

[19]中华人民共和国专利局

[11]授权公告号

CN 1022335C



[12] 发明专利说明书

[21] 专利号 ZL 90101411

[51]Int.Cl⁵

C30B 7/10

[45]授权公告日 1993 年 10 月 6 日

[24]颁证日 93.7.24

[21]申请号 90101411.7

[22]申请日 90.2.3

[73]专利权人 株式会社日本制钢所

地 址 日本东京

[72]发明人 千叶康太郎 烟中重秀

河合政征

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 林长安

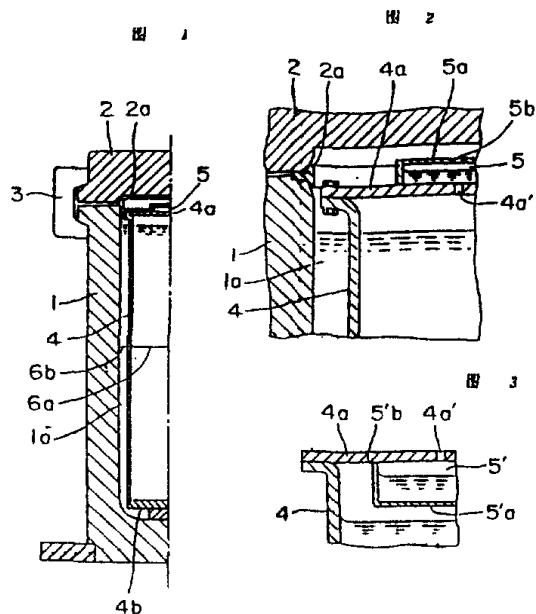
C30B 29/18

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 水热合成用容器

[57]摘要

一种水热合成用容器, 所说容器包括: 从外部加热的容器体; 一放置在所说容器体中并于其间形成有一管状空隙的内管状容器, 所说内管状容器有一由诸如银、金或铂一类贵金属制备的内表面和一于其上有第一小孔的盖; 和盖于第一小孔上的缓冲室, 此缓冲室有一由此盖所限定的壁和有其上带有第二小孔的另一壁。



<07>

权利要求书

1.一种碱性液中水热合成用容器，其特征在于所说容器包括：

从外部加热的容器体；

置于所说容器体中并于其间形成一管状空隙的内管状容器，所说内管状容器的内表面是由诸如银、金或铂一类贵金属制备的，此容器有一其上带有第一小孔的盖；

用以将所说的第一小孔盖上的缓冲室，所说的缓冲室有一为所说的盖限定的壁，此缓冲室的另一壁上有第二个小孔；

所说缓冲室的空间、所说管状空隙的有效空间及所说内管状容器的有效空间分别装有特定比例的碱溶液，所说缓冲室及所说管状空隙中的碱溶液浓度比所说内管状容器中的碱溶液浓度低；

在所说容器体和所说内管状容器之间的所说管状空隙中装有导热性能好的透气性材料。

2.根据权利要求1所述的容器，其特征在于其中所说的缓冲室在所说内管状容器的外部。

3.根据权利要求1所述的容器，其特征在于其中所说的缓冲室在所说内管状容器的内部。

4.根据权利要求1所述的容器，其特征在于其中所说的第二小孔位于装有所说缓冲室的碱溶液液面上方。

5.根据权利要求2所述的容器，其特征在于其中所说缓冲室有一由贵金属制备的内表面。

6.根据权利要求3所述的容器，其特征在于其中所说缓冲室的内、外表面均是由贵金属制备的。

本发明涉及用水热合成生产如人造水晶所用的容器。

水热合成通常用容器示于图4，它一般由容器体21、盖22、夹紧件23、对流控制板24、加热器25和热电偶26组成。容器体21中的晶种A和原料B浸于加热器25加热的强碱溶液中，以水热合成人造水晶为例，是在350—400℃的温度及1000~1500Kg/cm²的压力下使用此容器，所以此容器体21必须用强度高，韧性好，耐腐蚀的金属材料制造。

水热合成的许多制品用于电子设备和光学设

备，日益要求薄而小型化。如果用水热合成生产小而薄的带状制品时，其产品质量降低的主要原因是由于夹杂有外夹物质。特别应预指出的主要问题是，容器体21的内表面被强碱溶液腐蚀产生称作“锥辉石”的铁化合物，产品含有Fe³⁺离子杂质。业已采用了多种方法来解决此问题，其办法之一是隔离晶种A的表面，然而此方法也不尽令人满意，经保护的晶种表面阻碍水晶的生长，从而使产率降低。

所采取的另一措施是，在容器体21的内表面上涂水银，金或铂一类贵金属或是在容器体21内放入一由这些贵金属制的内管状容器，从本质上讲这是阻止铁离子的产生，此第一种方法是在容器体21的内表面上涂复水银，金或铂一类贵金属，必须对此管状体进行液压膨胀或爆炸熔粘一类措施的以确保贵金属涂层和容器体21内表面之间粘结，但在制备此容器时，将会碰到相当大困难。而且，根据容器体21的结构，会发生不足矣需持封闭区板面的情况。在第二种方法中，即将如银，金或铂制的内管状容器放入容器体21内，这时必须使内管状容器内的压力等于外部的工作压力，从而不会使过高的外压作用到此内容器上。因此，必须保持内容器中的液体体积等于此容器外液体体积。鉴于上述原因，力图用以阻止Fe³⁺离子产生的上述两种方法已适用的仅仅是小型的实验室容器。

鉴于上述，本发明的主要目的是提供一种大型的，适用于工业操作的水热合成用容器。根据本发明的第一个目的，本发明提供的水热合成用容器包括一个放于所说容器体中的管状容器，其间有一管状空隙，至少管状容器的内表面是由如银、金或铂一类贵金属制备的，此内管状容器的盖上带有一小孔，所说的合成用容器还包括一缓冲室，此缓冲室盖住所说的小孔，所说缓冲室的一个表面由所说的盖限定，在所说的缓冲室的另一壁面上也带有一小孔。

根据本发明的另一目的，在上述容器的缓冲室空间，管状空隙的有效空间和内管状容器的有效空间装有按特定比例的碱溶液，按规定，缓冲室和管状空隙中的碱溶液浓度要低于内管状容器中的碱溶液浓度。

根据本发明的上述两个目的，容器体和内管状容器之间的所说管状空隙中填满导热性能好的透气

性材料。

图 1 为根据本发明实例的水热合成用容器的半剖面图。

图 2 是图 1 所示的容器的内管状容器的盖的主要部分和缓冲室的剖面图。

图 3 是改进设计的内管状容器盖的主要部分和缓冲室的剖面图。

图 4 是水热合成用现有公知容器的剖面图。

本发明的内管状容器装晶种和原料，从外部加热容器体以进行水热合成。至少内管状容器的内表面用贵金属制备，这样水热合成期间容器内便不会产生对晶种有害的铁离子。

容器体和内管状容器之间的管状空隙通过在它的盖和缓冲室的壁上设置的小孔与内管状容器的内部相通，这样内管状容器中的压力将与外部的压力相等从而保证适中的外压作用到内管状容器上。内管状容器将不会变形或损害。

如果缓冲室的空间，管状空隙的有效空间及内管状容器的有效空间装有特定比例的碱溶液。如果使缓冲室和管状空隙中的碱溶液浓度低于内管状容器中的碱溶液浓度，管状空隙中的压力基本上与内管状容器中的压力相等。压力的任何变化均将被内管状容器的盖上和缓冲室壁上的小孔所缓冲，从而恢复管状空隙和内管状容器压力间的平衡。

如果管状空隙中的压力升冲，少量的含 Fe^{+} 离子的碱溶液将通过它壁上的小孔进入缓冲室，随之便与缓冲室中的碱溶液混合，此碱溶液中的 Fe^{+} 离子也被稀释了，然后再进入内管状容器此稀释后的碱溶液仅对内管状容器中的晶种产生极小的影响。此外，管状空隙中的碱溶液浓度也足够低以至对容器体的内表面无腐蚀作用。由于这种作用，降低了 Fe^{+} 离子产生，从而进一步减少了内管状容器中对晶种的有害影响。

如在管状空隙中填充导热性能好的透气性材料，这不仅使从容器体到内管状容器的传热效果得到改善，也使内管状容器中的压力等于外部压力。

参照图 1-3 来对本发明的实施方案进行说明，图 1 是根据本发明的实施方案，用于水热合成用容器的半剖面图。该容器包括以下主要部件：由高强度，高韧性，耐腐蚀的金属材料制备的，由外部加热的容器体 1，容器体盖 2，它借助密封件 2a 和若干夹紧件 3 可活动地装于容器体 1 上，和

由如银、金或铂一类贵金属制备的或由其内表面上用贵金属包层钛之类非贵金属制的底部内管状容器 4。此内管状容器有活动盖 4a 和底板 4b，它们是由和内管状容器同样的材料制备的。如图 2 所示，小孔 4a' 基本上位于盖 4a 的中心部位。小孔 4a' 的大小应使无任何压力作用在其上面，液体由于其表面张力不会因它自身的重量而下流。作为一种导向作用，此孔的直径约为 0.4mm。缓冲室 5 是通过盖于小孔 4a' 上并固定在内管状容器盖 4a 上表面的盒状件 5a 所形成的。盒状件 5a 的顶板上带有一直径约为 0.4mm 的小孔 5b。小孔 5b 的位置应比缓冲室 5 中的液面高。至少缓冲室 5 的内表面应由贵金属制备。

将其结构如上所述的内管状容器 4 放于容器体 1 中，但它们之间保持一管状空隙 1a。

图 1 所示的容器也有两个对流控制板 6a 和 6b。板 6a 在内管状容器 4 之内，板 6b 在内管状容器 4 和容器体 1 间的管状空隙 1a 中。晶种放于对流控制板 6a 上方的内管状容器 4 中，原料放于对流控制板的下方。缓冲室 5 的空间，容器体 1 和内管状容器 4 间的管状空隙 1a 的有效空间及内管状容器 4 的有效空间装有特定比例的碱溶液，应使缓冲室 5 和管状空隙 1a 中的碱溶液浓度低于内管状容器 4 中的碱溶液浓度。

在上述条件下，从外部加热容器体 1 以引发水热合成。

本发明的容器按如下方法进行操作，缓冲室 5 经由小孔 5b 与管状空隙 1a 相通，经由小孔 4a' 与内管状容器 4 的内部相通。这样，如果由于管状空隙 1a 和内管状容器 4 中流体的比例略与规定值不同或由于加热而在管状空隙 1a 和内管状容器 4 的流体间引起温度差使内管状容器 4 中的压力与外压不同时，缓冲室 5 中碱溶液将流入内管状容器 4 中或流入管状空隙 1a 中以使内管状容器 4 中的压力和外压恢复平衡。

而且，管状空隙 1a 中含 Fe^{+} 离子的碱溶液进入内管状容器 4 之前就与缓冲室 5 中的碱溶液混合，所以使进入内管状容器 4 中的碱溶液中的 Fe^{+} 离子得到了充分的稀释，而将对于最终产品质量的可能的有害影响减至最小。

将管状空隙 1a 中的碱溶液浓度调到低于内管状容器 4 中的浓度，这便有效降低了容器体 1 的腐

蚀及 Fe^+ 离子的产生。

与图 2 所示结构不同的缓冲室 5 示于图 3。此缓冲室是由固定在内管状容器的盖 4a 下侧的并将小孔 4a' 盖上的盒状件 5' 所形成的。小孔 5'b 的直径约 0.4mm，在盒状件 5'a 的侧板上，位于此缓冲室的液面之上。此缓冲室 5' 优选内外表面均用贵金属制备。

经小孔 4a'' 流入缓冲室 5' 的含 Fe^+ 离子的碱溶液将与缓冲室中的碱溶液混合。此碱溶液中的 Fe^+ 离子在被充分稀释后再进入内管状容器 4。这样缓冲室 5' 基本上将起到与缓冲室 5 同样的效果。

从容器体 1 到内管状容器 4 最好进行有效的热传递。因此，管状空隙 1a 的宽度对热传递有不利影响，最好在管状空隙 1a 中填充以导热性能好的，透气性的，热膨胀率高的泡沫金属镍之类的材料。为了使管状空隙 1a 中的压力均匀，所以要求透气率高。为了使容器体 1 的内表面和内管状容器 4 的外表面随温度的升高而获得粘附良好的效果，所以要求热膨胀率高。

从上面的解释中会明白本发明的容器具有下列优点：

(1) 使用此容器，其中放有晶种的内管状容器将不会产生 Fe^+ 离子。

(2) 内管状容器的壁相当薄，但能使其中的压力与外压保持平衡，从而能确保操作稳定而不致使内管状容器变形或损坏。

(3) 在容器体被碱溶液腐蚀时，会产生 Fe^+ 离子。然而，如果内管状容器外部的压力升高，所产生的 Fe^+ 离子被缓冲室中的碱溶液适当稀释后，碱溶液才流入内管状容器，所以 Fe^+ 离子对内管状容器中的晶种的影响是轻微的。

(4) 与容器体接触的碱溶液浓度如此低，以至于对容器体的腐蚀作用小到足以能减少 Fe^+ 的产生。

鉴于上述优点，本发明的容器能使水热合成法生产水晶和其它产品质地优良。

图 1

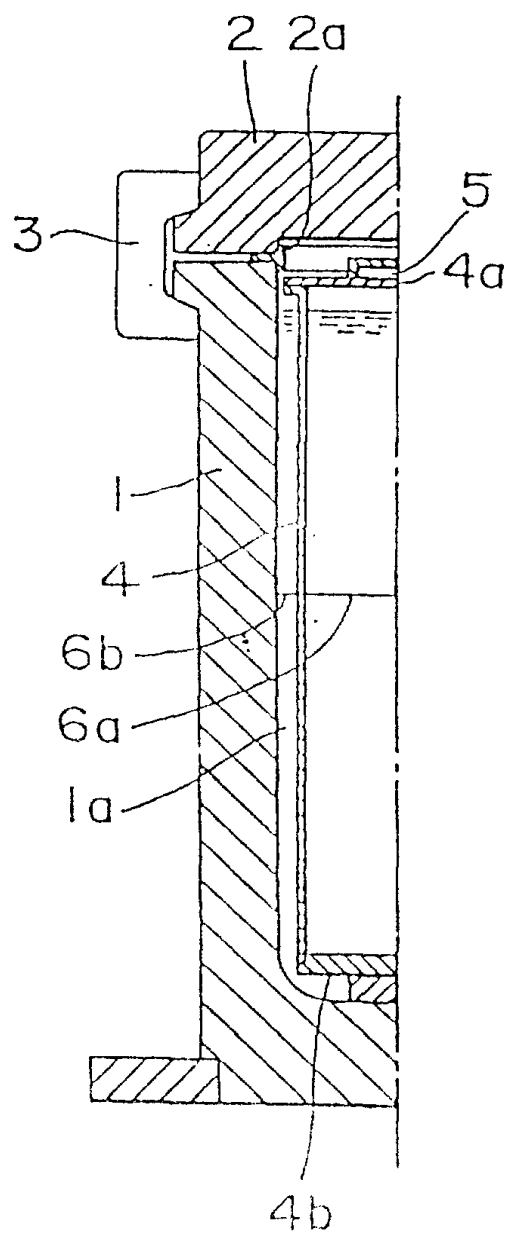


图 2

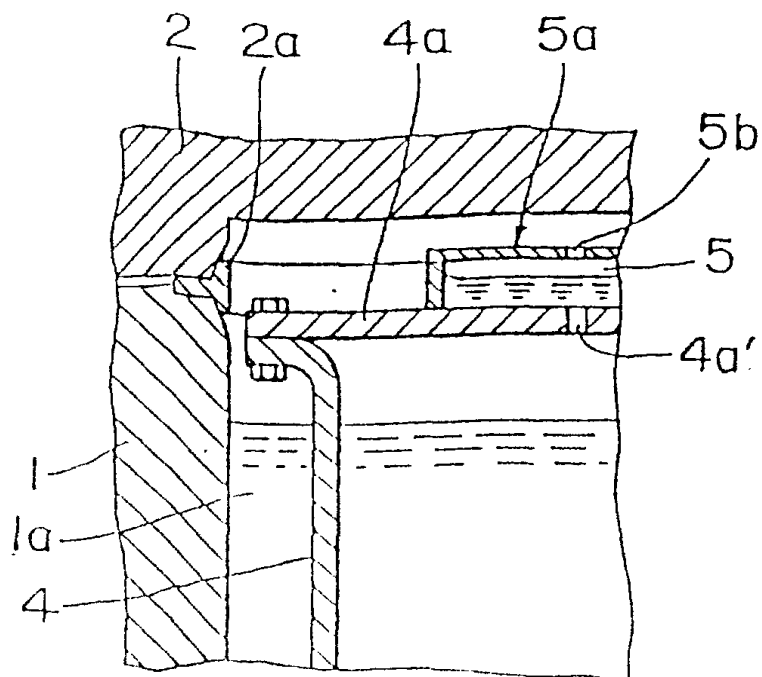


图 3

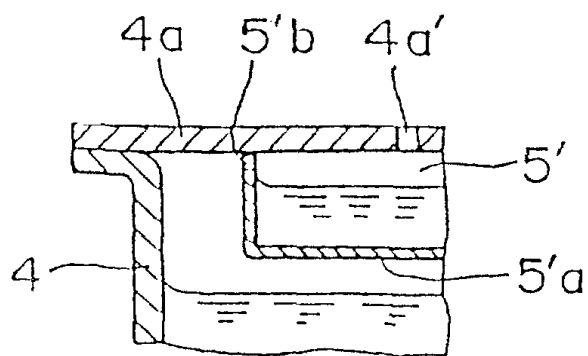


图 4

