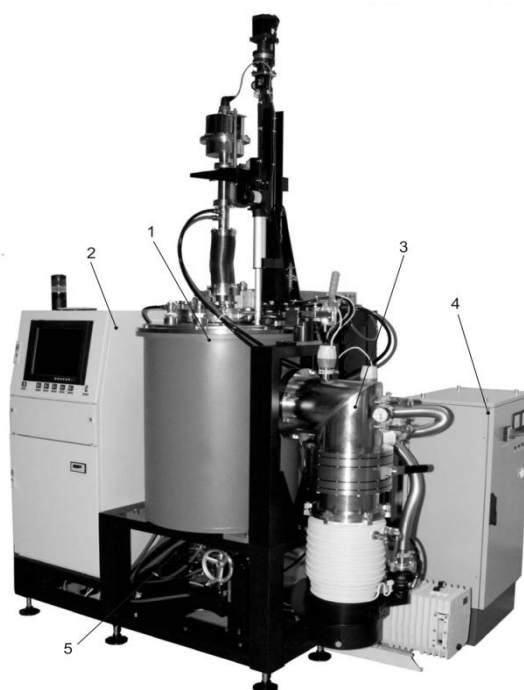


Рисунок 28 – Печь для вакуумной термообработки "Ника-М60": 1 – модуль термокамеры, 2 – система автоматизации, 3 – система форвакуумной откачки с форвакуумным и диффузионным насосами, 4 – тиристорный регулятор, 5 – система водяного охлаждения.

### 8.3.1. Термокамера вакуумной печи

Внешний вид камеры представлен на рисунке 29. Камера предназначена для установки в ней теплового технологического узла и рассчитана на работу в вакууме до  $10^{-8}$  мм.рт.ст. Камера (1) имеет фланец для присоединения вакуумного поста (2), штуцеры для входа и выхода воды. На верхней части камеры имеется основная

крышка камеры (3), которая крепится к корпусу камеры и уплотняется вакуумным шнуром. На основной крышке камеры установлены токовводы (9) для крепления резистивного нагревателя. Дверь отсека (4) уплотняется с основной крышкой камеры при помощи трех специальных винтов (5). На двери отсека имеется центральный фланец для ввода верхнего штока (7), и два смотровых окна (8), защищенных светофильтрами и металлическими шторками, открытие которых осуществляется при помощи ручек (6). На дне отсека имеются фланцы (10) для закрепления камеры на станине.

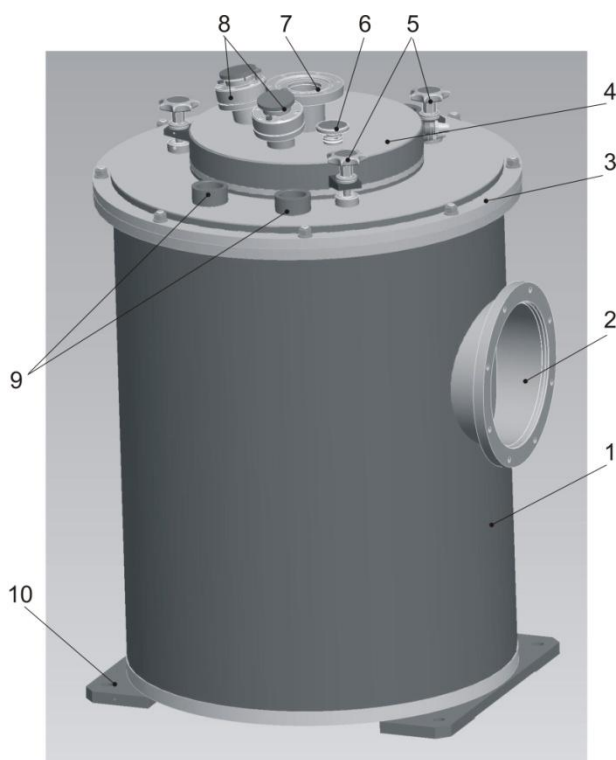


Рисунок 29 – Термокамера.

### 8.3.2. Нагреватель

Нагреватель предназначен для создания температурного поля, являющегося источником разогрева тигля с шихтой, расположенной внутри тепловой зоны нагревателя. Нагреватель, располагается в камере, закрытой крышками и состоит из 20 вольфрамовых ламелей П-образной формы, трех кольцевых прутков и четырех присоединительных фланцев с уплотнительными кольцами. Нагреватель крепится к

токовводам, которые имеют входной и выходной штуцера для подвода водяной системы охлаждения.

### **8.3.3. Каркас**

Каркас является опорной площадкой для камеры и согласующего устройства. Конденсаторные батареи согласующего устройства электрически изолированы от металлических частей каркаса. С боковых сторон каркас закрыт декоративными панелями, сверху закрыт защитным кожухом. В передней части каркаса установлена линейка, показывающая положение тигля в камере. Горизонтальный уровень каркаса выставляется с помощью регулируемых опор

### **8.3.4. Вакуумная система**

Вакуумная система предназначена для получения вакуума в термокамере печи, напуска атмосферы и, по необходимости, заполнения камеры технологическим газом (аргоном, азотом и т. д.). Система состоит из пластинчато-роторного вакуумного насоса с фильтром входящих газов, высоковакуумного диффузионного насоса, расположенного на трубопроводах, шибера, двух широкодиапазонного датчиков вакуума, которые отсекаются от камеры вакуумными клапанами. Для напуска атмосферы или технологического газа в камеру служат ручные клапаны напуска. Для визуального контроля давления в камере служит мановакуумметр.

### **8.3.5. Гидросистема**

Система водяного охлаждения, изображенная на рисунке 30, состоит из входного (1) и сливного (2) коллекторов, закрепленных на мобильной стойке (3). Крепление коллекторов позволяет регулировать высоту входного и сливного штуцеров над полом. Контроль давления на входе в систему контролируется по

стрелочному манометру (4), расположенному на входном коллекторе. Так же на входном коллекторе располагаются двенадцать ручных вентилях (5), позволяющих регулировать расход воды в каждом канале, который контролируется при помощи расходомеров (6). На сливном коллекторе располагаются датчики температуры охлаждающей жидкости (7), позволяющие контролировать температуру воды на сливе в каждом канале. Коллекторы заканчиваются штуцерами для подсоединения к магистралям системы водоснабжения с помощью шлангов. Так же имеется возможность установки входного и сливного коллекторов непосредственно на входную и сливную магистраль соответственно.

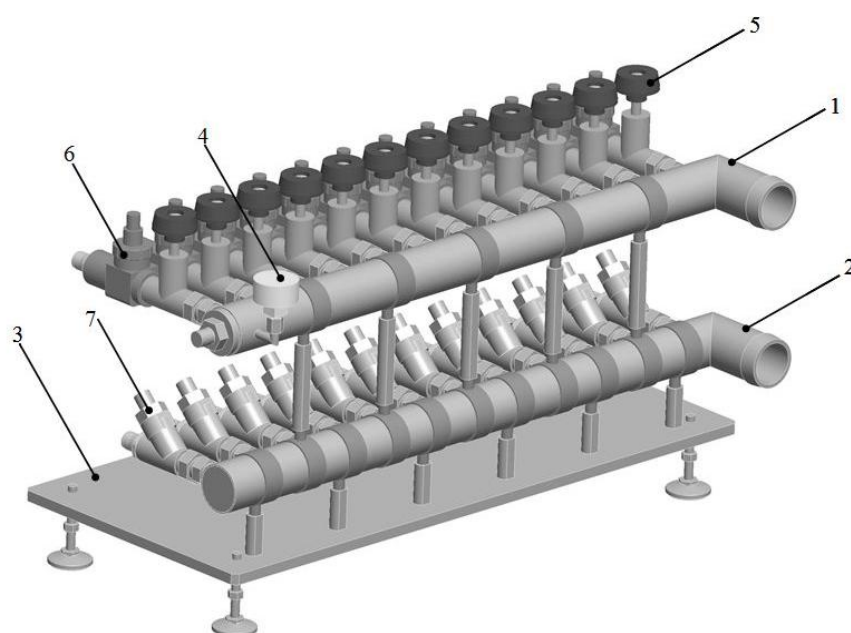


Рисунок 30 – Гидросхема: 1 – входной коллектор, 2 – выходной коллектор, 3 – основание, 4 – манометр, 5 – ручной вентиль, 6 – расходомер, 7 – датчик температуры, 8 – силовой трансформатор, 9 – тиристорный регулятор напряжения.

#### Требования к охлаждающей воде:

- температура воды на входе в систему не более 20 °С;
- водородный показатель рН в пределах от 5 до 7,5;
- количество нерастворимых осадков (механических примесей) не более 12мг/л;
- удельное электрическое сопротивление не менее 4 кОм/см;
- жесткость воды не более 8,5 моль/м<sup>3</sup>;

- давление воды от 0,15 до 0,3 мПа (1,8 – 2,2 кгс/см<sup>2</sup>);
- размер ячеек сетки фильтра, установленной на входе системы охлаждения, не более 1х1 мм.

Характеристики системы охлаждения: расход воды не более 7 м<sup>3</sup>/ч.

### 8.3.6. Система автоматизации

Система автоматизации, изображенная на рисунке 31, состоит из устройств распределенного ввода-вывода, модуля измерения веса кристалла, шаговых двигателей с необходимыми силовыми модулями и контроллером, вакуумных компонентов.

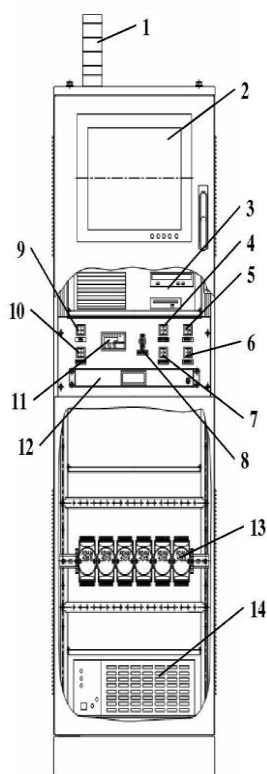


Рисунок 31 – Стойка управления: 1 – сигнальная колонна; 2 – промышленный монитор 15"; 3 – системный блок ЭВМ; 4 – кнопка включения/выключения вакуумного механического насоса; 5,6 – кнопки включения/выключения электромагнитного клапанов камеры; 7 – кнопка включения/выключения вакуумного диффузионного насоса; 8 – кнопка включения/выключения звукового предупреждения об аварии; 9 – кнопки включения/выключения источника питания и стойки управления; 10 – кнопка включения/выключения контроллера датчика вакуума; 11 – контроллер датчика вакуума; 12 – клавиатура в выдвижной панели, мышь; 13 – электронные устройства сбора-обработки данных; 14 – источник бесперебойного питания.

Элементы системы автоматизации устанавливаются в стойке управления. Питание устройств осуществляется через два сетевых фильтра.

На левой боковой внутренней стенке шкафа стойки расположены электромагнитные контакторы. На правой боковой внутренней стенке шкафа управления расположено устройство дистанционного управления трансформатором и его источник питания. В нижней части стойки управления расположены контроллеры управления двигателями перемещения и вращения кристалла, АЦП датчика веса и источники питания электронных устройств.

Функционально система автоматизации установки “Ника-М60” состоит из следующих каналов: канал измерения температуры, канал управления мощностью нагрева, канал управления вакуумной системой, канал блокировок и канал управления двигателями.

Канал управления вакуумной системой обеспечивает управление форвакуумным и диффузионным насосом, ручное управление вакуумными клапанами, регистрацию данных о величине вакуума компьютером; состоит из двух широкодиапазонных датчиков вакуума, «нормально замкнутых» вакуумных клапанов и блока управления вакуумной системой. Широкодиапазонный датчик вакуума измеряет давление от атмосферного до  $10^{-7}$  Па. Имеет линейный выходной сигнал и настраиваемые пороги срабатывания.

Блок управления вакуумной системой располагается в стойке управления и представляет собой панель, на которой расположены следующие элементы управления и контроля:

- цифровой малогабаритный дисплей;
- кнопка включения вакуумметра;
- кнопка включения форвакуумного насоса;
- кнопка включения диффузионного насоса;
- кнопки включения электромагнитных клапанов.

Цифровой малогабаритный дисплей отображает давление в мбар, Торр или Па, поддерживает два датчика, содержит два настраиваемых 1 А реле, два аналоговых выхода 0 - 10В и интерфейс RS-232.

Установка "Ника М60" оборудована системой аварийной сигнализации по каналу мощности нагрева, протоку и температуре выходящей воды, и уровню вакуума в камере и на форлинии. Срабатывание аварийной сигнализации реализовано по двум уровням – предупреждение и авария.

Блокировки по протоку и температуре воды в сливном коллекторе обеспечивают:

- включение звуковой и световой сигнализации при снижении протока воды ниже  $6\text{ м}^3/\text{ч}$ ;

- включение звуковой и световой сигнализации при повышении температуры воды выше  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Блокировки по степени разрежения в рабочей камере обеспечивают:

- остановку автоматического подъема напряжения на нагревателе и включение световой сигнализации при повышении остаточного давления в камере более  $1,3 \cdot 10^{-2}\text{ Па}$  ( $1 \cdot 10^{-4}\text{ мм. рт. ст.}$ );

- включение звуковой и световой сигнализации при повышении остаточного давления в камере более  $13\text{ Па}$  ( $10^{-1}\text{ мм рт. ст.}$ ).

При отключении напряжения питания установки продолжительностью до 3 секунд система управления нагревом, нагрев и вакуумная система автоматически включаются при появлении напряжения в сети.

Предусмотрена блокировка питания нагревателя по максимальному току нагревателя.

Канал управления мощностью нагревателя обеспечивает управление мощностью низковольтным аналоговым сигналом напряжением 0 – 10 В в ручном режиме или цифровым сигналом через соответствующий интерфейс.



### 8.3.7. Система электропитания печи

Система электропитания печи включает в себя трансформаторы с водяным охлаждением. Управление режимами работы трансформатора осуществляется через тиристорный регулятор напряжения.

Габариты тиристорного регулятора 640x450x1600 мм.

Трансформатор, питающий нагреватель, мощностью до 80 кВт.

Трансформатор, питающий нагреватель, запитан от отдельного сетевого фидера.

Диапазон регулирования выходной мощности трансформатора: не менее чем от 10 до 100%.

Электропитание нагревателей осуществляется через медные водоохлаждаемые токовводы переменным током 50 Гц, силой до 10000 А и напряжением до 10 В.

Управление мощностью, подающейся на первичную обмотку трансформатора, осуществляется с помощью регулятора тиристорного типа. Электропитание тиристорного типа осуществляется от двух фаз трехфазной сети 380 В и нейтрального провода.

Устройство размещено в металлическом шкафу и имеет место для подключения провода заземления.

Нестабильность мощности на нагревателе не превышает  $\pm 0,2\%$  от номинального значения.

Максимальное значение напряжения в момент пуска (на холодном нагревателе) не превышает 0,8 В.

Устройство принимает сигнал задания мощности по цифровому помехозащищенному интерфейсу от управляющей ЭВМ и передает сигнал о вырабатываемой мощности по тому же интерфейсу в управляющую ЭВМ.

Питание стойки управления системы автоматизации должно осуществляться от трехфазной четырехпроводной сети переменного тока 3ф+N напряжением  $(3 \times 380 \pm 10\%)$  В с частотой  $(50 \pm 1)$  Гц через провод ПВС 4x1,5 от трехфазной розетки и однофазной цепи переменного тока напряжением  $(220 \pm 10\%)$  В с

частотой ( $50 \pm 1$ ) Гц через провод ПВС 3х1,5 от однофазной розетки "Евростандарт" с заземляющим контактом.

Для питания нагревателя в технологическом процессе используется трансформатор ТК-501. Управление режимами работы трансформатора осуществляется через тиристорный регулятор напряжения, показанный на рисунке 32.

На передней панели (5) тиристорного регулятора напряжения расположены высоковольтный контактор (1), амперметр (2), вольтметр (3), розетка 24 В для подключения внешних устройств (4) и ручка открывания передней панели (8). Боковая панель (7) имеет перфорацию для воздушного охлаждения (10), кнопку экстренного отключения питания (9) и фланцы для подключения силового электропитания (6). Подробно о конструкции и работе трансформатора ТК-501 описано в ЭД, тиристорного регулятора напряжения КУНИ.435342.002.

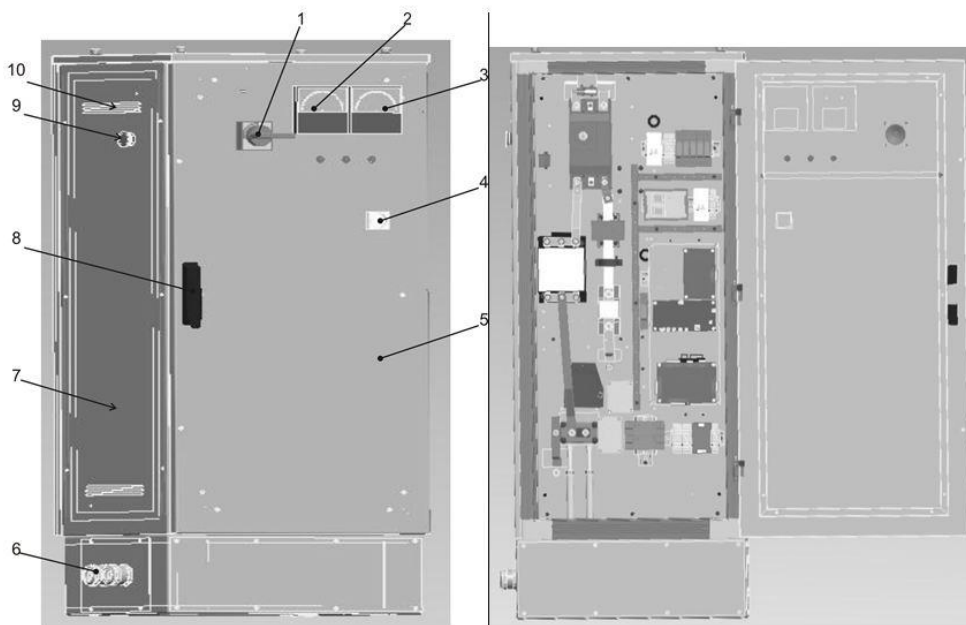


Рисунок 32 – Тиристорный регулятор напряжения.

#### 8.4. Грузоподъемное оборудование

Грузоподъемное оборудование (ГПО) обеспечивает перемещение тяжелых изделий между упомянутыми печами термообработки. Комплектация ГПО:

- малый козловый кран;

- таль электрическая канатная;
- система управления.

Технические особенности ГПО:

- Габаритные размеры малого козлового крана:
  - Ширина – 1,5 м
  - Высота - не более 3,9 м
  - Длина – 5 м
- Максимальная высота подъема по крюку – 2,8 м
- Полное горизонтальное перемещение тали – 4,8 м
- Грузоподъемность тали с одинарным полиспастом – 500 кг.
- Конструкция тали предусматривает замену металлического троса синтетическим.
- Конструкция тали обеспечивает возможность работы как с полиспастом, так и без него, с соответствующим изменением грузоподъемности.
- Механизмы подъема и перемещения тали – электрические.
- Приводы механизма подъема и перемещения тали должен быть оборудованы частотными преобразователями.
- Колеса каретки перемещения тали должны быть выполненными из неметаллического материала. Допускается применение металлических колес с неметаллическими бандажами.

Механизм перемещения малого козлового крана обеспечивает надежную фиксацию крана на месте.

Эскизная конструкторская документация на блок термической обработки бемита представлена в Приложении В.

Акт об изготовлении блока термической обработки бемита представлен в Приложении Г.

## **9. Разработка модернизированной системы пульверизации алюминия**

Целью работ по разработке модернизированной системы пульверизации алюминия являлось создание системы распыления (пульверизации) жидкого алюминия с поддержанием постоянного уровня жидкого металла в печи пульверизации для дополнительного увеличения выхода востребованных алюминиевых порошков (фракция менее 10 мкм).

### **9.1. Обоснование работ по разработке модернизированной системы пульверизации алюминия**

Все мировые производители алюминиевых порошков контролируют уровень металла перед распыляющей форсункой, колебания которого не должны превышать более  $\pm 1$  см, т.к. это влияет на качество пульверизата и следовательно на качество готовой продукции.

Стабильный уровень металла поддерживается постоянной подачей металла в печь пульверизации (маленькими порциями) в жидком виде (печь накопитель перед каждой печью пульверизации) или подачей твердого металла в плавильную печь пульверизации тоже согласно производительности (расходу) металла (небольшими порциями). В любом другом случае, когда происходят колебания металла в печи пульверизации (заливка металла большими порциями, более 200 кг), процесс пульверизации увеличивает себестоимость производства, и чем больше колебания, тем больше увеличение себестоимости. Колебания металла в печи пульверизации приводят к следующему:

1. Уменьшение времени работы форсуночного устройства (ПМВ – 12 часов ПМШ – 4 часа).
2. Интенсивное образование шлаков (корунда) на стенках ванны, снижение объема ванны.

3. Интенсивное образование неметаллических включений в момент заливки металла, влияющих на процесс формирования порошков в пылесадительной камере – увеличивает крупность порошков.

4. Снижение качества распыления алюминия: форсунка с вакуумной составляющей, засасывающая металл, при снижении уровня металла меньше поступает в газовый поток, увеличение уровня больше поступает – во всех случаях гранулометрический состав пульверизата меняется.

Изменения температуры металла в ванне в момент заливки алюминия нарушает технологический режим распыления, ухудшая качество пульверизата.

Существующая технология распыления алюминия для производства мелкодисперсных порошков не позволяет нагревать металл более 850 градусов. Причины кроются в низком КПД теплоотдачи нагревательных элементов. Спираль из полосы нихрома спрятаны в туннельных каналах, изготовленных из огнеупорного кирпича, который много поглощает тепловой энергии. Необходима современная бетонная футеровка печей, которая позволит при тех же затратах э/э увеличить температуру металла до 950 градусов.

Бетонная футеровка позволит увеличить межремонтный цикл, снизить уменьшение объема ванны печи в процессе эксплуатации, увеличить время качественного цикла распыления и, самое главное, позволит увеличить температуру алюминия до 950 градусов без дополнительных затрат на э/э в процессе эксплуатации.

Сейчас на предприятии межремонтный цикл футеровки составляет 3 года. Срок службы современной бетонной футеровки составляет 8-9 лет.

Данная работа по разработке модернизированной системы пульверизации алюминия позволит:

1. Увеличить выход мелкодисперсной фракции менее 10 мкм на 12,4 %.
2. Увеличить межремонтный цикл футеровки печей (до 8-9 лет вместо 3 лет).
3. Увеличить время качественного цикла распыления.
4. Увеличить температуру алюминия без дополнительных затрат на электроэнергию в процессе эксплуатации.

5. Поддерживать постоянный уровень металла в печи pulverизации.

## **9.2. Технические и технологические решения**

### **9.2.1. Существующее положение**

При производстве алюминиевых порошков используют метод распыления (pulverизации) расплавленного металла. Жидкий алюминий транспортируется из электролизного цеха вакуум-ковшами. Уровень металла в плавильных печах колеблется (непостоянен), снижая ресурс форсуночного устройства, ухудшая качество pulverизата. На сегодняшний день содержание фракции до 10 мкм в pulverизате составляет 10-15%, остальное – более 10 мкм – «отсевы» (нерентабельный продукт). Дополнительные затраты: на содержание миксера, накопителя и по обслуживанию, кап. ремонт, затраты на э/э 130-150 Мвтчас/месяц, людские ресурсы для чистки миксера от шлаков.

Вязкость алюминия напрямую зависит от содержания мелкодисперсной фракции в pulverизате. Существующая технология распыления алюминия для производства мелкодисперсных порошков не позволяет нагревать металл более 850 градусов. Причины кроются в низком КПД теплоотдачи нагревательных элементов. Спираль из полосы нихрома спрятаны в туннельных каналах, изготовленных из огнеупорного кирпича который много поглощает тепловой энергии.

### **9.2.2. Описание технологических решений**

Для модернизации системы pulverизации алюминия и увеличения мелкодисперсной фракции менее 10 мкм в pulverизате устанавливается следующее оборудование:

1. Печь pulverизации с порцией заливки  $Q=0,5$  т непосредственно перед пылеосадителем, с закрывающейся форсункой для поддержания температуры

форсунки, с лазерным программируемым уровнем металла, с датчиком температуры металла.

2. Печь накопителя металла Q=4-5 т, с автоматической системой перелива в печь пульверизации, с карманом для заливки металлом, МГД насосом для переливки.
3. Компьютерную систему контроля и управления процессом поддержания уровня металла.
4. Огнеупорную футеровку двух печей из современного огнеупорного бетона.

Акт модернизации системы пульверизации алюминия, в том числе перечень выполненных работ представлен в Приложении Д.

## **10. Проведение экспериментальных исследований повышения качества порошка, используемого при получении $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты**

В ходе экспериментальных исследований повышения качества порошка, используемого при получении  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты, были проведены работы по исследованию 6-ти образцов алюминиевых порошков по направлениям:

- определение толщины и структуры оксидной плёнки;
- определение наличия органических веществ;
- определение наличия нитрида алюминия;
- определение наличия оксинитрида алюминия;
- определение наличия оксигидроксида алюминия;
- определение структуры и наличия альфа- и гамма-оксидов;
- выполнение микрофотосъёмки (определение динамики изменения сферической фракции).

В результате экспериментальных исследований повышения качества порошка, используемого при получении  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты, были сделаны следующие выводы:

1. Образец № 1 в макромасштабе распределён довольно равномерно, иногда встречаются крупные частицы неправильной формы. При более детальном рассмотрении крупных частиц, видны следы застывания металла и спекания крупных частиц с более мелкими, что говорит о том, что частица некоторое время находилась в жидком состоянии. Частицы неправильной формы составляют около 20-30 % от общего числа.

2. Образец № 2 в макромасштабе имеет большой разброс в формах и размерах частиц, очень неоднороден. Основную массовую составляющую порошка определяют частицы неправильной каплевидной или рваной формы с размерами до 0,7 мм. При более детальном рассмотрении видно, что имеет место спекание частиц в большие агломераты, а также присутствуют частицы в виде застывших капель



металла, к некоторым из которых частично прилипали и плавилась более мелкие частицы. Процент частиц неправильной формы составляет около 50 % и выше.

3. Образец № 3 практически ничем не отличается от образца № 1. Частицы также в большинстве своём имеют сферическую форму. Но и каплевидные формы, и спекание частиц также имеют место быть. По сравнению с образцом № 2, частицы здесь распределены равномерно. Частицы неправильной формы составляют около 20-30 % от общего их числа.

4. Образец № 4 по своему составу частиц ничем не отличается от образца № 2. Также здесь присутствует и спекание частиц в агломераты и их сплавление между собой, а также обилие каплевидных частиц металла с размерами до 0,5 мм. Процент частиц неправильной формы составляет около 50 %.

5. Образец № 6 имеет очень ровное распределение частиц: как по размерам, так и по форме частиц порошка. Процент частиц неправильной формы менее 3 %. Этот порошок практически однородный.

6. После анализа полученных электронных фотографий образцов алюминиевого порошка установлено, что во всех образцах крупные частицы содержат пробы:

№ 2 (больше всего) и № 4,

№ 3 и № 4 – примерно одинаковое количество,

№ 6 – крупных частиц практически не содержит.

7. Закономерность изменения геометрии частиц явно выражена в образце № 2 (больше всего) и № 4 (примерно одинаковое количество); № 6 – изменений формы частиц практически нет. В образцах № 1 и № 3 в равной степени присутствуют частицы, имеющие отклонения от сферической формы.

8. Результат измерений толщины оксидной плёнки в исследованных порошках равен в среднем 5,0-6,5 нм:

- Образец № 1 – Частица 1 - 1 – 5,7 нм; 2 - 4,7 нм; 3 - 6,6 нм;  
Частица 2 - 1 – 9,2 нм; 2 - 8,7 нм; 3 - 8,4 нм;
- Образец № 2 – Частица 1 - 1 – 5,4 нм; 2 - 6,5 нм; 3 - 4,9 нм;  
Частица 2 - 1 – 3,8 нм; 2 - 5,8 нм; 3 - 5,2 нм;
- Образец № 3 – Частица 1 - 1 – 3,7 нм; 2 - 4,2 нм; 3 - 5,6 нм;

- Частица 2 -1 – 3,7 nm; 2 - 4,7 nm; 3 - 3,7 nm;
- Образец № 4 – Частица 1 - 1 – 5,7 nm; 2 - 6,6 nm; 3 - 8,5 nm;  
Частица 2 -1 – 6,3 nm; 2 - 5,3 nm; 3 - 4,7 nm;
- Образец № 5 – Частица 1 -1 – 3,7 nm; 2 - 4,1 nm; 3 - 3,9 nm;  
Частица 2 -1 – 3,6 nm; 2 - 3,9 nm; 3 - 3,7 nm;
- Образец № 6 – Частица 1 -1 – 5,8 nm; 2 - 4,9 nm; 3 - 6,2 nm;  
Частица 2 -1 – 5,1 nm; 2 - 4,7 nm; 3 - 6,2 nm.

Средняя величина толщины оксидной плёнки во всех образцах алюминиевых порошков соответствует 5,5 nm, исключение составляет образец № 5, в котором средняя величина оксидной плёнки составляет 3,8 nm.

9. Результаты исследований на возможное содержание органических веществ в представленных образцах мелкодисперсного алюминиевого порошка методами хроматомасс-спектрометрии флуориметрическим методом позволяют сделать вывод об отсутствии значимых количеств смазочных масел (нефтепродуктов) на поверхностях исследованных образцов, которые могли бы способствовать слипанию частиц алюминиевой пыли.

В тоже время, предоставленный для анализа образец вещества полученного соскобом с внутренней поверхности трубопровода перекачки чистого азота (в месте расположения компрессора) характеризуется наличием неразрешённых пиков углеводородов различного строения, которые могут быть отнесены к компонентам смазочных масел. Идентификация масла не проводилась. В результате проведённого исследования можно сделать вывод, что в распылительную камеру вместе с чистым азотом попадает определённое количество органических веществ (компрессорное масло), что может являться первопричиной процесса слипания мелкодисперсных частиц алюминия.

10. В результате проведённого рентгенофазового анализа образцов не удалось зафиксировать и однозначно идентифицировать примеси. Наблюдаются слабые пики примесной фазы в области 34,5 2 $\theta$  (предположительно Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

11. По данным микрозондового анализа никаких следов азота не обнаружено. Вместе с тем наличие кислорода во всех образцах (№№ 1-4 и 6) фиксируется (около 2 %), что свидетельствует о том, что частицы алюминия покрыты оксидной пленкой.

12. Нитрид алюминия в представленных образцах (№№ 1-4 и 6) данными методами не обнаруживается. Следует заметить, что если нитрид алюминия и существует в представленных образцах, то его количество настолько мало, что возможности зафиксировать его как при микрозондовом, так и при рентгенофазовом анализе нет.

13. Анализ кислорода, присутствующего в оксидной плёнке вполне уверенно производится как микрозондовым, так и рентгенофазовым методами. Учитывая, что азот и кислород имеют примерно одинаковый атомный вес, возможности регистрации этих элементов указанными методами также сравнимы. Типичная толщина оксидной плёнки на частицах алюминия обычно составляет около 5 нм, поэтому с учётом примерно равной вероятности регистрации кислорода и азота толщина нитридной плёнки должна быть примерно в 10 раз меньше, а это уже атомарные размеры. Плёнка с такими размерами не может существовать на поверхности частиц. В связи с этим можно сделать заключение, что вероятность образования нитридов алюминия на поверхности частиц порошка ничтожно мала.

14. Рентгенофазовый и микрозондовый методы исследований показали, что избыток кислорода в представленных образцах отсутствует и соответствует количеству кислорода содержащегося в оксидной плёнке. Данный факт свидетельствует об отсутствии в представленных образцах оксигидрооксида алюминия, хотя его присутствие возможно (на атомарном уровне).

15. Разрезание стандартных (мелких) частиц алюминия ионным пучком с целью обнаружения внутренних пустот или включений показало, что внутреннее строение таких частиц является равномерным, без заметных включений и пустот.

16. Обнаруженное в составе мелкодисперсных порошков определённое содержание углерода (от 3-6 % на поверхности частиц и до 3-4 % в объёме частиц) заслуживает отдельного исследования по определению более точных количественных характеристик данного явления и определения форм вхождения углерода в частицы алюминия.

Акт об изготовлении порошка улучшенного качества, используемого при получении  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты, представлено в Приложении Е.

## **11. Получение порошка алюминия для проведения экспериментов и наработки экспериментальных образцов $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты на основе гидротермального окисления алюминия**

Для проведения экспериментов и наработки экспериментальных образцов  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты на основе гидротермального окисления алюминия были получены специальные партии порошков алюминия, обозначенные в данной главе как «АПЖ-480» и «АПЖ-481».

Для полученных партий порошков алюминия, предназначенных для наработки экспериментальных образцов  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты на основе гидротермального окисления алюминия, был проведен входной контроль. Входной контроль порошков алюминия включал в себя гранулометрический анализ, микроскопический анализ и анализ химического состава. Полученные в результате входного контроля свойства порошков «АПЖ-480» и «АПЖ-481» сравнивались с аналогичными характеристиками, полученными ранее для других порошков алюминия типа АСД.

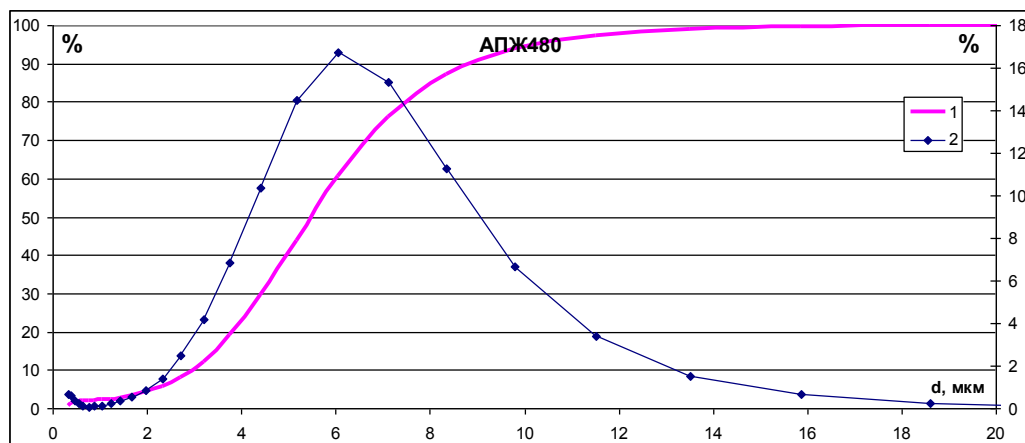
### **11.1. Гранулометрический анализ**

#### **11.1.1. Методика**

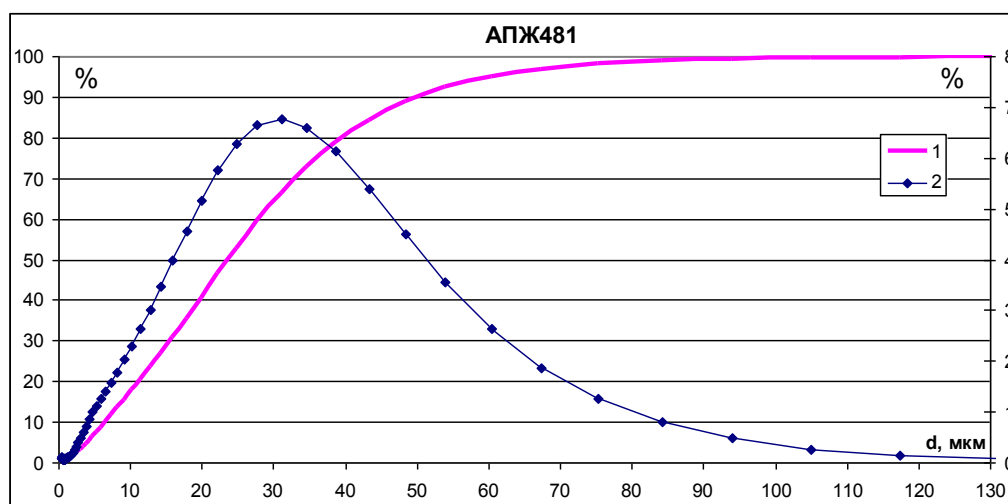
Гранулометрический анализ исходных порошков алюминия изучался методом лазерной дифракции с помощью дифрактометра Fritsch Analysette 22 с использованием полупроводникового лазера ( $\lambda=650$  нм, мощностью 7 мВт). В измерительную камеру порошок подавался из ультразвуковой ванны автоматически с помощью диспергирующего устройства, входящего в состав прибора. Диапазон измерений составлял 0,1-600 мкм. Абсолютная погрешность интегральных распределений составляла около 5 %.

### 11.1.2. Результаты

Результаты гранулометрических исследований порошков алюминия АПЖ-480 и АПЖ -481 представлены на рисунке 33 и в таблице 4.



а)



б)

Рисунок 33 – Распределение частиц по размерам порошков алюминия АПЖ-480 и АПЖ-481: 1 – интегральное, 2 – дифференциальное. d – диаметр частиц. а) – АПЖ-480, б) – АПЖ-481.

Таблица 4 – Характеристики порошков алюминия АПЖ-480 и АПЖ -481.

Порошок	Средний размер частиц, мкм
АПЖ-480	6.2
АПЖ -481	28.4

На рисунке 34 и в таблице 5 представлены аналогичные характеристики для спектра алюминиевых порошков типа АСД, используемых ранее. Это порошки АСД-6, АСД-4, АСД-1 и АСД-0 производства ООО «СУАЛ-ПМ».

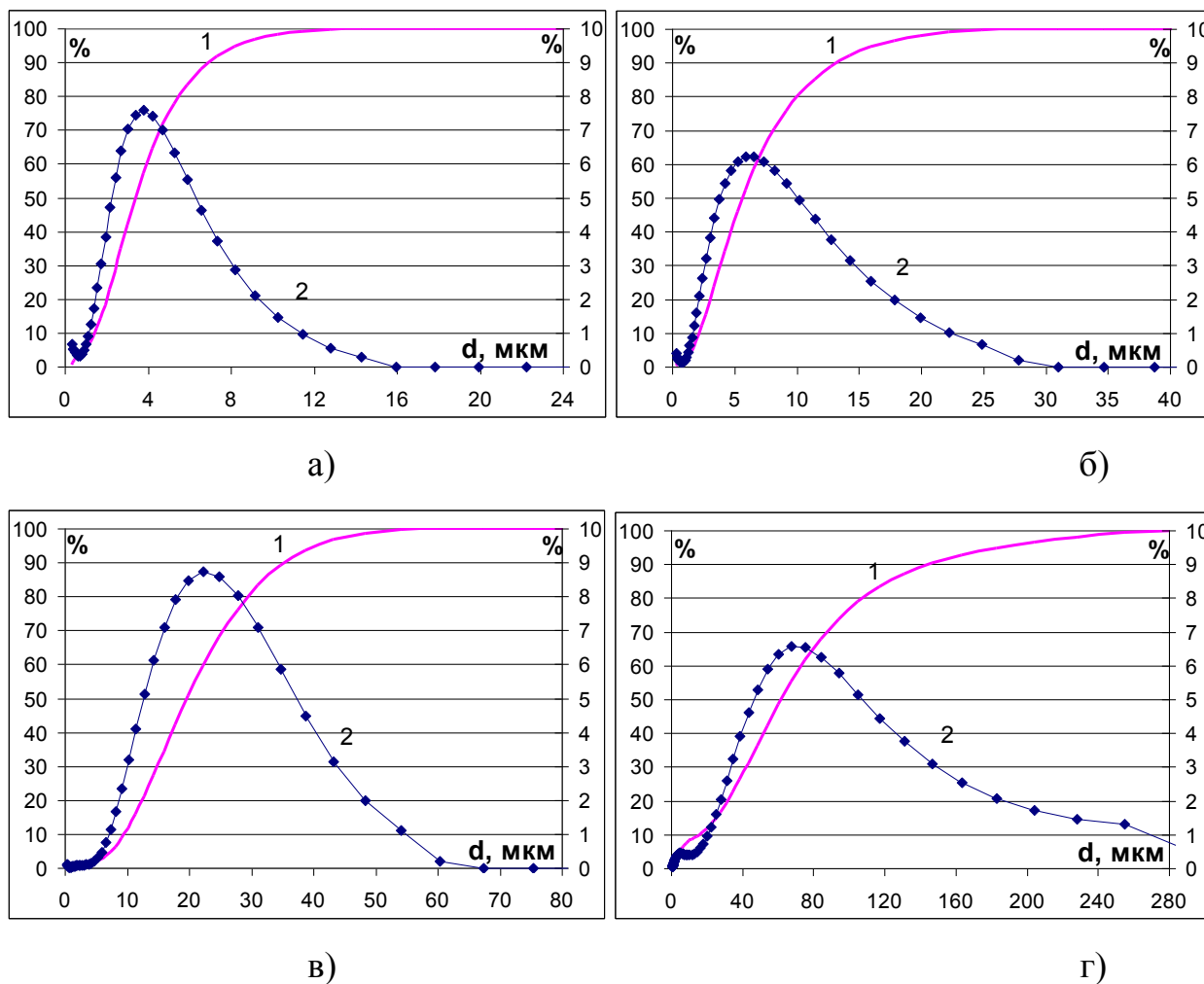


Рисунок 34 – Распределение частиц по размерам порошков алюминия АСД-6, АСД-4, АСД-1 и АСД-0: 1 – интегральное, 2 – дифференциальное. d – диаметр частиц. а) – АСД-6, б) – АСД-4, в) – АСД-1 и г) – АСД-0.

Таблица 5 – Характеристики порошков алюминия АСД-6, АСД-4, АСД-1 и АСД-0

Порошок	Средний размер частиц, мкм
АСД-6	4.1
АСД-4	7.2
АСД-1	22.5
АСД-0	77.5

Из сравнения результатов гранулометрического анализа порошков алюминия АПЖ-480 и АПЖ-481 и порошков алюминия типа АСД можно отметить, что порошок АПЖ-480 имеет более высокую дисперсность, чем порошок АСД-4, но более низкую, чем порошок АСД-6, а порошок АПЖ-481 имеет более высокую дисперсность, чем порошок АСД-0, но более низкую, чем порошок АСД-1.

## **11.2. Микроскопический анализ**

### **11.2.1. Методика**

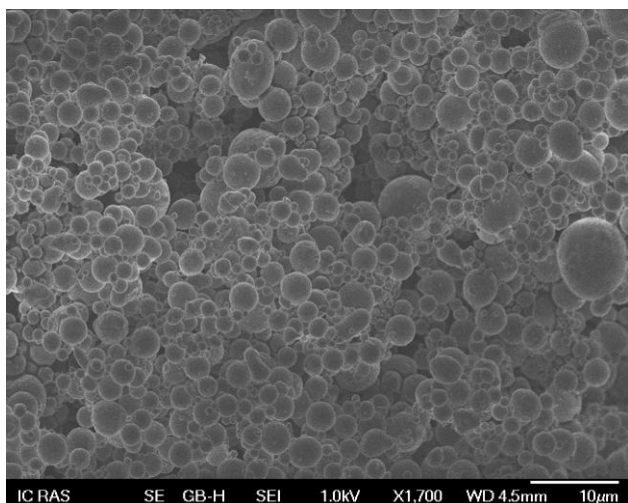
Микроскопический анализ порошков алюминия АПЖ-480 и АПЖ-481 осуществлялся на лабораторном оптическом микроскопе марки МБС-9. Целью данного анализа являлось установление формы и оценка размера частиц.

Микроскопический анализ порошков алюминия АСД-6, АСД-4, АСД-1 и АСД-0 осуществлялся ранее на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7401F. Исследование порошков АПЖ-480 и АПЖ-481 на сканирующем электронном микроскопе не проводилось.

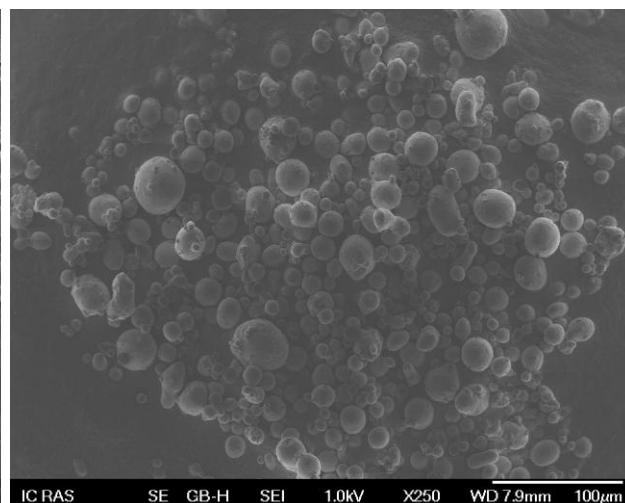
### **11.2.2. Результаты**

В результате микроскопических исследований, как порошков АПЖ-480 и АПЖ-481, так и порошков АСД-6, АСД-4, АСД-1 и АСД-0 было установлено, что частицы порошков имеют преимущественно сферическую форму с гладкой поверхностью.

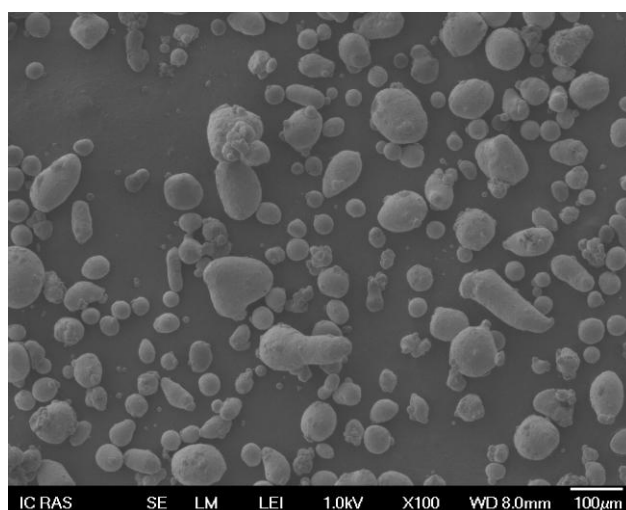
На рисунке 35 представлены выполненные с помощью сканирующего электронного микроскопа снимки частиц порошков АСД-6, АСД-1 и АСД-0.



а)



б)



в)

Рисунок 35 – Снимки частиц исследуемых порошков алюминия, выполненных на сканирующем электронном микроскопе. а) – АСД-6, б) – АСД-1 и в) – АСД-0.

Можно отметить, что с уменьшением дисперсности (увеличением среднего размера частиц порошка) форма частиц, как правило, теряла правильную сферическую форму и становилась вытянутой – эллиптической (в соответствии с рисунком 35в – для порошка АСД-0). Аналогичное, только с меньшим разрешением, наблюдалось и для порошка АПЖ-481 на лабораторном оптическом микроскопе.



## **11.3. Анализ химического состава**

### **11.3.1. Методика**

Анализ химического состава осуществлялся методом искровой масс-спектрометрии на масс-спектрометре с двойной фокусировкой JEOL JMS-01 BM-2. Масс-спектры регистрировались на фотопластины Infold-Q. Количественная интерпретация спектров осуществлялась с помощью микроденситометра Joysе Loebl MDM-6. Кроме того анализ химического состава осуществлялся на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Перед проведением непосредственно масс-спектрального определения примесных элементов, анализируемая проба переводилась в раствор в соответствующих кислотах или смесях кислот в открытых системах или в автоклавах.

### **11.3.2. Результаты**

В таблице 6 представлены результаты масс-спектрометрического анализа для порошка АПЖ-481 (анализ проведен на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой) и порошка АСД-6 (методом искровой масс-спектрометрии).

Из результатов анализов химического состава видно, что порошок АПЖ-481 в целом имеет похожий примесный состав, что и порошок АСД-6 из предыдущих партий поставок. По некоторым примесям, в том числе по Ti (что важно), порошок АПЖ-481 имеет достаточно низкие значения.

В обоих порошках общее количество примесей превышает 1000 ppm, что говорит о «технической» чистоте исходного продукта (99,8 %), используемого для получения корунда высокой чистоты.

Таблица 6 – Результаты масс-спектрометрического анализа порошков АПЖ-481 и АСД-6

	АПЖ-481	АСД-6
Na	<25	80
Mg	12.5	20
Si	-	700
K	<9	1
Ca	<6	3
Ti	6.9	10
Cr	27.2	10
Mn	23.2	10
Fe	1057	300
Ni	54.1	3
Cu	5.5	0,8
Zn	83.3	30
Ga	82.4	50
Y	0.13	<0,05
Zr	1.3	3

Акт о получении порошка алюминия для проведения экспериментов и наработки экспериментальных образцов  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты представлен в Приложении Ж.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения первого (промежуточного) этапа работ, направленного на обоснование и выбор направления исследований, разработку экспериментального образца установки получения  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты, были выполнены следующие работы:

1.1 Выполнен аналитический обзор современной научно-технической, нормативной, методической литературы, затрагивающей научно-техническую проблему, исследуемую в рамках ПНИ.

1.2 Проведены патентные исследования по ГОСТ 15.011-96.

1.3 Разработаны и исследованы варианты возможных решений задач ПНИ и выбран оптимальный вариант.

1.4 Разработан метод расчета диффузии примесей в решетке  $\alpha$ -оксида алюминия (натрий, железо, хром, кремний, титан)

1.5 Разработан метод расчета свободных энергий примесей в объеме и в приповерхностном слое.

1.6 Проведены теоретические исследования получения экспериментальных образцов  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты.

1.7. Нарботаны экспериментальные образцы бемита.

1.8 Разработан и изготовлен блок термической обработки бемита.

1.9 Разработана модернизированная система пульверизации алюминия.

1.10 Проведены экспериментальные исследования повышения качества порошка, используемого при получении  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты.

1.11 Получен порошок алюминия для проведения экспериментов и наработки экспериментальных образцов  $\alpha$ -оксида алюминия высокой чистоты на основе гидротермального окисления алюминия.

В ходе теоретических исследований разработана модель диффузии примесей в кристаллах, для которой основные параметры (энергия активации, частотный

фактор) рассчитываются из данных МД моделирования. Проведено тестирование для ионов Al и примесей Cr и Fe в решетке  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Реализован альтернативный метод прямого моделирования процесса диффузии ионов в кристаллах методом ускоренной молекулярной динамики или гипердинамики. Сделан вывод о том, что в кристаллической решетке  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  наиболее вероятен вакантный механизм диффузии примесных катионов. В предположении вакантного механизма рассчитаны температурные зависимости коэффициентов диффузии для примесей различной валентности и размера. Найдена тенденция уменьшения подвижности примесей с увеличением валентности ионов, что связано с ростом энергии активации элементарных атомных перескоков. Расчеты коэффициентов диффузии показали, что транспорт двух- и трехвалентных примесей к поверхности не является лимитирующей стадией процесса высокотемпературной вакуумной очистки корунда. Четырехвалентные ионы при этом диффундируют в среднем значительно медленнее. На основе метода термодинамического интегрирования разработан подход расчета свободной энергии примесей в объеме решетки, на поверхности и в вакууме. На основе фононной теории реализован также второй способ расчета разности свободных энергии примесей в объеме и на поверхности. Для примесей различной валентности рассчитаны зависимости энергии сегрегации от размера иона. Данные показывают, что катионы больших размеров склонны к сегрегации, что подтверждается экспериментально. Для примесей Cr и Ti расчеты не предсказывают эффекта сегрегации, что косвенно подтверждается предварительными экспериментальными данными по химическому анализу образцов, которые не обнаруживают изменения концентрации данных примесей в процессе термической обработки в вакууме.

Для вакуумно-термической обработки бемита был разработан блок термической обработки бемита. Блок включает в себя сооружение, систему электропитания, систему вентиляции, систему подачи аргона, систему подвода охлаждающей воды, рабочее место оператора, систему грузоподъемных механизмов, установку для термообработки, печь муфельную, шкаф хранения материалов, огнетушитель-углекислотный.

Результаты, полученные на данном этапе исследований, указывают на то, что на сегодняшний день поиск наиболее экономичного и эффективного способа получения корунда высокой чистоты представляет собой актуальную задачу. Результаты исследований обосновывают выбранный вариант решения поставленных в проекте задач, заключающийся в разработке технологии получения оксида алюминия высокой чистоты через стадии гидротермального окисления алюминия и вакуумно-термической обработки бемита. Планируется, что разработанная в ходе ПНИ технология позволит удовлетворить потребности отечественной промышленности в оксиде алюминия высокой чистоты и открыть конкурентоспособный экспорт данного продукта. Потенциальными потребителями результатов исследования должны стать предприятия оптической и полупроводниковой промышленности, квантовой электроники, металлургии, машиностроения, энергетики и приборостроения.

Работы по Соглашению о предоставлении субсидии от 23 октября 2014 г. №14.607.21.0082 на этапе №1 Плана-графика исполнения обязательств выполнены в установленный срок и полном объеме. Результаты работ по Соглашению удовлетворяют его условиям, в том числе условиям Технического задания и Плана-графика исполнения обязательств.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Côté M., Caudron G., Tanguay J. High-purity alumina (hpa) market potential and orbite's competitive advantages. In: Orbite, editor. 2012.
2. Тютин В.Ф. Завод нанокорунд для производства сверхчистого алюминия., ИТЦ ООО «СИТИС», Саров, Россия. 2012.
3. Сударикова Е.Ю. Получения прексоров и синтез из них порошков высокочистого оксида алюминия., ФГУП «ИРЕА», Москва. 2009.
4. E. E. Grinberg, E. Yu. Sudarikova, V. V. Syrychko, I. E. Strel'nikova, V. V. Potelov, and K. V. Baranov., Technological Aspects of Preparation of High-Purity Compounds for Sol–Gel and Pyrolytic Synthesis Methods., Glass Physics and Chemistry 2008, vol. 34. № 4, pp. 515-518.
5. Shi An, Hu Gaohua, Wang Yuanyuan. Production process of high-purity aluminum oxide., Jia Jianguo, China. 2012.
6. Данчевская М. Н., Ивакин Ю. Д., Багдасаров Х. С., Антонов Е. В., Костомаров Д. В., Панасюк Г. П. Синтетический мелкокристаллический корунд — новое сырьё для выращивания лейкосапфира., Прспективные материалы №4. 2009.
7. Liu Jian Liang, Hu Jin. Preparation of High-purity Alumina by Hydrolyzing High-Purity Metal Aluminum., Kunming University of Science and Technology, China. 2010.
8. Серёдкин Ю.Г. Разработка электрохимической технологии получения оксида алюминия высокой чистоты – сырья для производства лейкосапфиров., ФГОУ ВПО «МИСиС», Москва. 2010.
9. Zhao Yutao, Tao Ran, Zhou Defu. Method for preparing micron-sized ultra-high-purity aluminum oxide powder by virtue of full-process regulation control., Jiangsu University, China. 2014.
10. Schrems Marcus Georg, Huber Günther. Process for preparing high-purity aluminum oxide by purification of alumina., Novak Druce Connolly Bove + Quigg LLP, Germany. 2013.
11. Guo Zhaohua, Chi Junzhou, Wang Yongwang. Method for preparing high-purity aluminum oxide., China Shenhua Energy co., ltd., China. 2013.

12. Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян Л.П. Образование субмикrokристаллического корунда из высокодисперстных прекурсоров, полученных криохимическим методом., НАН респ. Армения, 63 №2 Химический журнал Армении. 2010.
13. Ханамирова А.А. Влияние условий получения гидроксидов и оксидов алюминия на спекание и свойства керамики., НАН респ. Армении, Химический журнал Армении 60, №4, 2007.
14. Takashi Shirai, Hideo Watanabe, Masayoshi Fuji. Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders., Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, Japan. 2009.
15. Chinelatto S.A., Tomasi R. Influence of processing atmosphere on the microstructural evolution of submicron alumina powder during sintering., Ceramics International 35, 2009.
16. Власкин М.С. Реактор гидротермального окисления алюминия непрерывного действия и энергетическая установка на его основе., ОИВТ РАН, Москва. 2011.
17. Шабалин Д.Г. Структурные превращения гидроксида алюминия при гидротермальной, термopаровой и термической обработке., ИОНХ РАН, Москва. 2008.
18. YI Jian-hong, SUN You-yi. Synthesis of crystalline  $Al_2O_3$  with high purity., College of Materials Science and Engineering., North University of China, Taiyuan, China. 2009.
19. Heuer A.H. Oxygen and aluminum diffusion in  $\alpha-Al_2O_3$ : How much do we really understand? // J. Europ. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 1495–1507.
20. Murphy S.M. Atomistic simulation of defects and diffusion in oxides, PhD Thesis, 2009.
21. Vineyard G.H. Frequency factor and isotope effects in solid state rate processes // J. Phys. Chem. Solids. 1957. V. 3. P. 121–127.
22. Henkelman G., Jonsson H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points // J. Chem. Phys. 2000. V. 113 P. 9978.

23. Paladino A.E., Kingery W.D. Aluminum Ion Diffusion in Aluminum Oxide // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 957–962.
24. M. Le Gall, B. Lesage & J. Bernardini (1994): Self-diffusion in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> I. Aluminium diffusion in single crystals // Philosophical Magazine A. V. 70. P. 761–773.
25. Voter A.F. A method for accelerating the molecular dynamics simulation of infrequent events // J. Chem. Phys. V. 106. P. 4665–4677.
26. Gulgun M.A., Voytovych R., Maclaren I., Ruhle M., Cannon R.M. Cation Segregation in an Oxide Ceramic with Low Solubility: Yttrium Doped  $\alpha$ -Alumina // Interface science. 2002. V. 10. P. 99–110.
27. Gavrilov K.L., Bennison S.J., Mikeska K.R., Chabala J.M., Levi-Setti R. Silica and Magnesia Dopant Distributions in Alumina by High-Resolution Scanning Secondary Ion Mass Spectrometry // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. P. 1001–1008.
28. Parker S.C., Leeuw N.H., Bourova E., Cooke D.J. Application of Lattice Dynamics and Molecular Dynamics Techniques to Minerals and Their Surfaces // Mineral. Soc. Am. 2001. V. 42. P. 63–82.
29. Cooke D.J., Redfern S.E., Parker S.C. Atomistic simulation of the structure and segregation to the (0001) and (0112) surfaces of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Phys Chem Minerals. 2004. V. 31. P. 507–517.
30. Frenkel D., Smit B. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications, Academic Press, 2002.
31. Srivastava R.D., Farber M. The evaporation coefficients of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vapour species // Prec. Indian Acad. Sci. 1981. V. 90. P. 257–259.
32. Atkinson K.J.W., Grimes R.W., Levy M.R., Coull Z.L., English T. Accommodation of impurities in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // J. Europ. Ceram. Soc. 2003. V. 23. P. 3059–3070.
33. Dick B., Overhauser A. Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals // Phys. Rev. 1958. V. 112. P. 90–103.
34. Shannon R. D. Revised effective ionic radii in halides and chalcogenides // Acta. Cryst. A. 1976. V. 32. P. 751–767.



35. Roy S.K., Coble R.L. Solubilities of Magnesia, Titania, and Magnesium Titanate in Aluminum Oxide // J. Am. Ceram. Soc. V. 51. P. 1–6.
36. M.A. Gulgun, Voytovych R., Maclaren I., Ruhle M., Cannon R.M. Cation Segregation in an Oxide Ceramic with Low Solubility: Yttrium Doped  $\alpha$ -Alumina // Interface Sci. 2002. V. 10. P. 99–110.