



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 02.02.74 (P. 168531)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.75

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1977

MPK
B01j 17/04
C01b 33/12

Int. Cl.²
B01J 17/04
C01B 33/12

CZYTELNIK

Urząd Patentowy

Twórcy wynalazku: Valentin Evstafievich Khadzhi, Vladimir Petrovich Butuzov, Evgeny Konstantinovich Vatolkin, Leonid Aleksandrovich Gordienko, Ernst Borisovich Feldman, Anatoly Aleksandrovich Shaposhnikov

Uprawniony z patentu: Vsesojuzny Ordena Trudovovo Krasnovo Znameni Naucno - Issledovatelskij Institut Sinteza Mineralnogo Syrja, Aleksandrov (Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich)

Urządzenie do hodowania kryształów z roztworów hydrotermalnych

1

Przedmiotem wynalazku jest urządzenie dla uzyskiwania kryształów syntetycznych, a zwłaszcza urządzenie do hodowania kryształów z roztworów hydrotermalnych, które może być stosowane w skali przemysłowej dla syntezy wysokojakościowych kryształów, w tym kwarcu piezoelektrycznego.

Znane jest urządzenie do hodowli kryształów z roztworów hydrotermalnych, które wykonane jest w postaci pionowo wydłużonego, zamkniętego naczynia wysokiego ciśnienia zawierające w jego górnej części strefę krystalizacji, w której umieszczone są płyty zarodków krystalizacji, a w jego dolnej części zawierające strefę rozpuszczania do umieszczania w niej warstwy materiału.

W procesie krystalizacji, w wyniku przenoszenia się warstwy materiału na płyty zarodkowe następuje kształtowanie się kryształów.

Naczynie wysokiego ciśnienia otoczone jest izolacją termiczną i wyposażone jest w układ elementów nagrzewczych. Izolacja termiczna i elementy nagrzewcze zapewniają istnienie w naczyniu dwóch stref izotermicznych o wyraźnym zróżnicowaniu temperatur, co jest konieczne dla przebiegu procesu krystalizacji. Izolacja cieplna w tym celu rozdzielona jest na dwie sekcje, odpowiadające strefie rozpuszczania i strefie krystalizacji i zawiera przegrodę izolacyjną pomiędzy tymi sekcjami.

Izolacja cieplna strefy rozpuszczania wykonana jest z dostatecznie grubej warstwy materiału o małym współczynniku przewodzenia ciepłego, natomiast izolacja cieplna strefy krystalizacji jest cieńsza i umożliwia odprowadzanie ciepła z górnej części naczynia wysokiego ciśnienia.

2

Przegroda pomiędzy sekcjami izolacji cieplnej wykonana jest z materiału o niskim współczynniku cieplnym.

Wiadomo, że jakość otrzymywanych kryształów, a zwłaszcza w przypadku długich okresów hodowania, zależy w znacznym stopniu od zapewnienia stałej wartości parametrów rozrostu, takich jak ciśnienie i temperatura w strefie krystalizacji i rozpuszczania, a w dalszej kolejności zależy od spadku temperatury pomiędzy strefami. Ponadto dla otrzymania dobrej jakości kryształów w całej strefie, należy, na całej wysokości strefy zapewnić równomierne rozłożenie temperatur oraz ustalić średnicę strefy krystalizacji i rozpuszczania, to znaczy należy usunąć różnice temperatur w obszarach stref. W takim przypadku uzyskuje się stałe parametry pól koncentracji w obszarach stref krystalizacji i rozpuszczania.

W znanych urządzeniach, ze względów wykonawczych zmieniające się temperatury (dobowe, okresowe) powodują zmiany pól temperatur a zatem i pól koncentracji, i pomimo że w wyniku regulacji można ponownie uzyskać parametry wyjściowe, to jednak czasowe odchyłki temperatury prowadzą do strefowości, tzn. do niejednorodności narastającego materiału ze względu na koncentrację domieszek w kryształach.

Oprócz tego, dla otrzymania w tym známym urządzeniu wymaganych pól temperatury, w strefach koncentracji i rozpuszczania należy wcześniej dokładnie określić konstrukcję i materiał izolacji cieplnej.

Znane jest również urządzenie do hodowli kryształów z materiałów hydrotermalnych (patent japoński nr 13 903), w postaci pionowo wydłużonego, zamkniętego naczynia

wysokiego ciśnienia, posiadającego w górnej części strefę krystalizacji a w dolnej części strefę rozpuszczania. Naczynie wysokiego ciśnienia otoczone izolacją cieplną, wyposażone jest w elementy grzejne i zamknięte w komorze utrzymującej stałą temperaturę. Komora ta stanowi uzupełniającą osłonę izolacyjną naczynia, gdyż pomiędzy nią i izolacją cieplną naczynia znajduje się wentylacyjna warstwa powietrza, w której umieszczony jest czujnik temperatury.

Przy zmianie temperatury warstwy powietrza, pomiędzy izolacją cieplną naczynia i uzupełniającą osłoną izolacyjną następuje, zgodnie z impulsem czujnika temperatury, zwiększenie lub zmniejszenie ilości doprowadzanego przez wentylator powietrza i w ten sposób utrzymywana jest stała temperatura warstwy powietrznej a w wyniku tego zmniejsza się wpływ zmian temperatury otoczenia (dobowa, okresowa lub wynikająca z przyczyn produkcyjnych) na pola cieplne znajdujące się w naczyniu w strefach krystalizacji i rozpuszczania.

Jednakże w urządzeniu tym, komora utrzymująca stałą temperaturę obejmuje obie strefy naczynia i nie może być skutecznie wykorzystywana dla wytworzenia wymaganych pól temperatur i koncentracji w strefach krystalizacji i rozpuszczania. W tym urządzeniu również, dla uzyskania koniecznych pól temperatur w strefach, należy wcześniej, możliwie dokładnie, określić konstrukcję i materiał izolacji cieplnej, co w praktyce trudno jest stale realizować. W wyniku tego, że strumień powietrzny w komorze cieplnej przechodzi na całej wysokości naczynia z dołu do góry – zwiększa się strata ciepła w strefie rozpuszczania, podczas gdy dla przeprowadzenia technologicznego procesu wzrostu kryształów, należy zapewnić określony stopień odpływu ciepła ze strefy krystalizacji, przy minimalnych stratach ciepła w strefie rozpuszczania. Dla zapewnienia koniecznego odpływu ciepła z górnej części naczynia, izolacja cieplna strefy krystalizacji może być dosyć cienka. W tym przypadku, podczas regulacji temperatury warstwy powietrznej w bezpośredniej odległości od izolacji cieplnej naczynia może nastąpić zmiana temperatury strefy krystalizacji, w zależności od zmiany temperatury środowiska zewnętrznego, co zmniejsza efektywność opisanego urządzenia.

Celem wynalazku jest wykonanie takiego urządzenia dla hodowli kryształów z materiałów hydrotermalnych, które będzie zapewniało otrzymywanie i utrzymywanie wymaganych pól temperatur i koncentracji w obszarach stref krystalizacji i rozpuszczania w czasie całego okresu krystalizacji.

Zadanie rozwiązano w ten sposób, że w urządzeniu do hodowli kryształów, zawierającym wydłużone pionowo, zamknięte naczynie wysokiego ciśnienia i posiadające w górnej części strefę krystalizacji, a w dolnej części strefę rozpuszczania, które otoczone jest izolacją cieplną i wyposażone w układ elementów grzejnych oraz zamknięte w komorze utrzymującej stałą temperaturę – zgodnie z wynalazkiem, komora wykonana jest z podziałem na sekcje wysokościowe, przy czym każda sekcja wyposażona jest w układ nagrzewczy i w układ regulacji temperatury, w wyniku czego zapewniona została możliwość utrzymywania w opisanych strefach, stałych i niezależnych od siebie temperatur, koniecznych dla otrzymania i utrzymywania wymaganych pól cieplnych w strefie koncentracji i w strefie rozpuszczania naczynia wysokiego ciśnienia.

Sekcje komory termostatycznej mogą posiadać podwójne ścianki a układ nagrzewczy i układ regulacji temperatu-

ry mogą być środkami dla utrzymywania stałej temperatury w przestrzeni pomiędzy ściankami.

W drugim wariancie wykonania sekcje komory termostatycznej mogą również posiadać podwójne ścianki a układy nagrzewczy i regulacyjny mogą stanowić sobą środki dla utrzymania stałej temperatury ścianki wewnętrznej.

Korzystne jest aby komora posiadała oddzielną sekcję obejmującą zewnętrzną, zamykającą część naczynia wysokiego ciśnienia tak, aby można było zapewnić konieczne warunki cieplne wymagane dla niezawodnej pracy elementów zamknięcia.

Urządzenie takie zapewnia tworzenie koniecznych pól temperatur i koncentracji w obszarach stref krystalizacji i rozpuszczania i utrzymanie stałości tych pól w czasie długich okresów hodowania. Tą drogą, osiąga się ustalenie i utrzymanie koniecznych temperatur w sekcjach komory termostatycznej, bez zmian kształtu i materiału izolacji cieplnej, w której zmiana ta związana jest z wykonaniem pracochłonnego montażu. Opisane urządzenie, zgodnie z wynalazkiem, doprowadza do minimum straty ciepła w strefie rozpuszczania i zapewnia konieczny odpływ ciepła ze strefy krystalizacji. Istnienie podwójnych ścianek sekcyjnych w komorze i środki utrzymujące wymaganą stałą temperaturę pomiędzy tymi ściankami lub wymaganą temperaturę ścianki wewnętrznej pozwala uzyskiwać i utrzymywać wymagane warunki cieplne w dowolnych granicach ośrodka zewnętrznego, co stwarza możliwość praktycznego wyeliminowania wpływów regulacji temperatury w komorze, na polu temperatur w naczyniu.

Zastosowanie oddzielnej sekcji, komory obejmującej zewnętrzną, zamykającą część naczynia wysokiego ciśnienia, gwarantuje wymagane warunki cieplne dla niezawodnej pracy elementów zamknięcia, co zwiększa zdolność roboczą urządzenia.

Przedmiot wynalazku zostaje bliżej wyjaśniony w przykładzie wykonania na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia urządzenie do hodowania kryształów z roztworów hydrotermalnych, w przekroju podłużnym, fig. 2 – zespół uszczelnienia zamykającej części naczynia wysokiego ciśnienia w powiększonej skali.

Urządzenie do hodowania kryształów zawiera wydłużone pionowe naczynie 1 (fig. 1) wysokiego ciśnienia, posiadające w górnej części strefę 2 krystalizacji i w dolnej części strefę 3 rozpuszczania, otoczone izolacją cieplną 4 odpowiadającą strefie 3 rozpuszczania, izolacją cieplną 5 odpowiadającą strefie 2 krystalizacji i izolację cieplną 6 obejmującą zamykającą część naczynia 1 wysokiego ciśnienia. Naczynie 1 wyposażone jest w układ elementów nagrzewczych 7 i zamknięte jest w komorze termostatycznej podzielonej pionowo na sekcje 8, 9, 10. Sekcja 8 komory obejmuje strefę 3 rozpuszczania, sekcja 9 – strefę 2 krystalizacji, a sekcja 10 – część zamykającą naczynia 1. Strefa 2 krystalizacji naczynia 1 oddzielona jest od sekcji 3 przy pomocy przestony 11 a jej stopień zakrycia wpływa na intensywność wymiany masy pomiędzy strefą 3 rozpuszczania i strefą 2 krystalizacji.

Naczynie 1 umieszczone jest na podstawie 12. Pomiedzy dolnym brzegiem naczynia 1 i górną powierzchnią podstawki umieszczona jest warstwa izolacji cieplnej 13.

Sekcje 8, 9, 10 komory oddzielone są od siebie przegrodami 14 izolującymi ciepło. Sekcje 8, 9, 10 komory, posiadają metalowe ścianki podwójne, ściankę wewnętrzną 15 i ściankę zewnętrzną 16, pomiędzy którymi znajduje się przestrzeń 17. Sekcje 8 i 10 komory posiadają również powierzchnie czołowe 18, w których umieszczone są urzą-

dzenia ustalające kierunek przepływu powietrza, na przykład w postaci przegród 19. Każda z sekcji 8, 9, 10 komory wyposażona jest w układ elementów grzejnych i w układ do regulacji cieplnej, gdzie układy te stanowią środki dla utrzymania stałej temperatury na ściankach 15 lub w przestrzeniach 17. Środki te oddzielnie dla każdej sekcji, włączają wentylator 20 i grzejnik 21 z ogrzewaczem elektrycznym 22. Pomiar temperatury dokonuje się przy pomocy termopar 23, które umieszcza się albo na ściankach wewnętrznych, jak przedstawiono na fig. 1, albo w przestrzeniach 17 (nie pokazanych na rysunku). W przypadku umieszczenia termopar 23 w przestrzeniach 17 osiąga się stałą temperaturę w tych przestrzeniach 17, a przez to usuwa się wpływ zewnętrznych zmian cieplnych. Gdy termopary 23 umieszczone są na ściankach wewnętrznych 15, zapewnia to stałość temperatur na ściance metalowej 15, która stanowi bezpośrednią powierzchnię odpływu ciepła z naczyń 1 do ośrodka zewnętrznego, a tym samym osiąga się tu również stałość odprowadzania ciepła w całym procesie hodowania, przez co usuwa się wpływ zmian temperatur zewnętrznych na pola temperatur strefy 2 krystalizacji i strefy 3 rozpuszczania naczyń wysokiego ciśnienia 1.

Każda termopara 23 połączona jest poprzez regulator 24 z mechanizmem wykonawczym 25 a grzejniki elektryczne 21 połączone są z regulatorem tyrystorowym 26. Elementy grzejne 7 naczyń 1 podłączone są do sieci poprzez regulator 27 wykonany w postaci wzmacniacza magnetycznego, tyrystorowego układu sterującego lub autotransformatora ze stabilizatorem napięcia 28. Oprócz tego elementy grzejne 7 połączone są z regulatorem 29, który otrzymuje sygnały bezpośrednio z wewnętrznej przestrzeni naczyń 1 poprzez czujnik temperatury lub ciśnienia.

Zamykająca część naczyń 1 wysokiego ciśnienia powinna zapewniać niezawodną pracę przy wysokich ciśnieniach i przy długich okresach w warunkach termodynamicznych. W związku z tym dla hermetyzacji wewnętrznej przestrzeni naczyń 1 zastosowano promieniowy zamek samouszczelniający. Zamek ten posiada dwustożkowy uszczelniając 30 (fig. 2) i pokrywę 31, zamocowane za pomocą pierścienia 32 opartego na części wystającej 33 uszczelniającego 30 i śruby 34. Pokrywa 31 zamocowana jest do naczyń przy pomocy śrub dwustronnych 35 (fig. 1) i nakrętek 36. Naczynie 1 wysokiego ciśnienia wraz z izolacją cieplną 4, 5, 6 i z komorą termodynamiczną umieszczone jest w oddzielnym kesonie 37.

Działanie urządzenia do hodowli kryształów przebiega następująco. Wymagane pola cieplne i wymianę masy w strefie 2 koncentracji, z umieszczonymi w niej płytami zarodowymi i w strefie 3, ze znajdującą się w niej warstwą materiału (warstwa i płyty nie pokazane na rysunku) osiąga się poprzez połączony dobór wymaganej mocy elementów grzejnych 7, stopnia zamknięcia przesłony 11, ukształtowania i materiału izolacji cieplnej 4, 5, 6 oraz temperatury w sekcjach 8, 9, 10 komory termodynamicznej.

Utrzymywanie stabilnych warunków krystalizacji osiąga się następująco. Wentylatory 20 ciągle przemieszczają powietrze przez grzejniki 21 i przestrzeń 17 sekcji 8, 9, 10 komory termodynamicznej. Podgrzane przez grzejniki elektryczne 22 kaloryferów 21 powietrze opływa ścianki 15 i 16 sekcji 8, 9, 10. Termopary 23 kontrolują temperaturę ścianki wewnętrznej 15. Przy wystąpieniu odchyłki od temperatury normalnej, aparaty regulacyjne 24, za pomocą mechanizmów wykonawczych 25, zmieniają przepływ powietrza przechodzącego przez przestrzeń 17 sekcji 8, 9, 10 komory

termicznej i ustalają nastawioną z góry temperaturę ścianki wewnętrznej 15.

Tyrystorowe układy regulacyjne umożliwiają ustawienie takiej mocy na grzejnikach elektrycznych 22, która gwarantuje najbardziej skuteczne utrzymanie stałej temperatury w sekcjach 8, 9, 10 komory termodynamicznej. Możliwe jest również zapewnienie utrzymania koniecznych temperatur w sekcjach 8, 9, 10 komory przy stałym rozplywie powietrza, poprzez zmianę mocy grzejników elektrycznych 22 a także możliwa jest kombinacja obu opisanych wyżej sposobów.

W ten sposób eliminuje się możliwość wpływu temperatur otoczenia, zmieniających się w ciągu doby lub ze względów produkcyjnych (na przykład różną ilość jednocześnie pracujących lub wprowadzanych do pracy naczyń 1 wysokiego ciśnienia).

Opisane urządzenie można szczególnie korzystnie zastosować przy użyciu naczyń 1 wysokiego ciśnienia, posiadającego grube ścianki i dużą masę a co za tym idzie, dużą inercję cieplną, znacznie zwiększającą skuteczność przedstawionego urządzenia. Wynika to stąd, że przy wahaniach temperatur ośrodka zewnętrznego, komora termodynamiczna, która posiada małą bezwładność cieplną, zatrzymuje powietrze i obieg ciepła, przez co cienkie metalowe ścianki 15 i 16 wracają, poprzez proces regulacji do nastawionej temperatury, znacznie wcześniej niż zmieni się nieznacznie temperatura dużej masy naczyń 1 od tej, którą zapewnia izolacja cieplna 4, 5, 6.

W technologicznym cyklu hodowania na elementy grzejne 7 podawana jest taka moc, która wytwarza warunki ustalonej wymiany ciepła pomiędzy naczyniem 1 i komorą, przy zachowaniu żądanych parametrów w strefie krystalizacji 2 i w strefie rozpuszczania 3 (ciśnienie i temperatura).

Stała temperatura powietrza w sekcjach 8, 9, 10 komory i niezmiennalność mocy dostarczanej do elementów grzejnych 7 skutecznie utrzymuje stabilność pól temperatur naczyń 1. Stwarza to dla hodowli kryształów warunki o wysokiej jakości. Jednak biorąc pod uwagę fakt dłuższego czasu wzrastania, przewidziana została w układzie możliwość regulacji mocy dostarczanej do elementów grzejnych 7 poprzez regulator 27.

Istnienie komory termodynamicznej i stabilizacja sieci zasilającej elementy grzejne 7 umożliwiają realizację regulacji małymi skokami, co pozwala praktycznie wyeliminować naruszenie stałości pól wzrostu kryształu podczas regulacji i gwarantuje otrzymanie kryształów wysokiej jakości.

Ze względu na długotrwałość procesów technologicznych, przewidziano w układzie automatycznej regulacji dublowanie niektórych aparatów, jak również dublowanie wentylatorów i elementów grzejnych, co nie zostało pokazane na rysunku. Na pokazanym na fig. 1 wykonaniu przykładowym przedstawiona jest trójsekcyjna komora utrzymująca stałą temperaturę. Dobór trzech sekcji 8, 9, 10 komory związany jest z koniecznością zapewnienia różnych warunków termicznych w strefie rozpuszczania 3, strefie krystalizacji 2 a także w zamykającej części naczyń 1, dla ułatwienia pracy obciążonych znacznie połączeń gwintowych.

Zgodnie z wynalazkiem istnieje możliwość wykorzystania różnych układów utrzymywania stałych temperatur w komorze, w określonych granicach zmian ośrodka zewnętrznego, w tym także układ utrzymywania stałej temperatury na powierzchni naczyń 1 i jego izolacji cieplnej 4, 5, 6. Do tego celu mogą być wykorzystane układy

gazowe, parowe, cieczowe, elektryczne i inne posiadające odpowiednią ilość sekcji.

Ponadto, uwzględniając specyfikę technologii procesu, związaną z koniecznością odprowadzania ciepła tylko w strefie krystalizacji 2 przy minimalnych stratach ciepła w strefach rozpuszczania 3 – mogą być wykorzystywane urządzenia, w których sekcje komory obejmują tylko strefy 2 krystalizacji i zamykającą część naczynia 1 wysokiego ciśnienia a strefa rozpuszczania 3 posiada tylko niezawodną izolację cieplną 4, która w wyniku wielkiej oporności termicznej sama eliminuje wpływ na zmiany temperatur, od środowiska zewnętrznego na pola temperatur w strefie rozpuszczania. Urządzenie takie może być wykorzystane przy ustawieniu naczynia 1 wysokiego ciśnienia w kesonie 37 indywidualnym.

Wysoka stabilność podtrzymywania pól temperaturowych w naczyniu 1, wykonanym zgodnie z wynalazkiem, w całym cyklu procesu krystalizacji pozwala na hodowlę kryształów, które praktycznie biorąc nie posiadają niejednorodności strefowej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Urządzenie do hodowli kryształów z roztworów hydrotermalnych zawierające wydłużone pionowo, zakryte naczynie wysokiego ciśnienia, posiadające w jego górnej

części strefę krystalizacji, a w dolnej części strefę rozpuszczania, które jest otoczone izolacją cieplną i wyposażone w układ elementów grzejnych i zamknięte w komorze utrzymującej stałą temperaturę, znamienne tym, że komora utrzymująca stałą temperaturę podzielona jest na jej wysokości na sekcje, przy czym każda sekcja posiada układ nagrzewczy i układ regulowania, w wyniku czego zapewniona jest możliwość utrzymywania w opisanych sekcjach stałych i różniących się między sobą temperatur, koniecznych dla wytworzenia i utrzymania wymaganych pól temperatur w strefie krystalizacji i w strefie rozpuszczania w naczyniu wysokiego ciśnienia.

2. Urządzenie według zastrz. 1, znamienne tym, że sekcje komory termostaticznej posiadają podwójne ścianki a układ nagrzewczy i układ regulacji cieplnej stanowią środki dla utrzymania stałej temperatury w przestrzeni pomiędzy ściankami.

3. Urządzenie według zastrz. 1, znamienne tym, że sekcje komory termostaticznej posiadają podwójne ścianki, a układ nagrzewczy i układ regulacji cieplnej stanowią środki dla utrzymania stałej temperatury ścianki wewnętrznej.

4. Urządzenie według zastrz. 1, znamienne tym, że komora termostaticzna posiada osobną sekcję zewnętrzną, zamykającą naczynie wysokiego ciśnienia i zapewniającą niezbędne warunki cieplne, wymagane dla niezawodnej pracy elementów zamknięcia.

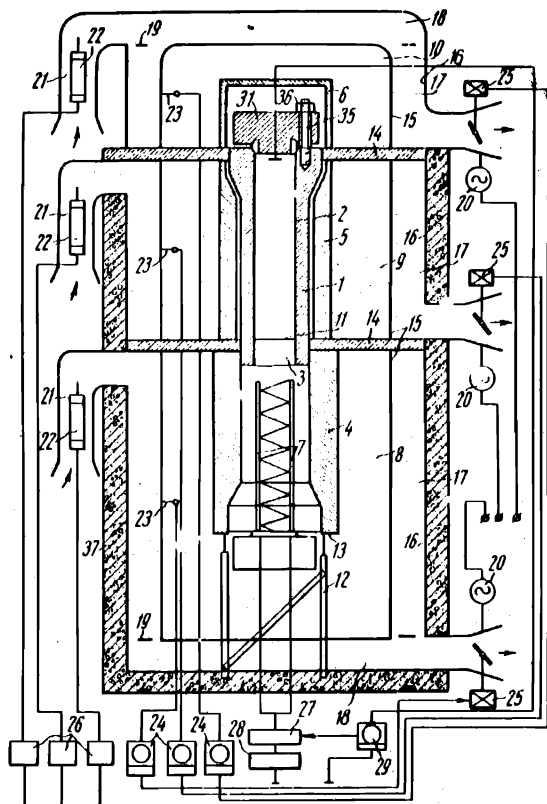


FIG. 1

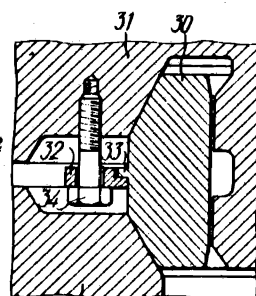


FIG. 2

