

УДК 661.682

## Методы получения оксида алюминия высокой степени чистоты для выращивания кристаллов лейкосапфира (обзор)

Д-р хим. наук Г.П. Панасюк\*, канд. хим. наук Л.А. Азарова, канд. хим. наук В.Н. Белан, Е.А. Семенов, канд. хим. наук М.Н. Данчевская, канд. хим. наук И.Л. Ворошилов, канд. хим. наук И.В. Козерожец, канд. техн. наук С.А. Першиков, С.Ю. Харатьян

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*

\*E-mail: panasyuk@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 12.04.2017.

Рассмотрены методы получения сырья для производства лейкосапфира. Показано, что основными направлениями в производстве алюмооксидного сырья особой чистоты являются: методы электрохимического окисления алюминия, разложения алкоксидов, высокотемпературной обработки оксида в галогеносодержащей атмосфере, а также предварительной очистки алюмосодержащих соединений и их последующего разложения. Показано, что наиболее перспективными для промышленного использования являются методы очистки гидроксида и оксида алюминия, полученные в байеровском процессе. Эти методы включают комплексную очистку и одновременно получение керамических заготовок из гидроксидов или оксидов алюминия путем их обработки в суб- или сверхкритическом водяном паре и последующую термообработку в галогеносодержащей среде.

*Ключевые слова: лейкосапфир, алкоксиды, оксид алюминия, термическая обработка.*

### Введение

Лейкосапфир, представляющий собой монокристаллический оксид алюминия, ввиду ряда уникальных свойств (высокая механическая прочность, химическая инертность, большая твердость, низкое значение коэффициента трения, оптическая прозрачность в широком диапазоне длин волн, высокая акустическая добротность, радиационная стойкость) [1, 2] находит применение в различных областях современной техники: атомная энергетика, лазерная техника, оптика, светотехника, химия и металлургия активных веществ, бро-

незащита, электротехника и термометрия, износостойкие механические элементы оборудования, нефте- и газодобыча, часовая промышленность, машино- и приборостроение. Мировое производство лейкосапфира составило в 2016 г. 12 тыс. т. Мировой рынок синтетического сапфира обеспечивают в основном следующие компании: Монокристалл (Россия); *Kyocera Corporation* и *Namiki Precision Jewel Co.* (Япония); *Rubicon Technology, Inc.* и *Crystal Systems, Inc.* (США); *Sapphire Technology Co, Ltd* (Южная Корея), *Korth Kristalle GmbH* и *Minhorst GmbH & Co.* (Германия), *RSA Le Rubis SA* (Франция). Российская компания «Монокристалл» занимает 27% мирового рынка [3, 4].

Для выращивания монокристаллов лейкосапфира применяют метод Вернейля и тигельные методы (Киропулоса, Чохральского, Степанова, Багдасарова).

По методу Вернейля рост кристаллов происходит при подаче порошка сверху в зону горения кислородно-водородной горелки на затравку. Получаемые кристаллы имеют форму неправильного цилиндра диаметром 20–25 мм и высотой до 400 мм. Размеры и качество выращенных по методу Вернейля кристаллов позволяют использовать их в качестве сырья для нужд ювелирной промышленности или при выращивании больших кристаллов лейкосапфира тигельными методами.

По методу Киропулоса выращивают основное количество товарного лейкосапфира. Шихту загружают в большой тигель и расплавляют с помощью встроенной индукционной печи. Сверху опускается стержень с закрепленным кристаллом-затравкой. Кристаллы выращивают путем плавного и медленного снижения температуры расплава и изменения теплоотода от растущего кристалла с помощью охлаждаемого штока.

Выращенные кристаллы достигают массы 500 кг. Размеры и качество кристаллов позволяют вырезать из них заготовки, востребованные промышленностью для последующей обработки.

Заготовки для оптических окон выращивают методом Багдасарова или ГНК (горизонтальной направленной кристаллизации). Шихту и затравку закладывают в лодочку и помещают в камеру горизонтальной вакуумной печи. Лодочку перемещают со скоростью примерно 10 мм/ч в горизонтальном направлении через узкую зону с высокой температурой, достаточной для расплавления шихты. При выходе из зоны расплав охлаждается, и происходит рост плоского кристалла. При нагреве и плавлении шихты присутствующие в ней примеси испаряются.

Профилированные кристаллы лейкосапфира (ленты, трубки и др.) выращивают по методу Степанова. На тигель с расплавленной шихтой ставят рамку с кондуктором и вытягивают кристалл через прорези в нем.

Для всех методов выращивания кристаллов лейкосапфира разработаны ростовые машины, оснащенные автоматизированными системами контроля и управления [5].

Оксид алюминия является основным компонентом в производстве металлического алюминия. Мировое производство оксида алюминия исчисляется сотнями миллионов тонн в год. Для производства лейкосапфира используется 10–15 тыс. т оксида

алюминия, т.е. незначительная часть производимого материала. Основные производители оксида алюминия в мире: *Spolchemie White Sapphire* (Словакия), *Sumitomo Corp.* (Япония), *SASOL North American, Ink* (США) и *Aluminum Corp.* (Китай) [6].

Общим требованием к сырью для выращивания лейкосапфира является высокое содержание основного вещества, не менее 99,995% (мас.) [3, 4]. Основную массу гидроксида алюминия получают из бокситов по методу Байера [7], основными примесями в продукте обычно являются элементы, приведенные в табл. 1. Очевидно, что синтезированный по байеровскому процессу гидроксид алюминия и оксид, который можно получить кальцинацией гидроксида, по примесному составу не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к особо чистым (осч) материалам.

Таблица 1. Содержание примесных элементов в товарном гидроксиде алюминия

Элемент	Марка Al(OH) <sub>3</sub>	
	ГД-00*, % (мас.)	С-12**, % (мас.)
Fe	1,8–2,9·10 <sup>-3</sup>	7·10 <sup>-3</sup>
Ca	5–11·10 <sup>-3</sup>	1,5·10 <sup>-2</sup>
Mg	4–8·10 <sup>-4</sup>	5·10 <sup>-4</sup>
Na	1,3–0,34·10 <sup>-1</sup>	1,3·10 <sup>-1</sup>
Si	5–31·10 <sup>-3</sup>	5·10 <sup>-3</sup>

\* ГД-00 — Al(OH)<sub>3</sub> производства «Пикалевский глинозем», филиал ОАО «Металлург» (Россия) [8];  
 \*\* С-12 — Al(OH)<sub>3</sub> производства *Sumitomo Chemical Co* (Япония) [9].

Повышение качества материалов, получаемых по байеровскому процессу, в некоторых случаях возможно до 99,997% [10]. Но этого все-таки недостаточно для соответствия материала высоким требованиям к сырью для производства лейкосапфира. Кроме того, насыпная плотность γ- и α-оксида алюминия, полученных кальцинацией таких гидроксидов алюминия, обычно не превышает 0,8 г/см<sup>3</sup>. Практика использования осч оксида алюминия в качестве сырья для основных методов роста

лейкосапфира показала, что необходимая насыпная плотность порошка оксида должна быть  $\sim 2 \text{ г/см}^3$ . При использовании компактированного сырья требуемая плотность блока не ниже  $3,2 \text{ г/см}^3$ . Для уменьшения количества замкнутых пор в блоке необходимы высокотемпературный прогрев или термопаровая автоклавная обработка в водном флюиде.

Анализ существующего уровня техники получения осч оксида алюминия как шихтового материала для роста сапфира показывает по крайней мере три важных направления в его производстве.

1. Превращение осч алюминия в высокочистые гидроксид или оксид.
2. Синтез и кальцинация гидроксида, полученного из исходных веществ, допускающих их глубокую очистку (или очистку после кальцинации).
3. Очистка гидроксида алюминия, получаемого в байеровском процессе.

#### Получение особо чистого оксида алюминия из металлического алюминия

В работе [11] изучено совместное получение высокочистого бемита и водорода. Для этого водную суспензию алюминия обрабатывали в реакторе высокого давления при температуре  $200\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$ . При этом образовывалась пароводородная смесь, которую отделяли от бемита и аккумулировали, а бемит сушили и прокаливали в вакуумной печи при температуре  $900\text{--}1900 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Электрохимический способ получения осч оксида алюминия [12] включает получение гидроксида алюминия на аноде в процессе электролиза при  $25\text{--}90 \text{ }^\circ\text{C}$  с использованием в качестве электродов пластин металлического алюминия чистотой  $99,996\%$ , а в качестве электролита — раствора хлорида аммония. Метод позволяет получать гидроксид алюминия в виде гидраргиллита с максимальным размером частиц  $8\text{--}9 \text{ мкм}$ . Далее осадок прокаливают при  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Таким способом получен  $\gamma$ -оксид алюминия чистотой  $99,995\text{--}99,997\%$ , который успешно использовали для роста лейкосапфира по методу Вернейля.

В работе [13] алюминий окисляли в воде электроискровым методом. Затем из образовавшейся суспензии выделяли гидроксид алюминия, который сушили и кальцинировали.

Недостатком всех этих методов является прямая зависимость чистоты получаемого оксида алюминия от чистоты исходного алюминия, поскольку при синтезе продуктов дополнительная очистка не предусматривается. В то же время осч металлический алюминий на порядок дороже, чем его соединения, используемые в качестве исходных материалов в других разработанных методах получения осч оксида алюминия.

#### Синтез и очистка алкоксидов алюминия, получение особо чистого оксида алюминия

Алкоксиды алюминия — продукты замещения атома водорода в молекуле спирта на алюминий. Это твердые или жидкие, очень гигроскопичные вещества. Для получения осч оксида алюминия применяют соединения этого элемента в основном с изопропиловым, втор-бутиловым и некоторыми другими спиртами.

Алкоксиды алюминия могут быть получены при взаимодействии металлического алюминия со спиртами в присутствии катализаторов. Источником алюминия для производства алкоксидов могут также служить отходы от переработки алюминия [14]. Перегонкой при пониженном давлении получают алкоксиды чистотой  $99,999\%$ , очищенный конденсат гидролизуют и кальцинируют при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  с образованием  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , имеющим насыпной вес  $0,1\text{--}0,7 \text{ г/см}^3$ , удельную поверхность  $200\text{--}400 \text{ м}^2/\text{г}$  и агрегаты, состоящие из частиц  $20\text{--}50 \text{ нм}$  [15]. Такой материал используют для произ-

водства лейкосапфира методом Вернейля. В Российской Федерации по алкоголятной технологии производят осч оксид алюминия на предприятии ООО «НаноКорунд»: из продуктов гидролиза очищенного изопропилата алюминия выделяют бемит, который затем сушат и прокаливают. В зависимости от температуры термообработки получают  $\gamma$ - или  $\alpha$ -оксид. Содержание основного вещества, по утверждению изготовителя, составляет 99,99972% (мас.) по 18 элементам [16].

#### Получение особо чистого оксида алюминия из квасцов и других солей

Перекристаллизация и разложение алюмоаммиачных квасцов является традиционным методом получения осч оксида алюминия для выращивания лейкосапфира. В СССР производство этих квасцов начало развиваться с конца 20-х — начала 30-х гг. После войны к 50-м гг. производство восстановили и несколько позже начали производить их очистку и переработку для получения осч оксида алюминия. Тогда же этот материал начали использовать в промышленном производстве сапфира и рубина для нужд прецизионного приборостроения и часов.

Алюмоаммонийные квасцы  $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  образуются при взаимодействии водных растворов сульфата алюминия и сульфата аммония. Растворимость квасцов в воде показана в табл. 2. Она сильно зависит от температуры, что позволяет с незначительными энергозатратами и хорошим выходом проводить их очистку путем перекристаллизации из водного раствора. При 93,5 °С алюмоаммонийные квасцы

Таблица 2. Растворимость алюмоаммонийных квасцов в воде [18]

Температура, °С	0	20	40	60	95
Растворимость, г безводных квасцов на 100 г растворителя	2,1	7,4	14,9	26,7	109,7

плавятся в кристаллизационной воде, что делает возможным их очистку зонной плавкой [17].

Образующийся при разложении алюмоаммонийных квасцов оксид алюминия представляет смесь переходных модификаций, которые при дальнейшем прогреве переходят в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . По данным работы [19], после термической обработки при 1200 °С в течение двух часов полученный оксидный порошок состоял преимущественно из  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Агломераты  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  имели неправильную форму и вермикулярную структуру. Переходный оксид алюминия, полученный разложением квасцов, расплавленных в кристаллизационной воде, имеет насыпную плотность около 0,15 г/см<sup>3</sup>. Если проводить разложение без плавления, насыпная плотность может достигнуть значения 0,35 г/см<sup>3</sup> [20]. После перехода в  $\alpha$ -фазу плотность материала возрастает примерно в полтора раза. Среди промышленно производимого из алюмоаммонийных квасцов оксида алюминия присутствуют марки порошков с увеличенной до 0,7 г/см<sup>3</sup> насыпной плотностью.

Для получения осч оксида алюминия также использовали другие соли алюминия. Авторы работы [21] предложили метод, основанный на разложении гексагидрата хлорида алюминия. Температурный градиент растворимости хлорида алюминия незначителен, поэтому перекристаллизация осуществляется либо путем упаривания раствора, либо путем добавления в раствор соляной кислоты, что понижает его растворимость. При 220 °С  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  разлагается, образуя  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , хлороводород и воду. Метод позволяет получить оксид алюминия с низким содержанием примесей и насыпной плотностью 0,8 г/см<sup>3</sup>.

В работе [22] безводный хлорид алюминия подвергали высокотемпературному гидролизу в водяном паре и получили высокодисперсный порошок оксида алюминия.

Безводный хлорид алюминия очищается до высокой степени при возгонке, что позволяет получить осч оксид алюминия при его гидролизе.

Для получения порошка осч  $\alpha$ -оксида алюминия с насыпной плотностью не менее  $1,5 \text{ г/см}^3$  используют прокаливание полученного в байеровском процессе гранулированного гидроксида алюминия или производимых из него переходных фаз глинозема в галогенсодержащей атмосфере, состоящей на 0,1–1,0% (об.) из галогенида водорода, галогена или его смеси с водяным паром [23]. Полученный порошок  $\alpha$ -оксида алюминия может использоваться в качестве сырья для выращивания монокристаллов.

#### Методы компактирования оксида алюминия для получения сырья для выращивания лейкосапфира тигельными методами

Существующие промышленные методы синтеза осч оксида алюминия позволяют получать оксид алюминия с насыпной плотностью в интервале  $0,2\text{--}0,8 \text{ г/см}^3$ . Таким образом, важнейшей стадией производства сырья для лейкосапфира является компактирование порошка.

Наиболее распространенными методами компактирования, используемыми сейчас при производстве лейкосапфира, является газопламенный метод получения монокристаллических преформ [24] (метод Вернейля) с их последующим дроблением или получение поликристаллических блоков методом плавления в холодном тигле (гарнисажный метод) [25, 26]. Сырьем для выращивания лейкосапфира по методу Вернейля служит  $\gamma$ - или  $\alpha$ -оксид алюминия с чистотой более 99,995%. Жесткие ограничения по величине насыпной плотности отсутствуют, однако порошок должен быть технологичным с точки зрения возможности его просыпания в пламя горелки (используются порошки с размером частиц от 0,1–0,2 до 35–40 мкм в зависимости от техно-

логии выращивания). По методу Вернейля получают монокристаллические преформы (цилиндрические заготовки), которые уже можно сразу помещать в ростовой тигель метода Киропулоса. Часть кристаллов дробят для получения «боя Вернейля», который используют для заполнения промежутков между блоками. Недостатком метода является высокая стоимость процесса.

Для увеличения насыпной плотности порошки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  могут обрабатываться в плазме или водородно-кислородном пламени горелки Вернейля [27]. В результате частицы порошка в потоке раскаленных газов плавятся и приобретают сферическую форму. Насыпная плотность порошка увеличивается до  $\sim 2,3 \text{ г/см}^3$ . Метод распыления порошка в плазме с образованием оплавленных микросфер промышленно реализован французской компанией фирмы *RSA Le Rubis* [28]. В результате получают частицы оксида размером 25–80 мкм сферической формы с насыпной плотностью  $2,3\text{--}2,4 \text{ г/см}^3$ . Их химический состав указан в табл. 3.

Таблица 3. Элементный состав примесей в продукции *Alumina Microbeads* фирмы *RSA Le Rubis*, Франция

Элемент	Содержание, ppm	Элемент	Содержание, ppm
Li	0,05	K	<0,5
Be	0,01	Ca	<0,5
F	<0,5	Sc	<0,0
Na	<7	Ti	<1
Mg	<2	Fe	<5
Si	<8	Cl	<5
S	<0,3		

Для компактирования предложены также методы, используемые для консолидации керамических порошков: шликерное литье из жидких или на основе термопластичных материалов суспензий; прессование в сапфировой пресс-форме; изостатическое прессование в гидро- и газостатах, в которых порошок помещается в герметичный

полимерный контейнер. Применяют также другие виды прессования — коллекторное, квазистатическое, горячее, искровое плазменное, магнитоимпульсный метод, искровое плазменное спекание с применением ультразвука [29].

В работе [30] использовали бемит, приготовленный из алколюлятов алюминия. К исходному материалу добавляли затравочные кристаллы  $\alpha$ -оксида алюминия. Шликер тщательно готовили в виде водной суспензии 120—160 частей (мас.) на 100 частей (мас.) бемита и экструдировали в виде коротких цилиндров в барабанный гранулятор или в высокоскоростной сфероидизатор типа *Marumerizer*. В результате получили сферы объемом 0,1—2 см<sup>3</sup>, которые сушили при 60—180 °С и прокаливали при температуре 1250—1400 °С на воздухе.

Основным методом компактирования шихты, используемым при промышленном получении лейкосапфира, является метод высокочастотного плавления в холодном тигле (гарнисажный метод) [25, 26]. В РФ созданы промышленные установки для производства поликристаллических корундовых блоков методом плавления в холодном тигле, например установка «Кристалл 407». На установке получают блоки длиной 420 мм и диаметром 280 мм. Производительность 30 кг/ч. Потребляемая мощность не более 180 кВт [31]. Недостатком метода является возможное загрязнение оксида металлическим алюминием и, как следствие, повышенная концентрация анионных вакансий в получаемом сапфире, ухудшающая его свойства.

Перспективным методом получения мелкокристаллического корунда является термопаровая обработка аморфного или кристаллического гидроксида алюминия [32—36].

Этот метод разработан в ИОНХ РАН и на химическом факультете МГУ. Термопаровая обработка, как правило, про-

водится в суперкритическом водном флюиде при давлении пара воды 20,0—30,0 МПа и в интервале температур 380—420 °С. При этом образуется чистый или легированный мелкокристаллический корунд с размером кристаллов от 1 до 400 микрон и различным габитусом: изометрическим, пластинчатым или игольчатым. Порошок корунда может быть использован как абразив при механической обработке материалов, для изготовления прозрачной и люминесцирующей керамики, а также как сырье для получения монокристаллов сапфира и рубина. В процессе термопаровой обработки происходит дополнительная очистка исходного материала, и в результате может быть получен корунд с содержанием примесей на уровне 99,999% (мас.). Среди конкурентных преимуществ описанной технологии также можно выделить следующие:

- низкие температуры синтеза — 380—450 °С и небольшие энергозатраты;
- доступность и простота использования технологии (может быть реализована на стандартном оборудовании, используемом в производстве кварцевых монокристаллов, в химической промышленности и гидрометаллургии);
- автоклавная обработка материалов позволяет получать продукт в ресурсосберегающих и экологически чистых условиях.

Материал может быть использован непосредственно со 100%-ной загрузкой при тигельных методах выращивания монокристаллов сапфира (методы Киропулоса, Багдасарова, Степанова, Чохральского). Низкое содержание примесей и незначительное газовыделение при высоких температурах указывают на возможность полной замены «боя Вернейля» при тигельных методах выращивания сапфира. Примесный состав полученных образцов корунда представлен в табл. 4.

Перспективным является метод получения керамических заготовок из смеси осо-

Таблица 4. Элементный примесный состав автоклавного корунда, полученного в различных условиях

Исходное сырье	Элемент, % (мас.)						
	Ti	Fe	Mg	Ca	Si	Mn	Cu
МДГА*	<2	2	<4	<2	6	<0,5	<1

\* МДГА — Al(OH)<sub>3</sub> производства «Пикалевский глинозем», филиал ОАО «Металлург» (Россия) [8].

бо чистых мелкокристаллического  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и мелкодисперсного гидраргиллита [36]. В зависимости от состава смеси, плотность заготовки была 2,1–2,3 г/см<sup>3</sup>. Содержание основного вещества составило 99,997% (мас.). Этот метод позволяет получать монолитные заготовки различной формы. После прокаливании при 1700 °С в вакуумной печи в течение часа плотность заготовок увеличилась до 3,4–3,5 г/см<sup>3</sup>. После прогрева при 1800 °С в течение трех часов плотность материала составляет 3,7 г/см<sup>3</sup>. В полученной керамике высокая чистота исходного материала сохраняется.

В работе [37] представлен метод компактирования в псевдооживленном слое. Для получения сферических частиц использовались порошки  $\alpha$ -оксида алюминия с размером частиц ~1 мкм. Из этих предварительно активированных порошков готовили водную суспензию, которую распыляли в псевдооживленный слой при температуре до 350 °С. Затем гранулы сушили при температуре 300–600 °С и прокаливали при температуре 1200–1600 °С. Полученные гранулы имели диаметр от 0,8 до 1,2 мм, плотность 98,3% от теоретической и твердость 17,6 ГПа (HV 0,2).

### Заключение

Анализ литературных данных показывает, что к настоящему времени разработаны три основные технологии получения сырья для производства лейкосапфира.

1. Технология на основе металлического алюминия, его окисления с образованием гидроксида и его последующей кальцинацией.

2. Технология, основанная на использовании алкоксидов (изопропилата, изобутилата и др.), включающая глубокую очистку алкоксидов, их перевод в гидроксиды с последующей кальцинацией.

3. Технология, основанная на глубокой очистке солей алюминия (алюмоаммиачных квасцов, гексагидрата хлорида алюминия и других солей), их гидролизе с образованием гидроксидов алюминия с последующей кальцинацией.

В этих технологиях в качестве конечного продукта образуются оксиды алюминия (главным образом гамма- или альфа-модификации) с удовлетворительной чистотой 99,995–99,999% (мас.), но с низкой насыпной плотностью 0,2–0,7 г/см<sup>3</sup>. Для увеличения насыпной плотности применяют компактирование порошков различными методами: сфероидизацией, таблетированием и др.

В то же время наиболее перспективным может являться использование недорогих гидроксида и оксида алюминия, полученных в байеровском процессе — это прогрев исходного материала в галогеносодержащей атмосфере или термопаровая обработка в водном флюиде при ~400 °С, или гидротермальная обработка ~200 °С гидроксида алюминия в солянокислом водном растворе. Этим методом получают порошки оксида алюминия с чистотой 99,995–99,999% и высокой насыпной плотностью 2,0–2,4 г/см<sup>3</sup> или блоки с плотностью 3,3–3,6 г/см<sup>3</sup>. Автоклавные технологии реализованы на опытно-промышленном уровне. Их промышленная реализация позволит использовать гидроксид байеровского процесса и снизить себестоимость получаемого сапфира, а также получать сырье для других применений: легированный сапфир для лазерной техники, ювелирной промышленности, особо твердый сапфир для средств индивидуальной бронезащиты и др. [38].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Akselrod M.S., Bruni F.J. Modern trends in crystal growth and new applications of sapphire // *Journal of Crystal Growth*. 2012. P. 1–12. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2011.12.038.
- Dobrovinskaya E.R., Lytvynov L.A., Pishchik V. Sapphire: Material, Manufacturing, Applications. Springer Science + Business Media, LLC N.Y. 2009. 492 p.
- Маркетинговое исследование российского рынка оксида алюминия высокочистого и лейкосапфиров; [Электронный ресурс] // Исследовательская компания «Текарт». URL: <http://research-techart.ru/report/sapphire-report.htm> / Дата обращения: 30.03.2017.
- Sapphire Applications & Market 2016: LED and Consumer Electronic — 2016: [Электронный ресурс] // Report by Yole Development. 2016. URL: <https://www.yoledevelopment.com/report/product/sapphire-applications-market-2016-led-and-consumer-electronic.html> / Дата обращения: 30.03.2017.
- Багдасаров Х.С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава М.: Физматлит, 2004. 160 с.
- Фильцов Р. Корунд чистой воды // *Прямые инвестиции. (Реальный сектор)*. 2012. № 1 (117). С. 42–43.
- Лайнер А.И. Производство глинозема. М.: Металлургиядат, 1961. 620 с.
- Панасюк Г.П., Белан В.Н., Ворошилов И.Л. и др. Превращения гидроксида алюминия при термической и термомаровой обработках // *Неорганические материалы*. 2008. Т. 44. № 1. С. 50–56.
- Product DataBook. [Электронный ресурс] // Sumitomo Chemical Co. DEC2015ENG. Ed. 1.16 P. URL: [http://www.sumitomo-chem.co.jp/products/docs/en\\_af6000.pdf/](http://www.sumitomo-chem.co.jp/products/docs/en_af6000.pdf/). (Дата обращения: 30.03.2017).
- Ханамирова А.А. Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей. Ереван: Изд. АН Арм. ССР. 1983. 243 с.
- Патент РФ № 2519450. Способ получения корунда высокой чистоты / Школьников Е.И., Лисицын А. Викторович., Власкин М.С., Жук А.З., Шейндлин А.Е. Подача заявки: 2012-12-11, публикация патента: 10.06.2014, (в автоклаве гидролиз порошка металл. Al до бемита при высоком P. Патент предназначен для получения осч оксида Al).
- Патент РФ № 2538 606. Способ получения высокочистого оксида алюминия электролизом / Лысенко А.П., Мурыгин А.Г., Наливайко А.Ю. Заявка 30.12.2013; публикация 30.12.2013.
- Патент РФ № 882143. Способ получения окиси алюминия / Байрамов Р.К., Сабанин А.В., Горожанкин Э.В., Боевская Е.А., Евглевский Г.М.
- Yoo S.J. et al. Synthesis of aluminum isopropoxide from aluminum dross // *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2006. 23 (4). P. 683–687.
- Патент РФ № 2395514. Способ получения высокочистых алколятов алюминия / Дроботенко В.В., Балабанов С.С., Сторожева Т.И. Подача заявки: 2008-11-26; публикация патента: 27.07.2010.
- Сайт завода НАНОКОРУНД. Инновационно-технологический центр ООО «СИТИС», Саров: <http://nizhegorod-reg.lexot.ru/lesotr/>
- Горштейн Г.И., Ермолина Н.С., Фриденберг Е.С. Исследование процессов глубокой очистки микропримесей при получении высокочистых алюмоаммонийных квасцов // *Труды ИРЕА*. 1967. Т. 30. С. 452.
- Справочник химика / Под ред. Никольского Б.П. Т. 3. 2-е изд. М.-Л., 1965. 505 с.
- Wojciechowska R., Wojciechowski W., Kamiński J. Thermal decompositions of ammonium and potassium alums // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 1988. 33 (2). P. 503–509.
- Patent 4377566 United States. Novel process for the preparation of high purity alumina from ammonium alum / Bachelard R., Barral R. 1983.
- Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М: Химия, 1974.
- А.С. СССР № 278 657. Способ получения тонкодисперсных окислов. / Закутинский В.Л., Бляхер И.Г., Кондратенко А.Б., Лашкевич Б.Н., Ворко Р.М., Прудый Н.А. Приоритет 21.12.1968.
- Патент РФ RU № 2118612. Порошок  $\alpha$ -глинозема и способ его получения / Мохри М., Угила Й., Савабе Й., Ватанабе Х. Приоритет: 13.04.1993–01.12.1993.
- Tatartchenko V.A. Sapphire Crystal Growth and Applications, in Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical & Optoelectronic Materials (ed P. Capper), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK. 2005. doi: 10.1002/9780470012086.ch10.
- Петров Ю.Б. Индукционная плавка окислов. Л.: Энергоатомиздат Ленинградское отделение, 1983.
- Лопух Д.Б., Петров Ю.Б., Печенков А.Ю., Любомиров А.М., Мартынов А.П. Индукционная плавка окислов в холодных тиглях // *Перспективные материалы*. 1999. № 6. С. 72–77.
- Патент РФ № 2128148. Способ плазменной обработки дисперсных тугоплавких материалов и устройство для его осуществления / Филиппов А.К. Подача заявки: 1997-09-03; публикация патента: 27.03.1999.
- RSA LE RUBIS company web-site. Режим доступа: <http://www.rubistsa.com/>
- Соколов В.М. Технология компактирования. Томск: Томский политехнический университет, 2009.
- Patent US № 2011/0123805 A1.  $\alpha$ -alumina for producing single crystal sapphire / Shinji Fujiwara, Hirota Ozaki. Pub. Date: May 26, 2011.
- Установка индукционная КРИСТАЛ 407 // ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт токов высокой частоты им. В.П. Володина (ВНИИТВЧ). URL: [http://www.vniitvch.ru/tables/kristall\\_407.pdf](http://www.vniitvch.ru/tables/kristall_407.pdf). Дата обращения: 30.03.2017.
- Патент РФ № 2340557. Способ получения мелкокристаллического корунда / Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Торбин С.Н., Панасюк Г.П. Приоритет 10 декабря 2008 г.
- Патент РФ 2424189. Способ получения нанокристаллооксида алюминия / Г.П. Панасюк, И.В. Козерожен, И.Л. Ворошилов, В.Н. Белан. Приоритет изобретения 26 января 2010 г.
- Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Багдасаров Х.С., Антонов Е.В., Костомаров Д.В., Панасюк Г.П. Синтетический мелкокристаллический корунд — новое сырье для выращивания лейкосапфира // *Перспективные материалы*. 2009. № 4. С. 27–33.
- Panasjuk G.P., Danchevskaya M.N., Belan V.N., Voroshilov I.L., Ivakin Yu.D. Phenomenology of corundum crystal formation in supercritical water fluid // *Journal of Physics Condensed Matter*. 2004. V. 16. N 14. S1215 – S1221.
- Панасюк Г.П., Азарова Л.А., Шабалин Д.Г., Ворошилов И.Л., Белан В.Н. Особо чистая керамика — исходное сырье для получения лейкосапфира // VII Научно-практическая конференция с международным участием. 16–21 сентября 2013 г. Зеленоградск, Калининградская область СТ8. С. 1–2.
- Патент РФ № 2167 841. Сферические керамические элементы полученные фромованием, способ их изготовления / К. Лауфбург, П. Мельтген, П.Р. Вильхелм, М. Лютте. Приоритет 25.01.1996.
- Малоков С., Клунникова Ю. Оптимизация производства отечественного сапфира // *Современная электроника*. 20015. № 6. С. 24–31.