



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 14 436 T2** 2007.07.12

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 476 249 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 14 436.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/37755**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 789 868.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/064021**

(86) PCT-Anmeldetag: **22.11.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **07.08.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.11.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **30.08.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.07.2007**

(51) Int Cl.⁸: **B01J 3/00** (2006.01)

B01J 3/04 (2006.01)

B01J 3/06 (2006.01)

B01J 19/00 (2006.01)

B01J 19/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

683658 31.01.2002 US

(73) Patentinhaber:

General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

(74) Vertreter:

Rüger und Kollegen, 73728 Esslingen

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR

(72) Erfinder:

D'EVELYN, Philip, Mark, Niskayuna, NY 12309, US; NARANG, Jean, Kristi, Voorheesville, NY 12186, US; GIDDINGS, Arthur, Robert, Slingerlands, NY 12159, US; LEONELLI, Vincent, Robert, Solon, OH 44139, US; DOLE, Lee, Stephan, Columbus, OH 43229, US

(54) Bezeichnung: **VERBESSERTER DRUCKVESSEL**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**HINTERGRUND ZU DER ERFINDUNG**

[0001] Die Erfindung betrifft ganz allgemein Druckbehälter. Insbesondere betrifft die Erfindung einen verbesserten Druckbehälter zum Bearbeiten wenigstens eines Materials in einem superkritischen Fluid.

[0002] Viele chemische oder stoffliche Syntheseverfahren lassen sich am besten unter hohen Drücken und Temperaturen in einem Gefäß oder in einer Zelle durchführen, die entweder ein festes, flüssiges oder gasförmiges Medium enthält. Hinlänglich bekannte Zellenkonstruktionen, wie sie z.B. in der kommerziellen Herstellung synthetischer Diamanten eingesetzt werden können verwendet werden, wenn das Medium bei Raumtemperatur ein Festkörper ist. Falls das Medium bei Raumtemperatur flüssig oder gasförmig ist, lassen sich Reaktionen in Druckgefäßen bei Drücken von bis zu einigen Kilobar (kbar) durchführen. Allerdings ist gegenwärtig keine geeignete Druckgefäßkonstruktion verfügbar, um eine Bearbeitung in einem anderen Medium als einem Schutzgas und bei Drücken durchzuführen, die einige Kilobar überschreiten.

[0003] In Fällen, wo noch höhere Drücke erforderlich sind, werden Reaktionspartner und Lösungsmittel in einer Kapsel dicht eingeschlossen und anschließend einem äußeren Druck unterworfen, der durch eine Presse, beispielsweise eine Kolben-Zylinder-Presse, eine einachsige Bandpresse oder eine mehrere Ambosse aufweisende Presse, aufgebracht wird. Falls der von außen aufgebrachte Druck unzureichend ist, wird die Kapsel platzen. Falls umgekehrt der äußere Druck zu groß ist, wird die Kapsel zerquetscht. In beiden Fällen entweichen Reaktionspartner und Lösungsmittel aus der Kapsel und dringen in die unter Druck gesetzte Zelle bzw. das Gefäß ein.

[0004] Gegenwärtige Verfahren zur Bearbeitung von Materialien unter Bedingungen hohen Drucks und hoher Temperatur verwenden im Allgemeinen Kapseln, die mit Reaktionspartnern und Lösungsmitteln gefüllt und anschließend dicht verschlossen werden. Der Füllvorgang wird gewöhnlich unter Umgebungsbedingungen ausgeführt, da im Allgemeinen geeignete Verfahren zum Ausschließen von Luft aus der Kapsel nicht verfügbar sind. Folglich besteht für das Verfahren möglicherweise die Gefahr einer Verunreinigung durch Luft, die während des Füllvorgangs in die Kapsel gelangt.

[0005] Es besteht keine Möglichkeit, Materialien unter Bedingungen hohen Drucks und hoher Temperatur in einer weitgehend luftfreien Umgebung zu bearbeiten. Folglich besteht ein Bedarf nach einem verbesserten Druckbehälter, in dem sich Materialien unter Bedingungen hohen Drucks und hoher Tempera-

tur bearbeiten lassen. Insbesondere besteht Bedarf nach einem Druckbehälter, in dem Materialien mit einer Flüssigkeit, einem Gas oder einem superkritischen Fluid bearbeitet werden können, wobei der Prozessdruck einige Kilobar überschreitet. Ferner besteht Bedarf nach einem Druckbehälter, in dem Materialien in einer luftfreien Umgebung unter Bedingungen hohen Drucks und hoher Temperatur bearbeitet werden können.

KURZBESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0006] Die vorliegende Erfindung löst diese und weitere Erfordernisse durch Schaffung eines Druckbehälters, um wenigstens ein Material mit einem superkritischen Fluid in einer im Wesentlichen luftfreien Umgebung unter Bedingungen hohen Drucks und hoher Temperatur reagieren zu lassen. Die Einrichtung enthält ferner ein sich selbst unter Druck setzendes Gefäß, in dem die Reaktion stattfindet und das verhältnismäßig unempfindlich gegenüber dem tatsächlichen Prozessdruck ist. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Verfahren zum Verwenden des Druckbehälters und zum Bearbeiten eines Materials bei hoher Temperatur und hohem Druck in Anwesenheit eines superkritischen Fluids in dem Druckbehälter.

[0007] Gemäß einem ersten Aspekt der Erfindung ist ein Druckbehälter zum Bearbeiten wenigstens eines Materials in einem superkritischen Fluid geschaffen, wobei der Druckbehälter aufweist:

- (a) eine Kapsel zum Aufnehmen des wenigstens eines Materials und des superkritischen Fluids in einer im Wesentlichen luftfreien Umgebung, wobei die Kapsel sich selbst unter Druck setzt;
- (b) ein Druckübertragungsmedium, um einen Außendruck auf die Kapsel aufrechtzuerhalten, wobei das Druckübertragungsmedium die Kapsel umgibt;
- (c) ein Heizsystem zum Aufheizen der Kapsel, wobei das Heizsystem wenigstens ein Heizelement, das in das Druckübertragungsmedium so einführbar ist, dass das wenigstens eine Heizelement unmittelbar an der Kapsel liegt, und ein Leistungssteuersystem, das elektrisch mit dem wenigstens einem Heizelement verbunden ist, aufweist, wobei das Leistungssteuersystem Energie an das wenigstens eine Heizelement liefert;
- (d) eine Halteeinrichtung, um die Kapsel, das Druckübertragungsmedium und das wenigstens eine Heizelement aufzunehmen und an Ort und Stelle zu halten, wobei die Halteeinrichtung die Kapsel, das Druckübertragungsmedium und das wenigstens eine Heizelement auf einem konstanten Druck hält; und
- (e) wenigstens eine Verschlussvorrichtung, um ein Entweichen des Druckübertragungsmediums zu verhindern, wobei die wenigstens eine Verschlussvorrichtung zwischen der Halteeinrichtung

und dem Druckübertragungsmedium angeordnet ist.

[0008] Das Heizsystem kann ferner wenigstens einen Temperatursensor aufweisen, der unmittelbar an der Kapsel zum Messen einer Temperatur der Kapsel angeordnet ist.

[0009] Die Kapsel kann aus einem schmiedbaren Metall ausgebildet sein und kann eine geringe Wasserstoffdurchlässigkeit aufweisen.

[0010] Die Kapsel des Druckbehälters kann ferner wenigstens eine Wand, ein abgeschlossenes Ende und ein dicht verschlossenes Ende aufweisen, die darin eine Kammer für die Aufnahme des wenigstens einen Materials und des superkritischen Fluids definieren, und das Heizsystem kann wenigstens einen Temperatursensor aufweisen, der zum Messen einer Temperatur der Kapsel unmittelbar an der Kapsel angeordnet ist, und wobei das Leistungssteuersystem elektrisch mit dem wenigstens einen Heizelement und dem wenigstens einen Temperatursensor verbunden ist.

[0011] Das wenigstens eine Heizelement kann ein elektrisches widerstandsheizelement sein, das wenigstens eine Folie, wenigstens ein Rohr, wenigstens ein Band, wenigstens eine Stange und/oder wenigstens einen Draht und Kombinationen davon aufweist.

[0012] Gemäß einem zweiten Aspekt der Erfindung ist ein Verfahren zum Bearbeiten wenigstens eines Materials bei hoher Temperatur und hohem Druck bei Vorhandensein eines superkritischen Fluids geschaffen, wobei das Verfahren die Schritte aufweist:

- (a) Bereitstellen einer dicht verschlossenen Kapsel, die das wenigstens eine Material und ein Lösungsmittel enthält, das ein superkritisches Fluid erzeugt, wobei die Kapsel sich selbst unter Druck setzt;
- (b) Bereitstellen eines Druckbehälters mit einer Halteeinrichtung, einem Druckübertragungsmedium, das in der Halteeinrichtung angeordnet ist, und wenigstens einem Heizelement, das in der Halteeinrichtung angeordnet ist;
- (c) Anordnen der dicht verschlossenen Kapsel in dem Druckübertragungsmedium so, dass sich die dicht verschlossene Kapsel unmittelbar an dem wenigstens einen Heizelement befindet;
- (d) Aufheizen der dicht verschlossenen Kapsel auf eine vorbestimmte Temperatur durch Zuführen von elektrischer Energie an das wenigstens eine Heizelement, wobei das in der dicht verschlossenen Kapsel enthaltene Lösungsmittel zu einem superkritischen Fluid wird, und wobei das superkritische Fluid einen vorbestimmten Druck in der dicht verschlossenen Kapsel erzeugt; und
- (e) Kompensieren des vorbestimmten Druckes in der dicht verschlossenen Kapsel durch Aufbrin-

gen eines Druckes auf die Halteeinrichtung, wobei das wenigstens eine Material mit dem superkritischen Fluid in der dicht verschlossenen Kapsel reagiert.

[0013] Das wenigstens eine Heizelement kann elektrisch mit einem Leistungssteuersystem verbunden sein, und das Verfahren kann ferner die Schritte aufweisen:

Platzieren des das Druckübertragungsmedium, die dicht verschlossene Kapsel und das wenigstens eine Heizelement enthaltenden Druckbehälters in einer Presse;

Betätigen der Presse, um einen vorbestimmten Druck auf den Druckbehälter, das Druckübertragungsmedium, die dicht verschlossene Kapsel und das wenigstens eine Heizelement aufzubringen; wobei der Schritt ferner den Schritt der Lieferung elektrischer Energie aus dem Leistungssteuersystem an das wenigstens eine Heizelement umfassen kann; und wobei im Schritt (e) Druck aufgebracht werden kann, indem ein äquivalenter Druck mit der Halteeinrichtung aufrechterhalten wird, und der äquivalente Druck über das Druckübertragungsmedium übertragen wird.

[0014] Die Halteeinrichtung weist wenigstens ein Gesenk, wenigstens einen Stempel und eine hydraulische Presse auf, und wobei das Druckübertragungsmedium und das wenigstens eine Heizelement in dem Gesenk angeordnet sind; und wobei der Schritt der Anordnung der dicht verschlossenen Kapsel in dem Druckbehälter die Anordnung der dicht verschlossenen Kapsel in dem Gesenk in der Weise umfasst, dass die dicht verschlossene Kapsel unmittelbar an dem wenigstens einen Heizelement liegt.

[0015] Gemäß einem dritten Aspekt der Erfindung, ist ein Verfahren zum Erzeugen eines Metallnitrid-Einkristalls geschaffen, mit den Schritten: Einschließen eines Metallnitrid-Quellenmaterials und eines Lösungsmittels in einer dicht verschlossenen Kapsel, die sich selbst unter Druck setzt; Anordnen der dicht verschlossenen Kapsel in einem Druckbehälter, der eine Halteeinrichtung, ein in der Halteeinrichtung angeordnetes Druckübertragungsmedium und wenigstens ein in der Halteeinrichtung angeordnetes Heizelement enthält; Aufheizen der dicht verschlossenen Kapsel auf eine vorbestimmte Temperatur, wobei das in der dicht verschlossenen Kapsel enthaltene Lösungsmittel zu einem superkritischen Fluid wird und einen vorbestimmten Druck in der dicht verschlossenen Kapsel erzeugt; und Kompensieren des vorbestimmten Druckes in der dicht verschlossenen Kapsel durch Aufbringen eines Druckes auf die Halteeinrichtung; wobei das Metallnitrid-Quellenmaterial mit dem superkritischen Fluid in der dicht verschlossenen Kapsel reagiert, um einen Metallnitrid-Einkristall bei hoher Temperatur und hohem Druck zu erzeugen.

[0016] Diese und sonstige Aspekte, Vorteile und hervorstechende Merkmale der vorliegenden Erfindung erschließen sich anhand der folgenden detaillierten Beschreibung, der beigefügten Zeichnungen und der beigefügten Ansprüche.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0017] [Fig. 1](#) zeigt in einer schematischen Darstellung eine Druckbehälteranordnung der vorliegenden Erfindung, wobei die Halteeinrichtung eine hydraulische Presse mit einem Paar Stempeln und ein Gesenk beinhaltet;

[0018] [Fig. 2](#) zeigt in einer schematischen Darstellung eine Kapsel gemäß einem Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung;

[0019] [Fig. 3](#) zeigt in einer schematischen Darstellung einen Druckbehälter der vorliegenden Erfindung, wobei zu der Halteeinrichtung eine mehrere Ambosse aufweisende Presse gehört; und

[0020] [Fig. 4](#) zeigt in einer schematischen Darstellung einen Druckbehälter der vorliegenden Erfindung, wobei die Halteeinrichtung ein Gesenk und verstärkte Endflansche aufweist.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

[0021] In der folgenden Beschreibung bezeichnen gleichartige Bezugszeichen über die in den Zeichnungen gezeigten unterschiedlichen Ansichten hinweg gleichartige oder entsprechende Teile. Ebenso ist es selbstverständlich, dass Begriffe wie "obere" "untere" "äußere" "innere" und dergleichen als zweckmäßige Begriffe verwendet sind und nicht als beschränkend zu bewerten sind.

[0022] Unter Bezugnahme auf die Zeichnungen im Allgemeinen, und insbesondere mit Bezug auf [Fig. 1](#), ist es klar, dass die Darstellungen dem Zweck der Veranschaulichung eines bevorzugten Ausführungsbeispiels der Erfindung dienen und die Erfindung nicht darauf beschränken sollen. In [Fig. 1](#) ist eine (hier auch als "Druckbehälter" bezeichnete) Druckbehälterwerkzeugausrüstung **10** zum Bearbeiten wenigstens eines Materials in einem superkritischen Fluid gezeigt. Der Druckbehälter **10** weist eine Zelle auf. In der Zelle ist eine dicht verschlossene, sich selbst unter Druck setzende Kapsel **12** zum Aufnehmen des wenigstens einen Materials und eines Lösungsmittels angeordnet. Das Lösungsmittel wird bei hoher Temperatur und hohem Druck (hier auch als "HPHT = High Temperature and High Pressure" bezeichnet) zu einem superkritischen Fluid. HPHT-Bedingungen beinhalten Temperaturen die etwa 100 °C und Druckwerte die etwa 1 atm übersteigen. Ein in der Zelle angeordnetes Druckübertragungsmedium **14** umgibt die sich selbst unter Druck setzende Kap-

sel **12** und erhält auf der sich selbst unter Druck setzenden Kapsel **12** einen Außendruck aufrecht, um zu verhindern, dass die sich selbst unter Druck setzende Kapsel **12** bricht oder platzt. Anstatt den erforderlichen Druck von außen auf die Kapsel aufzubringen, entsteht der hohe Druck, der zum Bearbeiten des wenigstens einen Materials benötigt wird, in der sich selbst unter Druck setzenden Kapsel **12** selbst. Während die Kapsel erwärmt wird, steigt der Dampfdruck des Lösungsmittels an. Der Dampfdruck des Lösungsmittels bei einer vorgegebenen Temperatur und einer (auch als "prozentuale Füllung" bekannten) Menge eines vorliegenden Lösungsmittels in der Kapsel lässt sich anhand des Phasendiagramms des Lösungsmittels bestimmen. Wenn die Temperatur und der Druck ausreichend hoch sind, wird das Lösungsmittel zu einem superkritischen Fluid. Während der Innendruck in der sich selbst unter Druck setzenden Kapsel **12** ansteigt, verformen sich die Wände der sich selbst unter Druck setzenden Kapsel **12** nach außen und üben auf das Druckübertragungsmedium **14** Druck aus.

[0023] Das Druckübertragungsmedium **14** ist bis zu der Temperatur thermisch stabil, bei der das wenigstens eine Material in einem superkritischen Fluid zu bearbeiten ist. D.h., das Druckübertragungsmedium **14** zerfällt nicht und reagiert auch nicht mit den anderen Komponenten des Druckbehälters **10** oder erfährt einen Festphasenübergang. Das Druckübertragungsmedium **14** bleibt bei der Bearbeitungstemperatur vorzugsweise ein Festkörper und weist eine verhältnismäßig geringe Scherfestigkeit und Innenreibung auf. Beispielsweise beträgt die innere Reibung weniger als etwa 0,2. Es ist wünschenswert, dass das Druckübertragungsmedium **14**, wenn es in der Zelle des Druckbehälters **10** angeordnet ist, auf mehr als etwa 85 % seiner theoretischen Dichte verdichtet wird, um ein Auftreten übermäßiger Porosität in der Zelle zu vermeiden. Das Druckübertragungsmedium **14** ist vorzugsweise bis etwa 1000 °C, und eher bevorzugt bis etwa 1300 °C, ein Festkörper. In einem Ausführungsbeispiel beinhaltet das Druckübertragungsmedium **14** wenigstens ein Alkalihalogenid, z.B. NaCl, NaBr oder NaF. Natriumchlorid eignet sich besonders gut bei Temperaturen, die an dessen Schmelzpunkt heranreichen, der bei Drücken von etwa 10 bis ungefähr 20 kbar im Bereich von etwa 1000 °C bis 1150 °C liegt. In einer Abwandlung kann das Druckübertragungsmedium **14** mindestens entweder Talkum, Pyrophyllit, Molybdädisulfid, Graphit, hexagonales Bornitrid, Silberchlorid, Calciumfluorid, Strontiumfluorid, Calciumcarbonat, Magnesiumoxid, Zirkoniumoxid, Merylinitbleicherde, Bentonittonerden und/oder Natriumsilikat beinhalten.

[0024] In der Zelle und in der Nähe der sich selbst unter Druck setzenden Kapsel **12** ist zumindest ein Heizelement **18** angeordnet. Das wenigstens eine Heizelement **18** enthält mindestens entweder Gra-

phit, Nichrom, Niob, Titan, Tantal, rostfreien Stahl, Nickel, Chrom, Zirkonium, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Hafnium, Platin, Siliziumkarbid oder Kombinationen davon. Das wenigstens eine Heizelement **18** kann als Widerstandsheizrohr, Folie, Band, Stange, Draht und/oder als Kombination davon ausgebildet sein.

[0025] Mit dem wenigstens einen Heizelement **18** ist ein Leistungssteuersystem **16** elektrisch verbunden, um der sich selbst unter Druck setzenden Kapsel **12** Energie zum Erhitzen zu liefern. Darüber hinaus kann das Leistungssteuersystem **16** mittelbar oder unmittelbar die Temperatur der sich selbst unter Druck setzenden Kapsel **12** regeln/steuern. In einem Ausführungsbeispiel enthält das Leistungssteuersystem **16** einen Controller **22**, um das wenigstens eine Heizelement **18** mit Strom zu versorgen und zu regeln/steuern. Der Controller **22** ermöglicht vorzugsweise eine Regelung der Heizenergie. In einem Ausführungsbeispiel enthält das Leistungssteuersystem **16** wenigstens einen Temperatursensor **20**, um Temperatursignale zu erzeugen, die der sich selbst unter Druck setzenden Kapsel **12** zugeordnet sind. In noch einem Ausführungsbeispiel sieht die Energieregulierungseinrichtung eine Temperaturregelung in Reaktion auf die von dem Temperatursensor **20** erzeugten Temperatursignale vor. In einem Ausführungsbeispiel ist der wenigstens eine Temperatursensor **20** in Nähe der sich selbst unter Druck setzenden Kapsel und vorzugsweise in unmittelbarem Kontakt mit dieser angeordnet. Der Temperatursensor **20** kann mindestens ein Thermoelement, einen Thermistor, eine an ein optisches Pyrometer gekoppelte optische Faser und/oder eine beliebige Kombination davon beinhalten.

[0026] Für einige Arten einer Bearbeitung superkritischer Fluide unter hohem Druck und hoher Temperatur ist eine isotherme Zelle gewünscht. In anderen Anwendungen ist jedoch ein Temperaturgradient zwischen zwei Enden der sich selbst unter Druck setzenden Kapsel **12** gewünscht. Beispielsweise zählt Kristallwachstum zu jenen Anwendungen, in denen gelegentlich ein Temperaturgradient erwünscht ist. In einem Ausführungsbeispiel kann der Temperaturgradient verwirklicht sein, indem die sich selbst unter Druck setzende Kapsel **12** näher an dem einen Ende als an dem anderen Ende der Zelle platziert wird. In einer Abwandlung wird der Temperaturgradient erzeugt, indem wenigstens ein Heizelement **18** vorgesehen ist, das entlang seiner Länge einen nicht gleichförmigen spezifischen Widerstand aufweist. Ein nicht gleichförmiger spezifischer Widerstand des wenigstens einen Heizelements **18** kann beispielsweise vorgesehen sein, indem wenigstens ein Heizelement **18** mit einer nicht gleichförmigen Dicke verwendet wird, wenigstens ein Heizelement **18** an ausgewählten Punkten durchlöchert wird oder wenigstens ein Heizelement **18** an ausgewählten Punkten

über die gesamte Länge des wenigstens einen Heizelements **18** hinweg eine Folienschicht aus mindestens zwei Materialien unterschiedlichen spezifischen Widerstands aufweist. In einem Ausführungsbeispiel dienen mindestens zwei unabhängige Temperatursensoren dazu, den Temperaturgradienten zwischen den gegenüberliegenden Enden der sich selbst unter Druck setzenden Kapsel **12** zu erfassen und zu regeln/steuern. In einem Ausführungsbeispiel ist Temperaturregelung für mindestens zwei Stellen in der Zelle vorgesehen. Das wenigstens eine Heizelement **18** kann auch mehrere Bereiche aufweisen, die voneinander unabhängig bestromt werden können, um den gewünschten Temperaturgradienten zwischen zwei Enden der sich selbst unter Druck setzenden Kapsel **12** zu erreichen.

[0027] Eine Halteeinrichtung **24** ist so positioniert, dass sie auf die Außenfläche des Druckübertragungsmediums **14** einen ausgleichenden Druck ausübt, um die sich selbst unter Druck setzende Kapsel **12**, das Druckübertragungsmedium **14**, das wenigstens eine Heizelement **18** und außerdem den Temperatursensor **20** aufzunehmen und an Ort und Stelle zu halten (d.h. deren relative Positionen aufrecht zu erhalten) und eine Verschiebung derselben in Bezug zueinander während der Bearbeitung zu verhindern. Die Halteeinrichtung **24** dient außerdem dazu, ein Platzen der sich selbst unter Druck setzenden Kapsel **12** zu verhindern, indem der Druck, der in der sich selbst unter Druck setzenden Kapsel **12** bei hoher Temperatur entsteht, kompensiert wird. Die Position der einzelnen Komponenten zueinander, nämlich des Druckübertragungsmediums **14** und der Kapsel **12**, wird während des Verfahrens durch die Halteeinrichtung **24** aufrechterhalten. Die Halteeinrichtung **24** übt bei Umgebungstemperatur einen äußeren Druck von weniger als etwa 1 kbar auf die sich selbst unter Druck setzende Kapsel **12** aus.

[0028] Die sich selbst unter Druck setzende Kapsel **12** lässt sich bis zu einem Druck im Bereich zwischen etwa 1 atm (≈ 1 bar) und etwa 80 kbar selbst unter Druck setzen. In einem Ausführungsbeispiel lässt sich die sich selbst unter Druck setzende Kapsel **12** bis zu einem Druck im Bereich zwischen etwa 5 kbar und etwa 80 kbar unter Druck setzen. In noch einem Ausführungsbeispiel lässt sich die sich selbst unter Druck setzende Kapsel **12** bis zu einem Druck im Bereich zwischen etwa 5 kbar und etwa 60 kbar unter Druck setzen. Die sich selbst unter Druck setzende Kapsel **12** ist gewöhnlich aus einem schmiedbaren Metall ausgebildet, beispielsweise, jedoch ohne darauf beschränkt zu sein, aus Kupfer, Silber, Gold, Platin, rostfreiem Stahl oder dergleichen. Darüber hinaus weist die sich selbst unter Druck setzende Kapsel **12** gewöhnlich eine geringe Wasserstoffdurchlässigkeit auf und ist gegenüber dem superkritischen Fluid und gegenüber dem in der sich selbst unter Druck setzenden Kapsel **12** zu bearbeitenden Mate-

rial chemisch inert.

[0029] In einem Ausführungsbeispiel der Erfindung gehören zu der sich selbst unter Druck setzenden Kapsel **12**, wie in [Fig. 2](#) gezeigt, ein ringförmiges Gehäuse **50**, das eine einen innenliegenden Hohlraum oder eine Kammer **54** definierende Wand **52** enthält, ein abgeschlossenes Ende **58** und ein dicht verschlossenes Ende **56**. Typischerweise weisen die äußere Wand **52**, das abgeschlossene Ende **58** und das dicht verschlossene Ende **56** jeweils eine Dicke im Bereich zwischen ungefähr 0,5 mm bis ungefähr 25 mm auf. Das dicht verschlossene Ende **56** wird ausgebildet, nachdem wenigstens ein unter HPHT-Bedingungen zu bearbeitendes Material und das Lösungsmittel in die innere Kammer **54** eingebracht sind. Das dicht verschlossene Ende **56** wird gebildet, während die innere Kammer **54** unter Vakuum oder unter einer Atmosphäre gehalten wird, die entweder Lösungsmitteldampf, ein Schutzgas oder Kombinationen davon aufweist. Die sich selbst unter Druck setzende Kapsel **12** kann ferner eine (nicht gezeigte) Zwischenwand enthalten, um die innere Kammer **54** in mehr als einen Abschnitt zu unterteilen, wobei die Abschnitte über in der Zwischenwand angeordnete Durchgangslöcher strömungsmäßig miteinander verbunden sind. Auf diese Weise stellt die innere Kammer **54**, nachdem sie dicht verschlossen ist, eine luftfreie Umgebung zur Verfügung, um das wenigstens eine Material in Anwesenheit eines superkritischen Fluids unter HPHT-Bedingungen zu bearbeiten. Folglich kann das wenigstens eine Material mit einer reduzierten Gefahr einer Verunreinigung bearbeitet werden.

[0030] In noch einem Ausführungsbeispiel weist die sich selbst unter Druck setzende Kapsel **12** eine inerte Auskleidung **60** auf, die gleitend in den innenliegenden Hohlraum **54** eingeführt wird, bevor das wenigstens eine Material und das Lösungsmittel in die sich selbst unter Druck setzende Kapsel **12** eingebracht werden. Die inerte Auskleidung **60** dient als zusätzliche Barriere, um eine chemische Erosion der sich selbst unter Druck setzenden Kapsel durch das wenigstens eine Material, das Lösungsmittel oder das superkritische Fluid zu verhindern oder auf ein Minimum zu begrenzen. Die inerte Auskleidung **60** weist gewöhnlich eine Dicke von zwischen etwa 1 Mikrometer bis etwa 5 mm auf. Die inerte Auskleidung **60** ist aus einem Material ausgebildet, das sich von demjenigen der sich selbst unter Druck setzenden Kapsel **12** unterscheidet und beinhaltet mindestens entweder Gold, Platin, Rhodium, Palladium, Silber, Iridium, Ruthenium, Silika oder Kombinationen davon.

[0031] Die sich selbst unter Druck setzende Kapsel und Verfahren zum Füllen und Abdichten der sich selbst unter Druck setzenden Kapsel sind in der US-Patentanmeldung 09/683,659, eingereicht am

31. Januar 2002 durch Mark Philip D'Evelyn, et al., mit dem Titel "High Temperature High Pressure Capsule for Processing Materials in Supercritical Fluids", auf deren Beschreibung hier zur Gänze Bezug genommen wird, näher erläutert.

[0032] Wie oben vorgeschlagen, wird die Halteeinrichtung **24** ([Fig. 1](#)) so positioniert, dass sie einen kompensierenden oder ausgleichenden Druck auf die Außenfläche des Druckübertragungsmediums **14** ausübt, um die sich selbst unter Druck setzende Kapsel **12** und das Druckübertragungsmedium **14** aufzunehmen und an Ort und Stelle zu halten. Die Halteeinrichtung **24** kann eine Reihe beliebiger kombinierter Einrichtungen beinhalten, beispielsweise, jedoch ohne darauf beschränkt zu sein, Hydraulikpressen, Platten, Klammern, Gurte, Gesenke, Stempel, Ambosse, Kolben, oder dergleichen.

[0033] In einem Ausführungsbeispiel beinhaltet die Halteeinrichtung **24** eine (nicht gezeigte) einachsige hydraulische Presse, ein Paar gegenüberliegende Stempel (beispielsweise einen oberen Stempel **100** und einen unteren Stempel **102**), ein Gesenk **104** und wenigstens einen Verdichtungsring **106**. Vorzugsweise sind der obere Stempel **100** und der untere Stempel **102** mit flachem Boden ausgebildete Stempel. An die Stelle von Ambossen können gegenüberliegende Stempel treten. Der wenigstens eine Verdichtungsring **106** ist gewöhnlich aus gehärtetem Stahl hergestellt und dient dazu, das Gesenk **104** zusammenzupressen und zu erlauben, dass in der sich selbst unter Druck setzenden Kapsel **12** höhere Innendrucke ohne einen Ausfall des Gesenks **104** erzeugt werden können. Optional kann zwischen dem Gesenk **104** und dem wenigstens einen Verdichtungsring **106** eine Kühlmanschette **108** angeordnet werden, um eine wirkungsvolle Kühlung des Gesenks **104** vorzusehen. Die Kühlmanschette **108** kann mindestens einen Kühlkanal enthalten, durch den ein Kühlmedium in Umlauf gebracht wird. Das Kühlmedium kann ein Gas, z.B. Argon, Helium, Stickstoff oder dgl., oder eine Flüssigkeit, beispielsweise, jedoch ohne darauf beschränkt zu sein, Wasser, Salzsole, Mischungen von Wasser und Ethylenglykol und dergleichen sein. Im Betrieb ist das Gesenk **104** von dem wenigstens einen Verdichtungsring **106** umgeben und auf dem unteren Stempel **102** angeordnet. Anstelle eines Verdichtungsringes **106**, der das Gesenk **104** umgibt – oder zusätzlich hierzu – kann dieses in wenigstens einem unter Spannung aufgewickelten Stahldraht, wenigstens einem Stahlband und Kombinationen davon aufgenommen sein. Das Gesenk **104** ist gewöhnlich ein mit geraden Wänden ausgebildetes Gesenk, das aus vielfältigen Materialien hergestellt sein kann, beispielsweise, jedoch ohne darauf beschränkt zu wollen, aus zementiertem Wolframkarbid und gehärtetem Stahl. In einer Abwandlung kann das Gesenk **104** eine abgewinkelte Wand oder eine konkave Wand aufweisen, wobei der Innendurchmesser des

Mittelabschnitts des Gesenks **104** kleiner ist als die in der Nähe der Enden des Gesenks **104** vorhandenen Innendurchmesser. Das Druckübertragungsmedium **14**, das gewöhnlich Natriumchlorid (NaCl) ist, wird in dem Gesenk **104** angeordnet. Um chemische Reaktivität und Reibung zwischen dem Druckübertragungsmedium **14** und dem Gesenk **104** auf ein Minimum zu begrenzen, kann zwischen dem Druckübertragungsmedium **14** und dem Gesenk **104** wenigstens eine Auskleidung oder ein Gleitmittel angeordnet sein. Zu geeigneten Auskleidungs- oder Gleitmitteln gehören, ohne darauf beschränkt zu sein, Bleifolie, Gold, Silber, Kupfer, Talkum, Pyrophyllit, Molybdändisulfid, Graphit, hexagonales Bornitrid, Silberchlorid, Calciumcarbonat, Magnesiumoxid, Zirkoniumoxid, Merylinitbleicherden, Bentonittonerden und/oder Natriumsilikat. Anschließend werden das wenigstens eine Heizelement **18** und wenigstens ein Temperatursensor **20** in das Druckübertragungsmedium **14** eingeführt. Die sich selbst unter Druck setzende Kapsel **12**, die wenigstens einen Reaktionspartner und ein Lösungsmittel enthält, das bei hoher Temperatur und hohem Druck zu einem superkritischen Fluid wird, werden in das Druckübertragungsmedium **14** eingeführt. Zuletzt wird der obere Stempel **102** auf der Oberseite des Gesenks angeordnet, um die Druckbehälterwerkzeugausrüstung **10** zu schließen.

[0034] Nach dem Zusammenbau wird die Druckbehälterwerkzeugausrüstung **10** in eine einachsige Hydraulikpresse befördert, wo auf die gegenüberliegenden oberen und unteren Stempel **100**, **102** Druck aufgebracht wird. Die Presse kann zu Beginn mit voller Kraft betätigt werden. In einer Abwandlung kann die Kraft mit einem vorgegebenen Pegel ausgeübt werden, oder, um einen ausgewählten Arbeitstakt zum Verdichten der Komponenten, z.B. des Druckübertragungsmediums **14**, der oberen Profildichtung **124** und der unteren Profildichtung **126**, zu erzielen und den Druckbehälter **10** abzudichten. Anschließend wird, während die sich selbst unter Druck setzende Kapsel **12** erwärmt wird, zusätzliche Kraft aufgebracht, um die Presse daran zu hindern, einen Hub auszuführen (d.h. die verschobene Position des oberen und unteren Stempels **100** und **102** zu verändern), um auf diese Weise den oberen und unteren Stempel **100** und **102** in einer feststehenden oder konstanten Position zu halten. Bei geringeren Temperaturen herrscht in der sich selbst unter Druck setzenden Kapsel **12** lediglich ein mäßiger Innendruck (beispielsweise weniger als etwa 1 kbar), und es wirkt nahezu die gesamte Stempellast auf das Gesenk **104**. Die sich selbst unter Druck setzende Kapsel **12** wird erwärmt, beispielsweise, indem elektrischer Strom zwischen dem oberen und unteren Stempel **100** und **102** und durch das Heizelement **18** geleitet wird. Während die sich selbst unter Druck setzende Kapsel **12** erwärmt wird, verdampft zu Beginn das Lösungsmittel und wird mit ansteigender Temperatur zu ei-

nem superkritischen Fluid. Der Innendruck baut sich in der sich selbst unter Druck setzenden Kapsel **12** entsprechend auf. Der Ist-Wert des in der sich selbst unter Druck setzenden Kapsel **12** erzeugten inneren Drucks bei einer vorgegebenen Temperatur lässt sich durch das Phasendiagramm des Lösungsmittels ermitteln, das zum Bearbeiten des wenigstens einen Materials ausgewählt ist. Die sich selbst unter Druck setzende Kapsel **12** verformt sich nach außen, wobei sie das Druckübertragungsmedium **14** unter Druck setzt und wiederum Druck gegen die Unterseite des oberen Stempels **100** und die Oberseite des unteren Stempels **102** ausübt. Während der Innendruck in der Kapsel und in dem Druckübertragungsmedium ansteigt, gleicht ein wachsender Bruchteil der Stempellast den Innendruck aus oder kompensiert diesen. Allerdings wird ein wesentlicher Bruchteil (d.h. wenigstens etwa 30 %) der Stempellast weiter auf das Gesenk **104** ausgeübt, um longitudinale oder axiale Spannungen in dem Gesenk **104** zu reduzieren.

[0035] Die Leistung einer HPHT-Einrichtung kann von deren Druckantwort abhängen, die als die prozentuale Steigerung des Zellendrucks dividiert durch den prozentualen Anstieg der den erhöhten Zellendruck erzeugenden Presskraft bezogen auf eine Referenzbetriebsbedingung definiert ist. In herkömmlichen HPHT-Vorrichtungen ist der Wert der Druckantwort gewöhnlich groß, und liegt im Bereich von nahezu Eins im Falle von Kolben-Zylinder-Pressen bis ungefähr 50 % für Bandpressen und Pressen mit mehreren Ambossen. Unter solchen Umständen ist eine genaue Regelung/Steuerung des über die Kraft der Presse auf die Kapsel ausgeübten Drucks erforderlich, um ein Platzen oder Zerquetschen der Kapsel zu verhindern.

[0036] Im Gegensatz zu herkömmlichen HPHT-Vorrichtungen ist die Druckbehälterwerkzeugausrüstung **10** der vorliegenden Erfindung eine "Null-Hub"-Einrichtung, bei der die Druckantwort kleiner als 0,2 ist, und eher bevorzugt kleiner als 0,05 ist. Eine Null-Hub-Einrichtung lässt sich in Anwendungen, die eine Bearbeitung mit superkritischem Fluid einsetzen, wesentlich einfacher steuern und ist in der Lage, den in der Kapsel erzeugten Druck ohne oder mit nur geringer Gefahr eines Zerquetschens derselben aufzufangen oder aufzunehmen. Obwohl während des Betriebs ein gewisser Hub (z.B. eine Vergrößerung oder Verringerung des trennenden Abstands zwischen den Stempeln oder Ambossen) auftreten kann, ist das Ausmaß des Hubes wesentlich geringer als in herkömmlichen Konstruktionen.

[0037] Aufgrund der Geometrie der Druckbehälterwerkzeugausrüstung **10** der vorliegenden Erfindung wird eine Steigerung der Last auf die Stempel nahezu vollständig durch das Gesenk **104** getragen, und der Anstieg des Zellendrucks ist sehr gering. Der sich ergebende Druckantwortwert der Druckbehälterwerk-

zeugausrüstung **10** ist im Betrieb kleiner als 0,2 und sehr wahrscheinlich kleiner als 0,05.

[0038] In einem Ausführungsbeispiel sind zwischen dem oberen bzw. unteren Stempel **100**, **102** und dem Druckübertragungsmedium **14** eine obere Dichtung **120** und eine untere Dichtung **122** eingefügt, um ein Entweichen des Druckübertragungsmedium **14** zu verhindern. Die obere und untere Dichtung **120**, **122** weisen gewöhnlich stählerne Abschlusskappen auf, die optional mit einem Ring ausgestattet sind, der aus Messing oder einem anderen ähnlich verformbaren Material hergestellt sein kann. Zumindest eine der Dichtungen **120**, **122**, sei es die obere und/oder die untere, wird durch eine Buchse **128** vor einer Berührung mit dem Gesenk **104** bewahrt, um zu verhindern, dass zwischen dem Gesenk **104** und entweder dem wenigstens einen Heizelement **18** oder den elektrischen Anschlussleitungen, die das wenigstens eine Heizelement **18** mit der Spannungsquelle verbinden, ein Kurzschluss entsteht. Die isolierende Buchse weist unter Betriebsbedingungen vorzugsweise eine innere Reibung zwischen etwa 0,2 und etwa 0,7 oder, eher bevorzugt, zwischen etwa 0,25 und etwa 0,5, auf. Die isolierende Buchse basiert auf mindestens entweder Pyrophyllit, Talkum, Olivin, Magnesiumoxid, Calciumcarbonat, Calciumoxid, Strontiumoxid, Bariumoxid, Textilit und ähnlichen geklebten Papierverbundstoffen, Merylinitbleicherde, Bentonitton, Natriumsilikat und/oder hexagonalem Bornitrid.

[0039] Die obere Profildichtung **124** und die untere Profildichtung **126** sind gewöhnlich zwischen dem oberen Stempel **100** und dem Gesenk **104** bzw. dem unteren Stempel **102** und dem Gesenk **104** angeordnet. In einer Abwandlung können die obere Profildichtung **124** und die untere Profildichtung **126** auch zwischen dem oberen Stempel **100** und der oberen Dichtung **120** bzw. dem unteren Stempel **102** und der unteren Dichtung **122**, angeordnet sein. Zumindest eine der Profildichtungen, sei dies die obere **124** und/oder die untere **126**, ist ein elektrischer Isolator, so dass das Gesenk **104** keinen Kurzschluss für das wenigstens eine Heizelement **18** bildet. In einem Ausführungsbeispiel basiert die isolierende Profildichtung auf mindestens entweder natürlichem oder Synthetikgummi, Mylar® (Polyesterfolie), Polyimid, Teflon® (Fluorkohlenwasserstoffpolymer, Tetrafluorethylenfluorkohlenwasserstoffen, fluoriertem Ethylen-Propylen, und dergleichen), Pyrophyllit, Talkum, Olivin, Magnesiumoxid, Calciumcarbonat, Calciumoxid, Strontiumoxid, Bariumoxid, Textilit und ähnlichen geklebten Papierverbundstoffen, Merylinitbleicherde, Bentonitton, Natriumsilikat und/oder hexagonalem Bornitrid. In einem Ausführungsbeispiel basiert eine nicht isolierende bzw. elektrisch leitende Profildichtung auf mindestens entweder Kupfer, Messing, Molybdän, Graphit, Nickel, Kobalt, Eisen und rostfreiem Stahl. In einem Ausführungsbeispiel, bei dem die obere Profildichtung **124** zwischen dem o-

beren Stempel **100** und der oberen Dichtung **120** angeordnet ist, und die untere Profildichtung **126** zwischen dem unteren Stempel **102** und der unteren Dichtung **122** angeordnet ist, sind die obere Profildichtung **124** und die untere Profildichtung **126** mittels eines in ein isolierendes Profildichtungselement eingebetteten leitenden Elements **130** ausgebildet, so dass elektrischer Strom in der Lage ist, von dem Stempel **100** zu dem Heizelement **18** zu fließen, ohne dass das Gesenk **104** kurzschließend wirkt. Das leitende Element kann auf mindestens entweder Molybdän, Graphit, Wolfram, Tantal, Niob, Kupfer, Kupferlegierung, Nickel, Nickellegierung, Eisen, Eisenlegierung basieren, und das isolierende Profildichtungselement basiert auf mindestens entweder Naturkautschuk, Synthetikgummi, Mylar® (Polyesterfolie), Polyimid, Teflon® (Fluorkohlenwasserstoffpolymer, Tetrafluorethylenfluorkohlenwasserstoffen, fluoriertem Ethylen-Propylen, und dergleichen), Pyrophyllit, Talkum, Olivin, Magnesiumoxid, Calciumcarbonat, Calciumoxid, Strontiumoxid, Bariumoxid, Textilit und ähnlichen geklebten Papierverbundstoffen, Merylinitbleicherde, Bentonitton, Natriumsilikat und/oder hexagonalem Bornitrid. In einem Ausführungsbeispiel kann die obere Profildichtung **124** und die untere Profildichtung **126** auch als die Dichtung wirken, um ein Entweichen des Druckübertragungsmediums **14** zu verhindern.

[0040] In einem anderen Ausführungsbeispiel der Erfindung, wie es in [Fig. 3](#) gezeigt ist, beinhaltet die Halteeinrichtung **24** eine mehrere Ambosse aufweisende Presse mit wenigstens vier Ambossen. In diesem Ausführungsbeispiel sind die sich selbst unter Druck setzende Kapsel **12**, das Druckübertragungsmedium **14** und das wenigstens eine Heizelement **18** ähnlich wie in [Fig. 1](#) gezeigt konfiguriert, werden jedoch hingegen in eine mehrere Ambosse aufweisende Presse mit wenigstens vier Ambossen eingeführt. Das Druckübertragungsmedium **14** ist von Trägerplatten umgeben, die die Last tragen, die durch die Presse ausgeübt wird, wenn die Kapsel geringe Temperatur und niedrigen Innendruck aufweist. Die Trägerplatten sind voneinander durch Profildichtungsmaterial getrennt, das vorzugsweise elektrisch isolierend ist. Das Profildichtungsmaterial basiert auf mindestens entweder natürlichem oder synthetischem Kautschuk, Mylar® (Polyesterfolie), Polyimid, Teflon® (Fluorkohlenwasserstoffpolymer, Tetrafluorethylenfluorkohlenwasserstoffen, fluoriertem Ethylen-Propylen, und dergleichen), Pyrophyllit, Talkum, Olivin, Magnesiumoxid, Calciumcarbonat, Calciumoxid, Strontiumoxid, Bariumoxid, Textilit und ähnlichen geklebten Papierverbundstoffen, Merylinitbleicherde, Bentonitton, Natriumsilikat und/oder hexagonalem Bornitrid. Auf die Trägerplatten kann Außendruck entweder durch vier oder mehr unabhängige Ambosse oder Kolben, oder durch eine mehrere Ambosse aufweisende Anordnung aufgebracht werden, die in einer einachsigen Presse, in einer geteilte Sphären verwen-

denden Presse, oder in einer sonstigen ähnlichen aus dem Stand der Technik bekannten Druckerzeugungsvorrichtung angeordnet wird. Während die Kapsel erwärmt wird, baut sich in der sich selbst unter Druck setzenden Kapsel **12** Innendruck auf, der bewirkt, dass sich deren Wände nach außen gegen das Druckübertragungsmedium **14** hin verformen. Während sich der Druck in dem Druckübertragungsmedium **14** aufbaut, gleicht ein wachsender Bruchteil der Pressenkraft den Innendruck aus – oder kompensiert diesen – und ein abnehmender Bruchteil der Pressenkraft wird von den Trägerplatten getragen. Anstatt eine wesentliche Steigerung des Zellen-drucks hervorzubringen, wird ein Anstieg der Presskraft weitestgehend durch die Trägerplatten aufgenommen, und die Druckantwortwert ist kleiner als 0,2.

[0041] In einem weiteren Ausführungsbeispiel, wie es in [Fig. 4](#) gezeigt ist, beinhaltet die Halteeinrichtung **24** ein Gesenk und verstärkte Endflansche. Die sich selbst unter Druck setzende Kapsel **12**, das Druckübertragungsmedium **14**, das Heizelement **18**, die obere Dichtung **120**, die untere Dichtung **122** und das Gesenk **104** sind von wenigstens einer Halteeinrichtung **24** umgeben und sind ähnlich wie in [Fig. 1](#) gezeigt konfiguriert, sind jedoch hier durch zwei Endflansche **34** eingeschlossen, die jeweils durch einen I-Träger **36** oder eine ähnliche strukturelle Stütze verstärkt sind. Das Gesenk **104** ist durch Profildichtungen **32** von den Endflanschen **34** getrennt. In einem Ausführungsbeispiel berühren die Profildichtungen **32** die oberen und unteren Flächen des Gesenks **104**, um Leckstrom des Druckübertragungsmediums **14** aus dem Gesenk **104** einzudämmen und zu verhindern. Zumindest eine Profildichtung **32** weist einen elektrisch isolierenden Bereich auf, um die Entstehung eines Kurzschlusses zwischen dem Gesenk **104** und entweder dem wenigstens einen Heizelement **18** oder den elektrischen Anschlussleitungen, die das Heizelement **18** mit der Spannungsquelle verbinden, zu verhindern. Das isolierende Profildichtungsmaterial kann auf mindestens entweder Natur- oder Synthesekautschuk, Mylar® (Polyesterfolie), Polyimid, Teflon® (Fluorkohlenwasserstoffpolymer, Tetrafluorethylenfluorkohlenwasserstoffen, fluoriertem Ethylen-Propylen, und dergleichen), Pyrophyllit, Talkum, Olivin, Magnesiumoxid, Calciumcarbonat, Calciumoxid, Strontiumoxid, Bariumoxid, Textilil und ähnlichen geklebten Papierverbundstoffen, Merylinitbleicherde, Bentonitton, Natriumsilikat und/oder hexagonalem Bornitrid basieren. Zumindest eine Profildichtung **32** kann eine elektrisch leitende Profildichtung sein oder auf einem in einer isolierenden Profildichtung eingebetteten elektrisch leitenden Element **130** basieren. Die elektrisch leitende Profildichtung bzw. das elektrisch leitende Element **130** kann auf mindestens entweder Molybdän, Graphit, Wolfram, Tantal, Niob, Kupfer, Kupferlegierung, Nickel, Nickellegierung, Eisen und/oder Eisenlegierung basieren.

Die Endflansche **34** sind durch Befestigungsmittel **38** aneinander oder an der Gesenkanordnung angebracht. Solche Befestigungsmittel **38** umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Bolzenschrauben, mit Gewinde versehene Stäbe oder ähnliche Befestigungsmittel. Ein Anziehen der Befestigungsmittel **38** bewirkt, dass die Endflansche **34** eine Druckkraft auf die Gesenkanordnung ausüben. Wenn die sich selbst unter Druck setzende Kapsel **12** eine geringe Temperatur und einen niedrigen Innendruck aufweist, wird die Last der Endflansche **34** nahezu vollständig durch das Gesenk **104** selbst getragen. Während die sich selbst unter Druck setzende Kapsel **12** erwärmt wird, baut sich der Innendruck in der sich selbst unter Druck setzenden Kapsel **12** auf und bewirkt, dass sich deren Wände nach außen gegen das Druckübertragungsmedium **14** hin verformen. Während sich der Druck in dem Druckübertragungsmedium **14** aufbaut, gleicht ein wachsender Bruchteil der von den Endflanschen **34** ausgehenden Last den Innendruck in der sich selbst unter Druck setzenden Kapsel **12** aus oder kompensiert diesen, und ein abnehmender Bruchteil der von der Last ausgehenden Kraft wird durch das Gesenk **104** aufgenommen.

[0042] Der Druckbehälter **10** kann genutzt werden, um Einkristalle aus Materialien herzustellen, beispielsweise, jedoch ohne darauf beschränkt zu sein, aus Metallnitriden, zu denen Aluminiumnitrid, andere Nitridmaterialien und dergleichen gehören. Um derartige Einkristalle auszubilden, wird wenigstens ein Quellenmaterial und ein Lösungsmittel, das unter HPHT-Bedingungen zu einem superkritischen Fluid wird, dicht in der sich selbst unter Druck setzenden Kapsel **12** eingeschlossen. Die sich selbst unter Druck setzende Kapsel **12** wird anschließend an die Druckbehälterwerkzeugausrüstung **10** ausgegeben und HPHT-Bedingungen unterworfen, unter denen das Lösungsmittel zu einem superkritischen Fluid wird. Das superkritische Fluid reagiert dann mit dem wenigstens einen Material, um Einkristalle zu bilden.

[0043] Das folgende Beispiel dient zur Veranschaulichung der durch die vorliegende Erfindung dargebotenen Merkmale und Vorteile, und es ist nicht beabsichtigt, die Erfindung darauf zu beschränken.

Beispiel 1

[0044] Eine Druckbehälterwerkzeugausrüstung zum Einsatz in einer 1000-Tonnen-Hydraulikpresse wurde wie im Folgenden erläutert hergestellt. Ein Gesenk aus zementiertem Wolframkarbid mit einem Innendurchmesser von etwa 5,08 cm (2,0 Zoll), einem Außendurchmesser von 17,53 cm (6,9 Zoll) und einer Höhe von 9,4 cm (3,7 Zoll) wurde mittels Schrumpfpassung in einer stählernen Gesenkbüchse befestigt. Die Gesenkbüchse enthielt acht axiale Kühlkanäle, um Wasserkühlung des Gesenks vorzusehen. Das Gesenk und die Gesenkbüchse wurden zu einem

Band gepresst, das auf drei Klemmstahlringen mit Außendurchmessern von etwa 27,2 cm (10,7 Zoll), 37,3 cm (14,7 Zoll) bzw. 48,3 cm (19 Zoll) basierte. Das Gesenk, die Gesenkbüchse und die stählernen Klemmringe waren mit Presspassungstoleranzen ausgebildet, um eine Verdichtung des Gesenks herbeizuführen. Die Bandanordnung wurde anschließend mittels Presspassung in einem vierten stählernen "Sicherheits"-Ring befestigt, der eine Außenlippe aufwies, um ein Anheben und eine Beförderung zu ermöglichen. Messingringe, in deren Innenflächen spanabhebend Kanäle ausgebildet waren, wurden an der Ober- und Unterseite der Gesenkbüchse angebracht, wobei die Kanäle mit den axialen Kühlkanälen in der Gesenkbüchse fluchtend ausgerichtet wurden, so dass sich durch die Kanäle serpentinartig Wasser leiten ließ, um für Kühlung zu sorgen. Eine Kupferverrohrung wurde mit dem oberen Messingring hartverlötet, um das Zuführen eines Stroms von Wasser in die Gesenkbüchse hinein und aus dieser heraus zu ermöglichen. Die Ambossflächen basierten auf Scheiben aus zementiertem Wolframkarbid, die einen Durchmesser von etwa 9,65 cm (3,8 Zoll) und eine Dicke von etwa 2,54 cm (1,0 Zoll) aufwiesen und mit Presssitz in den stählernen Büchsen und einer Stahlhalterung befestigt waren. Der Durchmesser der Ambosshalterung betrug bei der Ebene der Ambossfläche etwa 13,67 cm (5,38 Zoll).

[0045] Etwa 0,20 g AlN-Pulver und 0,10 g NH_4F -Pulver wurden zu zwei Vorformlingen gepresst und in einer Kapsel angeordnet. Ein Vorformling wurde auf dem Grund der Kapsel angeordnet, und anschließend wurde in die Kapsel eine Zwischenwand eingeführt, um das Innere der Kapsel in zwei Kammern zu unterteilen. Der zweite Vorformling wurde anschließend auf der Oberseite der Zwischenwand angeordnet, so dass die beiden Vorformlinge durch die Zwischenwand getrennt waren. Die Kapsel basierte auf Kupfer mit einer Goldbeschichtung einer Dicke von etwa 0,0063 cm (25 μm) auf dem Innenumfang und wies einen Außendurchmesser von etwa 1,27 cm (0,5 Zoll) und eine Höhe von etwa 3,302 cm (1,3 Zoll) auf. Der Kapsel wurde etwa 0,91 g Ammoniak zugefügt. Die Kapsel wurde anschließend dicht verschlossen, indem ein mit Gold beschichteter Kupferstopfen in das offene Ende der Kapsel gedrückt wurde.

[0046] Die dicht verschlossene Kapsel wurde anschließend in einer Einrichtung angeordnet, die der in [Fig. 1](#) gezeigten ähnelte. Die dicht verschlossene Kapsel wurde in eine in dem Gelenk angeordnete Zelle eingebracht. Weiter wurden in dem Gesenk NaCl-Druckübertragungsmedium, ein aus Graphitfolie, Mo-Folie und Ta-Folie aufgebautes 3-schichtiges Folienheizrohr, Dual-K-Thermoelemente, stählerne Abschlusskappen und Profildichtungen positioniert. Zwei von einem Aluminiumoxidrohr umhüllte Paare Thermoelementdrähte, waren durch ein Loch in der Mitte des unteren Ambosses und durch ein Loch in

der unteren stählernen Abschlusskappe geführt. Die blanken Drähte durchquerten anschließend in dem NaCl-Druckübertragungsmedium ausgebildete Kapillaröffnungen. Ein Thermoelementverbindungspunkt oder -wulst, wurde an der Unterseite der Kupferkapsel positioniert und ein zweiter Thermoelementverbindungspunkt wurde an dem Kapselaußenumfang in der Nähe der Oberseite der Kapsel positioniert. Die untere Abschlusskappe war aus Weichstahl hergestellt und die obere Abschlusskappe war aus rostfreiem Stahl gefertigt. Der geringere Außendurchmesser der oberen Abschlusskappe wies eine 45°-Abfasung auf und war mit einem Messingring ausgestattet, um eine verbesserte Dichtung gegenüber der Gesenkwand zu erzielen. Der Außendurchmesser der unteren Abschlusskappe war durch eine Pyrophyllitbüchse von der Gesenkwand getrennt. Eine Kupferprofildichtung, die den oberen Amboss von der oberen Ebene des Gesenks und von der oberen Abschlusskappe trennte, sorgte für elektrischen Kontakt und Verteilung der Last. Die untere Abschlusskappe befand sich in unmittelbarem Kontakt mit dem unteren Amboss. Eine Mylar-Profildichtung trennte die Unterseite des Gesenks vom dem unteren Amboss. Das Heizrohr war durch eine Salzbuchse von der Gesenkwand getrennt. Graphitpulver wurde mit NaCl gemischt, isogepresst und spanabhebend bearbeitet, um die Buchse herzustellen. Um die Reibung während der Entfernung der Zelle bei Beendigung des Arbeitsgangs zu reduzieren, war der Außenumfang der Schwarzsaltbuchse von der Gesenkwand durch eine 0,00508 cm (0,002 Zoll) dicke Pb-Folie getrennt.

[0047] Die Kapsel wurde auf eine Temperatur von etwa 800 °C erwärmt, indem durch das Heizrohr Strom geleitet wurde. Die Kapsel wurde für etwa 16 Stunden auf Temperatur gehalten und anschließend abgekühlt. Die Zelle wurde anschließend aus dem Gesenk herausgedrückt und das Druckübertragungsmedium wurde in Wasser aufgelöst. Um den Dampfdruck von Ammoniak zu reduzieren, wurde die Kapsel in einem Trockeneis/Azeton-Bad abgekühlt und anschließend mit einer Ahle durchbohrt. Auf die Erwärmung hin entwich das Ammoniak aus der Kapsel. Der sich aufgrund des Entweichens von Ammoniak ergebende Gewichtsverlust betrug etwa 0,87g, was dem Gewicht von Ammoniak entsprach, das am Ende des Arbeitsgangs noch in der Kapsel vorhanden war. Die weitgehende Übereinstimmung des Gewichts des Ammoniaks vor und nach dem Arbeitsgang zeigt an, dass die Kapsel während des Arbeitsgangs weder geplatzt war noch wesentliche Undichtigkeiten aufgewiesen hatte, wobei daher eine Bearbeitung des AlN-Pulvers in superkritischem Ammoniak in Anwesenheit von aufgelöstem NH_4F bei einer Temperatur von 800 °C ermöglicht war. Basierend auf dem Phasendiagramm von superkritischem Ammoniak, betrug bei einer Temperatur von 800 °C und dem durch Ammoniak gefüllten Anteil (70 %) von freiem

Volumen in der Kapsel, der in der Kapsel bei 800 °C erzeugte Druck, unter der Annahme eines Born-Haber-Gleichgewichts, jedoch unter Vernachlässigung der Wirkung von aufgelösten Beimengungen, etwa 10 kbar.

[0048] Während typische Ausführungsbeispiele zum Zwecke einer Veranschaulichung unterbreitet wurden, sollte die vorausgehende Beschreibung nicht als für den Schutzzumfang der Erfindung beschränkend bewertet werden. Beispielsweise kann der hier offenbarte Druckbehälter auch genutzt werden, um aus anderen Materialien als Aluminiumnitrid Einkristalle zu bilden.

Patentansprüche

1. Druckbehälter (10) zum Bearbeiten wenigstens eines Materials in einem superkritischen Fluid, wobei der Druckbehälter (10) aufweist:

(a) eine Kapsel (12) zum Aufnehmen des wenigstens eines Materials und des superkritischen Fluids in einer im Wesentlichen luftfreien Umgebung, wobei die Kapsel (12) sich selbst unter Druck setzt;

(b) ein Druckübertragungsmedium (14), um einen Außendruck auf die Kapsel (12) aufrechtzuerhalten, wobei das Druckübertragungsmedium (14) die Kapsel (12) umgibt;

(c) ein Heizsystem zum Aufheizen der Kapsel (12), wobei das Heizsystem wenigstens ein Heizelement (18), das in das Druckübertragungsmedium (14) so einführbar ist, dass das wenigstens eine Heizelement (18) unmittelbar an der Kapsel (12) liegt, und ein Leistungssteuersystem (16), das elektrisch mit dem wenigstens einem Heizelement (18) verbunden ist, aufweist, wobei das Leistungssteuersystem (16) Energie an das wenigstens eine Heizelement (18) liefert;

(d) eine Halteeinrichtung (24), um die Kapsel (12), das Druckübertragungsmedium (14) und das wenigstens eine Heizelement (18) aufzunehmen und an ihrem Platz zu halten, wobei die Halteeinrichtung (24) die Kapsel (12), das Druckübertragungsmedium (14) und das wenigstens eine Heizelement (18) auf einem konstanten Druck hält; und

(e) wenigstens eine Verschlussvorrichtung (120, 122), um ein Entweichen des Druckübertragungsmediums zu verhindern, wobei die wenigstens eine Verschlussvorrichtung (120, 122) zwischen der Halteeinrichtung (24) und dem Druckübertragungsmedium (14) angeordnet ist.

2. Druckbehälter (10) nach Anspruch 1, wobei das Heizsystem ferner wenigstens einen Temperatursensor (20) aufweist, der unmittelbar an der Kapsel (12) zum Messen einer Temperatur der Kapsel (12) angeordnet ist.

3. Druckbehälter (10) nach Anspruch 1, wobei die Kapsel (12) aus einem schmiedbaren Metall ausge-

bildet ist und wobei die Kapsel (12) eine geringe Wasserdurchlässigkeit aufweist.

4. Druckbehälter (10) nach Anspruch 1, wobei die Kapsel (12) des Druckbehälters (10) ferner wenigstens eine Wand (52), ein abgeschlossenes Ende (58) und ein dicht verschlossenes Ende (56) aufweist, die darin eine Kammer (54) für die Aufnahme des wenigstens eines Materials und des superkritischen Fluids definieren, und wobei das Heizsystem wenigstens einen Temperatursensor (20) aufweist, der zum Messen einer Temperatur der Kapsel (12) unmittelbar an der Kapsel (12) angeordnet ist, und wobei das Leistungssteuersystem (16) elektrisch mit dem wenigstens einen Heizelement (18) und dem wenigstens einem Temperatursensor (20) verbunden ist.

5. Druckbehälter (10) nach Anspruch 4, wobei das wenigstens eine Heizelement (18) ein elektrisches Widerstandsheizelement (18) ist, das wenigstens eine Folie, wenigstens ein Rohr, wenigstens ein Band, wenigstens eine Stange und wenigstens einen Draht und Kombinationen davon aufweist.

6. Verfahren zum Bearbeiten wenigstens eines Materials bei hoher Temperatur und hohem Druck bei Vorhandensein eines superkritischen Fluids, wobei das Verfahren die Schritte aufweist:

(a) Bereitstellen einer dicht verschlossenen Kapsel (12), welche das wenigstens eine Material und ein Lösungsmittel enthält, das ein superkritisches Fluid erzeugt, wobei die Kapsel (12) sich selbst unter Druck setzt;

(b) Bereitstellen eines Druckbehälters (10) mit einer Halteeinrichtung (24), einem Druckübertragungsmedium (14), das in der Halteeinrichtung (24) angeordnet ist, und wenigstens einem Heizelement (18), das in der Halteeinrichtung (24) angeordnet ist;

(c) Anordnen der dicht verschlossenen Kapsel (12) in dem Druckübertragungsmedium (14) so, dass sich die dicht verschlossene Kapsel (12) unmittelbar an dem wenigstens einem Heizelement (18) befindet;

(d) Aufheizen der dicht verschlossenen Kapsel (12) auf eine vorbestimmte Temperatur durch Zuführen von elektrischer Energie an das wenigstens eine Heizelement (18), wobei das in der dicht verschlossenen Kapsel (12) enthaltene Lösungsmittel zu einem superkritischen Fluid wird, und wobei das superkritische Fluid einen vorbestimmten Druck in der dicht verschlossenen Kapsel (12) erzeugt; und

(e) Kompensieren des vorbestimmten Druckes in der dicht verschlossenen Kapsel (12) durch Aufbringen eines Druckes auf die Halteeinrichtung (24), wobei das wenigstens eine Material mit dem superkritischen Fluid in der dicht verschlossenen Kapsel (12) reagiert.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das wenigstens eine Heizelement elektrisch mit einem Leistungssteuersystem (16) verbunden ist; wobei das

Verfahren ferner die Schritte aufweist:

Platzieren des das Druckübertragungsmedium (14), die dicht verschlossene Kapsel (12) und das wenigstens eine Heizelement enthaltenden Druckbehälters (2) in einer Presse;

Betätigen der Presse, um einen vorbestimmten Druck auf den Druckbehälter (10), das Druckübertragungsmedium (14), die dicht verschlossene Kapsel (12) und das wenigstens eine Heizelement (18) aufzubringen; und

wobei der Schritt (d) ferner den Schritt der Lieferung elektrischer Energie aus dem Leistungssteuersystem (16) an das wenigstens eine Heizelement (18) umfasst; und wobei im Schritt (e) Druck aufgebracht wird, indem ein äquivalenter Druck mit der Halteeinrichtung (24) aufrechterhalten wird, und der äquivalente Druck über das Druckübertragungsmedium (14) übertragen wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Halteeinrichtung (24) wenigstens ein Gesenk (104), wenigstens einen Stempel (100, 102) und eine hydraulische Presse aufweist, und wobei das Druckübertragungsmedium (14) und das wenigstens eine Heizelement (18) in dem Gesenk (104) angeordnet sind; und wobei der Schritt der Anordnung der dicht verschlossenen Kapsel (12) in dem Druckbehälter (10) die Anordnung der dicht verschlossenen Kapsel (12) in dem Gesenk (104) in der Weise umfasst, dass die dicht verschlossene Kapsel (12) unmittelbar an dem wenigstens einen Heizelement (18) liegt.

9. Verfahren zum Erzeugen eines Metallnitrid-Einkristalls mit den Schritten: Einschließen eines Metallnitrid-Quellenmaterials und eines Lösungsmittels in einer dicht verschlossenen Kapsel (12), die sich selbst unter Druck setzt; Anordnen der dicht verschlossenen Kapsel (12) in einem Druckbehälter (10), der eine Halteeinrichtung (24), ein in der Halteeinrichtung (24) angeordnetes Druckübertragungsmedium (14) und wenigstens ein in der Halteeinrichtung (24) angeordnetes Heizelement (13) enthält; Aufheizen der dicht verschlossenen Kapsel (12) auf eine vorbestimmte Temperatur, wobei das in der dicht verschlossenen Kapsel (12) enthaltene Lösungsmittel zu einem superkritischen Fluid wird und einen vorbestimmten Druck in der dicht verschlossenen Kapsel (12) erzeugt; und Kompensieren des vorbestimmten Druckes in der dicht verschlossenen Kapsel (12) durch Aufbringen eines Druckes auf die Halteeinrichtung (24); wobei das Metallnitrid-Quellenmaterial mit dem superkritischen Fluid in der dicht verschlossenen Kapsel (12) reagiert, um einen Metallnitrid-Einkristall bei hoher Temperatur und hohem Druck zu erzeugen.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

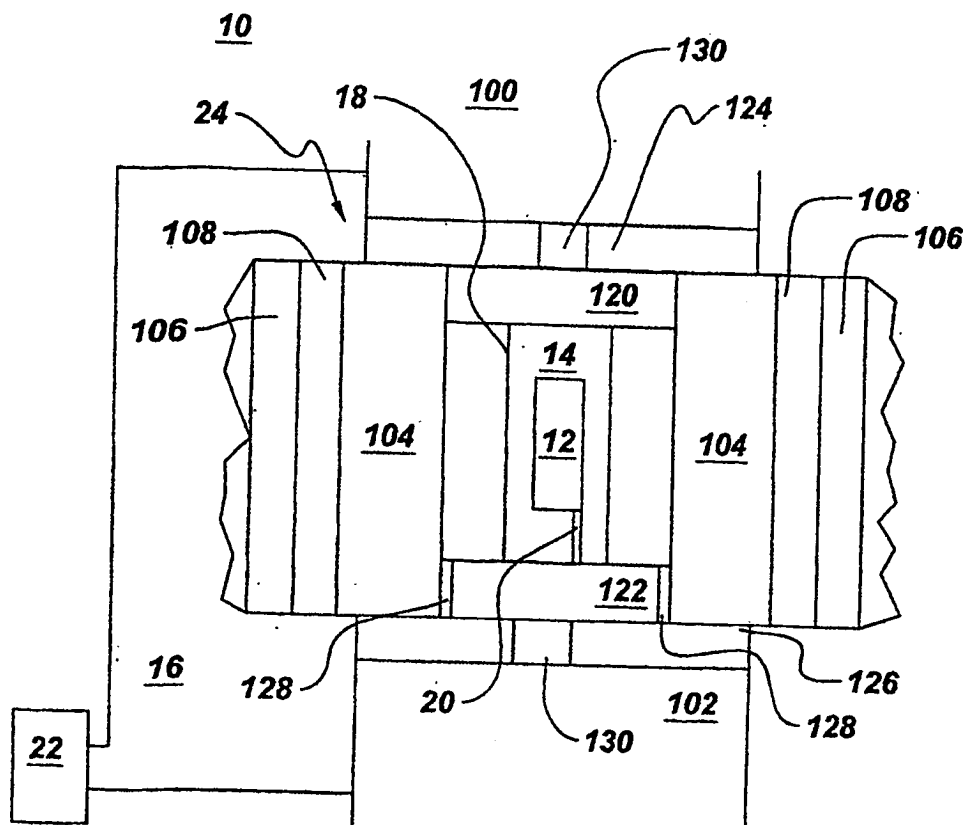


Fig. 1

12

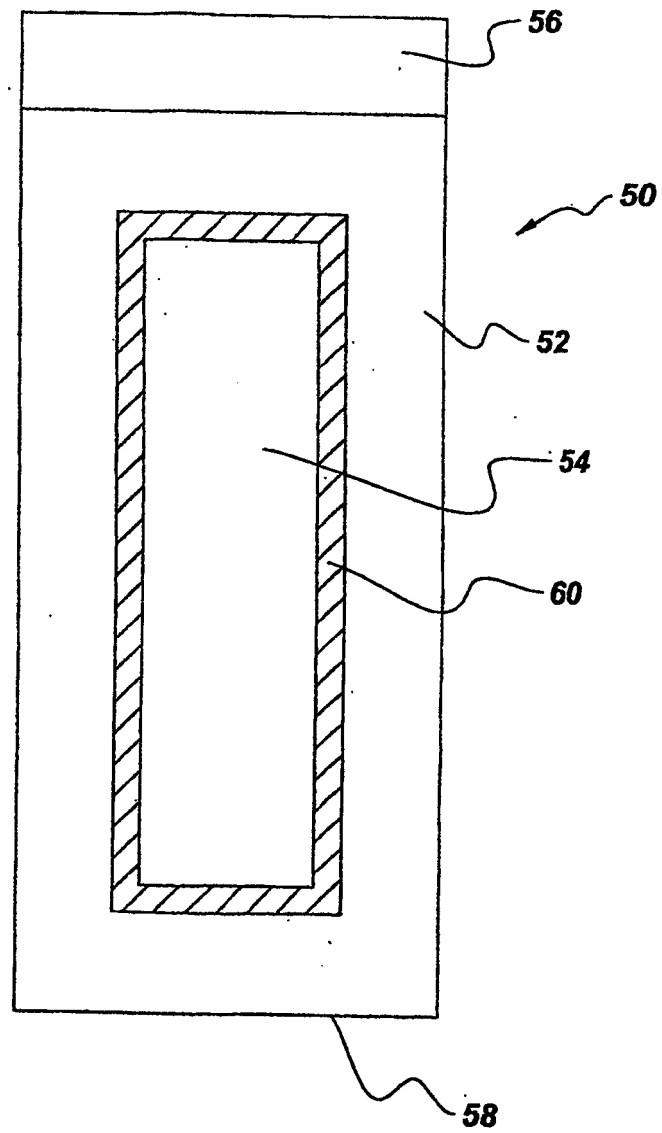


Fig. 2

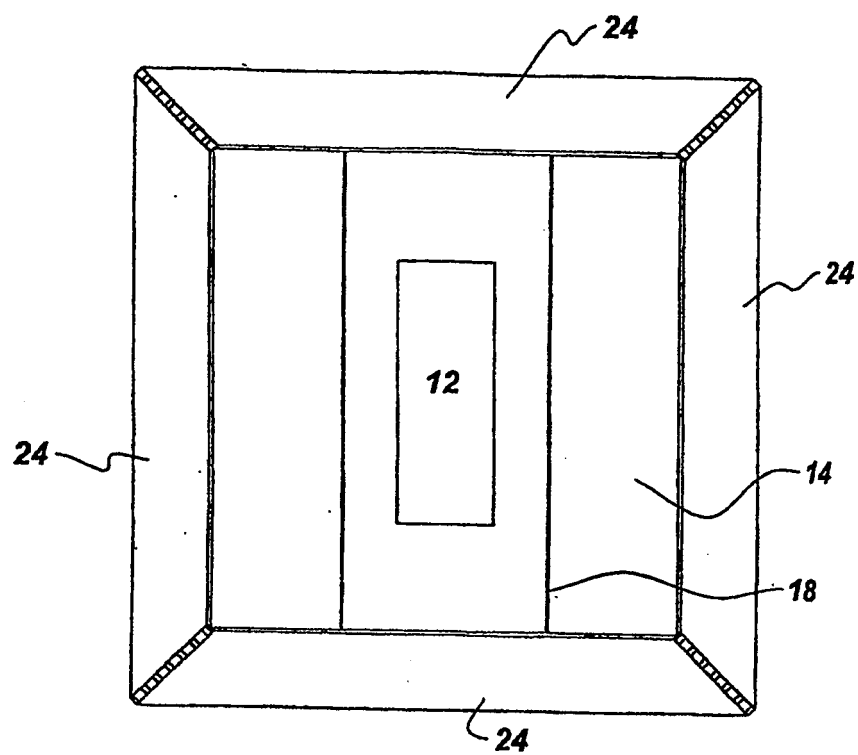


Fig. 3

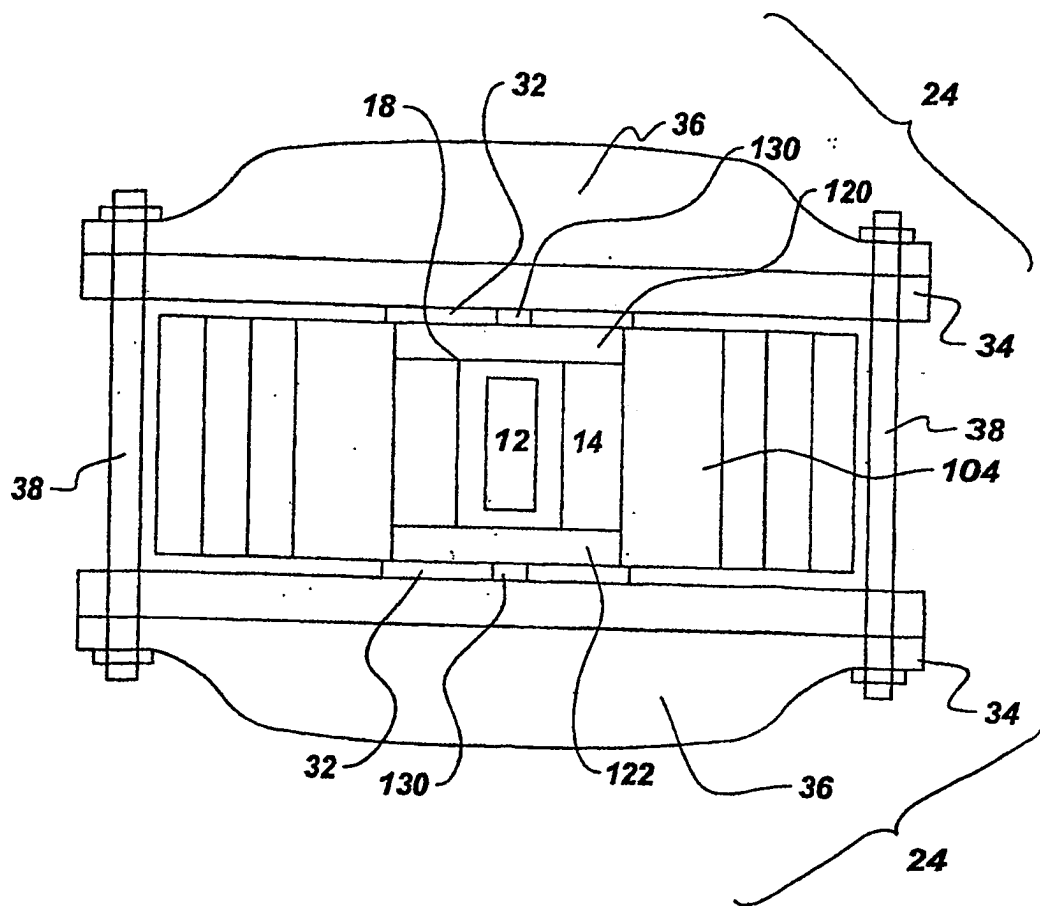


Fig. 4