

26



287463

MEMORIA DESCRIPTIVA.

PATENTE DE INVENCION.

PAIS : ESPAÑA.

DURACION : 20 AÑOS.

OBJETO : «METODO PARA PRODUCIR DIAMANTES».

A nombre de : GENERAL ELECTRIC COMPANY.

Residente en : SCHENECTADY (New-York), 1, River-Road.

Nacionalidad : NORTEAMERICANA.

(P. 1:915, A-R).
(Docket 15D-3493).



La presente invención se refiere al diamante y a su formación, partiendo de un material carbonoso no diamantino, mediante un proceso específico de fusión y de recristalización.

5.- La producción anterior de diamante, practicada como proceso de reacción de fabricación, comprendía generalmente la operación de someter un material carbonoso, como por ejemplo grafito, en presencia de o juntamente con un catalizador metálico determinado, a presiones y temperaturas muy elevadas en la región del carbono de estabilidad de diamante en el
10.- diagrama de constitución del carbono.

Un método y un aparato empleados para la producción de diamantes constituyen el objeto de otras solicitudes estadounidenses.

15.- Existen para el método y el aparato anteriores ciertas limitaciones que afectan la reacción de crecimiento del diamante. Una limitación se refiere a la temperatura. Las temperaturas elevadas debilitan notablemente el aparato y constituyen una característica crítica y una limitación para alcanzar mayores presiones. Las elevadas temperaturas causan
20.- también la fusión, reacciones químicas y/o la descomposición de los materiales circundantes y sus productos intervienen y afectan desfavorablemente la reacción de crecimiento del diamante. Al propio tiempo, las elevadas temperaturas de los materiales circundantes debido a la fusión, descomposición y
25.- cambios de constitución conducen a indeseables fluctuaciones

287463

20 ABR



de temperatura y de presión.

Otra limitación concierne a los catalizadores metálicos ya mencionados, es decir cuando menos uno de los metales del Grupo VIII de la Tabla Periódica de Elementos, cromo, manganeso o tántalo. Estos metales ocupan un volumen físico considerable del recipiente de reacción que reduce el peso en quilates del diamante producido en una determinada reacción. Además, los metales y materiales circundantes pueden experimentar indeseables reacciones químicas o contener componentes o impurezas conocidos y desconocidos que afecten la reacción del diamante.

El efecto combinado de la limitación de temperatura y de los metales añadidos impide también considerablemente la determinación previa de características particulares del producto final o diamante. Un método utilizado para vencer estas y otras limitaciones concierne a una conversión más directa del grafito en diamante, como se describe en otra solicitud de esta misma fecha. Según dicha solicitud, el grafito es sometido a una elevada presión, del orden de 110 kilobares y más, y a la inserción de energía eléctrica, de modo que el grafito es transformado directamente en diamante. Las temperaturas asociadas con la inserción de energía eléctrica son inferiores al punto de fusión del grafito a las temperaturas dadas, de modo que no se produce fusión total alguna. Una modificación y mejora del método descrito sería la de fundir el grafito y después recristalizar el grafito fundido en forma de diamante. Con tal método, pueden más eficazmente determinarse previamente y obtenerse deseables características de diamante, disponiéndose de una fuente y de un método nuevos para producir diamante.

287463

26 mar.



Un objeto de la presente Invención es el de crear un método perfeccionado para transformar en diamante un material carbonoso.

60.- Según la presente invención, se crea un método para producir diamante caracterizado por las operaciones de fundir carbono, de recristalizar en forma de diamante dicho carbono fundido en la región de presión y temperatura de estabilidad del diamante por encima de la línea de equilibrio en el diagrama de constitución del carbono, y de recuperar
65.- dicho diamante.

En los adjuntos dibujos:

La figura 1, es una vista en alzado de un aparato de cinturón modificado, tal como se emplea para poner en práctica la presente invención.

70.- La figura 2, es una vista en sección transversal del recipiente de reacción de la figura 1 que contiene una muestra.

La figura 3, es una vista en sección transversal superior del recipiente de reacción de la figura 2, que ilustra los
75.- electrodos de grafito, la muestra y las partes del recipiente de reacción en relación mutua de trabajo.

La figura 4, es una ilustración de una forma modificada del recipiente de reacción representado en la figura 2.

La figura 5, es una representación esquemática del circuito empleado para la figura 1.
80.-

La figura 6, es un gráfico que ilustra el diagrama de combustión, digo de constitución del carbono.

De manera inesperada, se ha descubierto que puede obtenerse la transformación en diamante de un material carbonoso,
85.- por ejemplo grafito, sometiendo el grafito a presiones muy

287463

- 5 -

26 ABR.



elevadas y a una descarga eléctrica con simultáneo rápido aumento de temperatura, para provocar la fusión total del grafito y su recristalización en forma de diamante.

Un material carbonoso es definido como un material no diamantino que contiene carbono, el cual, en las condiciones de la reacción, puede reaccionar, descomponerse o producir de otro modo carbono elemental no diamantino antes de su transformación en diamante. El carbono elemental es la forma no combinada del carbono y comprende carbonos tales como el carbono amorfo, negro de humo, carbón, pez, alquitrán, etc. El grafito es una materia prima preferida por sus características conocidas y deseables, por ejemplo su estructura cristalina y la relación de su estructura cristalina con un cristal de diamante, su densidad, contenido de impurezas y la relativa facilidad de su transformación en diamante.

El término "recristalización" es empleado aquí de manera genérica para indicar los cambios que se producen en un carbono que se transforma en diamante, cuando el carbono se funde cuando menos en parte antes de recristalizar en forma de diamante. "Fundido" indica las condiciones de fusión total, más bien que el tipo de fusión dispersa.

Tal proceso de fusión y de recristalización, según se ha descubierto, no requiere catalizadores específicos de metal ni la presencia de un metal, según se describe en otra solicitud norteamericana.

Un aparato adecuado para la aplicación del proceso de la invención está constituido por una forma modificada del aparato de otra solicitud norteamericana. Esta modificación está representada en la figura 10. El aparato 10 comprende un elemento de matriz anular 11 provisto de una abertura convergente-



divergente 12 que lo atraviesa y rodeado de una pluralidad de anillos de unión de acero duro (no representados), con fines de soporte. Un material satisfactorio para el elemento de matriz II es la clase 55A de carburo cementado con "carboly".

120.- La modificación del elemento de matriz II de la presente invención comprende las superficies cónica 13, que forman un ángulo de aproximadamente 52.2° con la horizontal, y una cámara cilíndrica circular 14, recta en general, de un diámetro de 0,200 pulgadas.

125.- Los punzones 15 y 16 cónicos o en forma de cono truncado, de un diámetro de aproximadamente 10. pulgadas de diámetro exterior en sus bases, se encuentran dispuestos uno enfrente de otro, concéntricos de la abertura 12 y delimitando con ella una cámara de reacción. También estos punzones uti-

lizan una pluralidad de anillos de unión de acero duro (no representados) con fines de soporte. Un material satisfactorio para los punzones 15 y 16 es la clase 663 de carburo cementado con "carboly". Una variante de los punzones comprende la conicidad de las superficies laterales 17, de un ángulo

135.- incluido de 60° , para obtener caras 18 de un diámetro de 0,150 pulgadas, y con las partes cónicas de los punzones de aproximadamente 0.560 pulgadas en su dimensión axial. La combinación del ángulo incluido de 60° y el ángulo de 52.2° de las superficies cónicas 13 crea entre ellos una abertura para junta

140.- en forma de cuña.

Una ulterior variante de la presente invención se refiere a las juntas, constituidas por juntas individuales 19 de pirofilita. Las juntas 19 entre los punzones 15 y 16 y el elemento de matriz II tienen forma de cuña para adaptarse al espacio existente y son de un espesor suficiente para estable-

145.-



cer una distancia de 0.060 pulgadas entre las caras 18 de los punzones.

- 150.- Un recipiente de reacción 20 se encuentra dispuesto entre las caras 18 de los punzones. En este caso, el recipiente de reacción 20 comprende un soporte de muestra 21, cilíndrico o en forma de carrete, provisto de una abertura central 22 que lo atraviesa. Las partes que tienen que ser dispuestas en la abertura 22 en su posición de relación recíproca de trabajo están más claramente ilustradas en la figura 2 sin el recipiente de muestra 21. El recipiente de reacción 20 contiene tanto el material de muestra como sus medios de calentamiento en forma de un cilindro circular recto macizo, constituido por tres conjuntos 23, 24 y 25 de discos concéntricamente adyacentes. El conjunto de disco 23 comprende una parte 26 más grande (3/4) en forma de segmento, de pirofillita, y una parte 27 más pequeña (1/4) en forma de segmento, de grafito, para fines de conducción eléctrica. El conjunto de disco 25 comprende también una parte 28 más grande (3/4) en forma de segmentos, de pirofillita, y una parte 29 más pequeña (1/4), en forma de segmento, de grafito, para fines de conducción eléctrica. El conjunto de disco 24 comprende un par de partes separadas en forma de segmento 30 y 31 (no representada), de pirofillita, con una muestra de grafito 32, en forma de barra, entre ellas. La muestra de grafito 32 tiene un espesor de aproximadamente 0.020 pulgadas por 0.025 pulgadas de anchura, por 0.060 de longitud. Cada conjunto de disco 23, 24 y 25 tiene un diámetro de 0.080 pulgadas por un espesor de 0,020 pulgadas. La figura 3 representa en planta y en corte el recipiente de reacción de la figura 2. Puede verse que queda establecido un circuito eléctrico desde el electrodo 27 de segmento de grafito, a través de la
- 155.-
- 160.-
- 165.-
- 170.-
- 175.-



muestra 32, hasta el electrodo 29 de segmento de grafito, para un calentamiento por resistencia eléctrica de la muestra 32.

La figura 4 es una variante del recipiente de reacción 20. En la figura 4, el recipiente de reacción 33 comprende un par de discos de grafito, 34 y 35, de un espesor de aproximadamente 0.010 pulgadas, que actúa a modo de electrodos de grafito para el calentamiento por resistencia eléctrica. Un cilindro 36 intermedio de pirofilita comprende una abertura central y coaxil 37 que lo atraviesa y adecuada para contener la muestra 38. En una forma de realización, la muestra 38 está constituida por un cilindro de grafito de un diámetro de 0.030 pulgadas y de una longitud de 0.040 pulgadas.

El empleo del aparato 10 comprende la colocación del aparato ilustrado entre los platos de una prensa adecuada y el acercamiento recíproco de los punzones 15 y 16, que comprimen así el recipiente de reacción y someten la muestra 32 (38) a elevadas presiones. Se calibra el aparato para altas presiones por el procedimiento corriente que comprende el someter ciertos metales a presiones conocidas a las que se revela una transición de constitución eléctrica de dichos materiales. Por ejemplo, durante la compresión de hierro, se advertirá un definido cambio reversible de resistencia eléctrica a unos 130 kilobares. Por consiguiente, un cambio de resistencia eléctrica en el hierro indica una presión de 130 kilobares en el calibrado del aparato.

La Tabla siguiente indica los metales empleados en el calibrado del aparato de cinturón descrito.



TABLA 1

<u>Metal</u>	<u>Presión de transición (kilobares)</u>
205.- * Bismuto I	25
Talio	37
Cesio	42
* Bario I	52
* Bismuto III	89
210.- Hierro	130
Bario II	141
Plomo	161
Rubidio	193

* Como algunos metales revelan varias transiciones al aumentar la presión, los números romanos indican la transición empleada, por orden de secuencia.

Una descripción más detallada de los métodos empleados para determinar los anteriores valores de transición puede hallarse en las publicaciones de "Calibration Techniques in

220.- Ultra High Pressures", F.P. Bundy, Journal of Engineering for Industry, mayo de 1.961; Transactions of the ARMS, Serie B y A. S. Balchan y H.G. Drickamer, Review of Scientific Instruments, Vol. 32, nº 3, página 308-313, marzo de 1.961. Utilizando los cambios de resistencia eléctrica de

225.- los metales indicados, se calibra convenientemente una prensa para obtener una lectura de la presión aproximada dentro de recipiente de reacción.

La muestra de grafito 32 (38) es sometida a elevadas temperaturas, mediante calentamiento por resistencia eléctrica que puede ser provocado por una rápida descarga de corriente a través de ella. El recorrido de la corriente comprende la conexión de una fuente de energía (no representada) a cada punzón 15 y 16 mediante los electrodos 39 y 40, de

287463

26 MAR



modo que la corriente es descargada, por ejemplo, a través
235.- del punzón 15 en el electrodo de grafito 27, y a través de
la muestra 32 y del electrodo de grafito 29 en el punzón 16.

La fuente de energía puede estar constituida por un cir-
cuito de descarga de capacitor que descarga corriente a tra-
vés del aparato 10, tomándose lecturas, con osciloscopio y de
240.- resistencia, de la corriente de voltaje y de la resistencia
de la muestra. En la figura 5, el circuito 41 comprende un
banco de capacitores electrolíticos de una capacidad de apro-
ximadamente 65.000 microfaraudios e ilustrados como el capa-
citor 42. El capacitor 42 puede ser cargado hasta aproximada-
245.- mente 120 voltios. El conductor 43 conecta un lado del capaci-
tor 42 con el punzón superior 15, a través del interruptor 44
y de un resistor 45 de corriente no inductivo de 0.00193 oh-
mios. El resistor 45 incluye la conexión con tierra 46. El
otro lado del capacitor 42 está conectado, mediante el con-
250.- ductor 47, al punzón 16 a través de una bobina 48 reductora
de inductancia de 25 microhenrios y de una resistencia de
0.0058 ohmios. El capacitor 42 es cargado desde una fuente
adecuada de energía 49 (nórepresentada). Puede así compren-
darse que, después de cargar el capacitor 42, se puede cerrar
255.- el interruptor 44 para descargar corriente a través de la
muestra 32 en el recipiente de reacción 20. Los cálculos ter-
modinámicos con respecto a grafito frío rodeado de materia-
les tales como la pirofilita, el óxido de magnesio (MgO) y el
nitruro de boro (BN), y basadas en los valores ordinarios de
260.- conductibilidad térmica y capacidad térmica, indican un pe-
ríodo de enfriamiento hasta la mitad de la temperatura, en el
centro de la muestra de grafito en el recipiente de reacción
de la figura 2, de aproximadamente 0.015 segundos. El circuito
eléctrico descrito produce la inyección de la energía de ca-



265.- lentamiento requerida en aproximadamente 0.001 - 0.004 segundos.

El modo más práctico para observar la conducta de una muestra eléctricamente conductora es el que utiliza la medición de la resistencia eléctrica. Como es bien sabido, el grafito es considerado un conductor eléctrico, mientras que el diamante es considerado un aislante eléctrico. Según esta invención, en la que la muestra de grafito 32 constituye un eslabón de conexión del circuito descrito, la transformación o conversión del grafito en diamante será indicada por un aumento de las condiciones de resistencia y/o de circuito abierto. Per consiguiente, en la práctica de la presente invención, un medidor de resistencia de puente Kelvin 50 está conectado con el punzón superior 15 y el punzón inferior 16 para medir la resistencia a través del recipiente de reacción o de la muestra 32.

Para la ilustración gráfica del voltaje y de la corriente a través de la muestra 32, el circuito 41 comprende por lo tanto un osciloscopio 51 Tektronix 535a conectado por el conductor 52 como señal de voltaje E al punzón inferior 16, y por el conductor 53 como señal de corriente E_i al conductor 43 entre el interruptor 44 y el resistor 45. El osciloscopio 51 comprende una conexión con tierra 40 como la ilustrada. La tierra 46 del circuito 41 está dispuesta entre la muestra 32 y el resistor de corriente 45, de modo que las señales E y E_i hacia los oscilógrafos tienen una tierra común. El osciloscopio 51 produce un intervalo de registro que corresponde al tiempo de descarga, empleándose para los ejemplos de esta invención 0-5 y 0-10 milisegundos. El oscilograma fue fotografiado por una cámara Land Polaroid montada enfrente de la pantalla.



Para obtener una señal activadora para el osciloscopio 51 pueden utilizarse varios sistemas. Un circuito conveniente utiliza un capacitador 54 de una capacidad de 1 microfaradio conectado por el conductor 55, desde un lado de la bobina reductora de inducción, con el osciloscopio 51. Un capacitador adicional 54' de una capacidad de 1 microfaradio está conectado desde el otro lado de la bobina reductora de inductancia 48 con la tierra 40. La señal activadora de exploración es por tanto aproximadamente la de la caída de voltaje a través de la bobina reductora de inductancia 48. Queda entendido que muchas variantes de este circuito pueden también ser aplicadas para los fines deseados. Por ejemplo, pueden emplearse más osciloscopios, o bien el osciloscopio y su circuito pueden ser suprimidos cuando las mediciones son innecesarias.

El aumento de temperatura de la muestra es determinado por cálculo, ya que no existen instrumentos conocidos que registren temperaturas tan elevadas en períodos de tiempo tan cortos con un grado satisfactorio de precisión. Los cálculos de temperatura se basan en parte sobre los valores conocidos del calor específico del grafito para un amplio campo de temperaturas.

La lectura del voltaje y de la corriente en el oscilógrafo proporciona con su producto la entrada de energía o voltaje en cada momento. De éstos, puede obtenerse una curva que indica la entrada de kilovatios en la muestra y el tiempo.

El producto de los kilovatios multiplicado por el tiempo en milisegundos es igual a la entrada de joules en la muestra.

Al calcular la temperatura alcanzada en la muestra, hay que introducir correcciones con respecto a ciertas pérdidas.

Estas correcciones comprenden: (1) el calor originado en las

287463
26 ABR.



regiones de extremo de electrodo, por ejemplo entre la entrada de uno de los electrodos (27 o 29) y la muestra 32; como los materiales y los cambios de sección transversal son conocidos, esta pérdida de calor puede ser calculada; (2) las pérdidas de conducción térmica hacia las paredes del recipiente de reacción; realizando operaciones en recipientes de reacción de distintos materiales de pared cuyo tiempo de enfriamiento se ha medido, se determina la pérdida de calor, basada en la temperatura conocida de fusión del grafito, para una determinada configuración de recipiente de reacción; y (3) la pérdida por fugas eléctricas hacia las paredes, que se ponen más conductoras a elevadas temperaturas; realizando varias operaciones en recipientes de reacción de distintos materiales de pared, puede efectuarse una comparación de los resultados para determinar esta pérdida. Por consiguiente, debido a estos más importantes factores de corrección, los valores de temperatura pueden variar hasta un \pm 10%.

Las condiciones de trabajo o la región de trabajo de la reacción de la presente invención con respecto a las presiones y temperaturas son descritas mejor con referencia a la figura 6. En la figura 6, se ilustra un diagrama de constitución de carbono, conocido en la especialidad, indicando la ordenada una escala de presiones en kilobares y la abscisa las temperaturas en grados Kelvin. La unidad «bar» de medición de presión es utilizada en la presente Memoria como medida de las condiciones de presión. El kilobar es 10^9 dinas/cm² y equivale a 1020 kg/cm² o 987 atmósferas.

La línea de equilibrio de grafito y diamante entre la región G estable del grafito y la región D estable del diamante está indicada con H.

287463



En este diagrama, son importantes las líneas de fusión de carbono S_1 y S_2 . La línea S_1 empieza aproximadamente a 4050° y sube hasta un punto T_1 . El punto T_1 es conocido como el punto triple del carbono en forma de sólido, líquido y vapor. El punto T_1 define, juntamente con las líneas S_0 y S_1 , una región G de grafito sólido, una región L de carbono líquido y una región V de carbono vapor. La región V ha sido exagerada, para que pudiera ilustrarse. Desde el punto T_1 , la línea S_1 sube luego hasta otro punto T_2 que corta la línea E de equilibrio del grafito y del diamante. Un examen de este grafico de la figura 6 indica que el carbono existe con preferencia en forma de diamante cuando se obtienen una presión y temperatura superiores a las de la línea E de equilibrio del grafito y del diamante en la región D de estabilidad del diamante. Por consiguiente, se ha descubierto que, cuando el grafito es fundido en la región L de líquido y las presiones y temperaturas son cambiadas para crear un cambio de condiciones directamente hacia la región D de estabilidad del diamante, el carbono fundido se recristaliza en forma de diamante.

La determinación de la fusión por encima del triple punto T_2 es más difícil debido a la transformación directa del grafito en diamante. Este último proceso está descrito en otra solicitud norteamericana. En pocas palabras, la solicitud mencionada explica un método para convertir grafito en diamante que comprende el cometer una muestra de grafito a presiones superiores a la línea de equilibrio grafito-diamante en el diagrama de constitución del carbono. La muestra de grafito es sometida también a una inserción de energía suficiente para transformarla en diamante, por ejemplo mediante una des-



carga de capacitor. Las temperaturas en la muestra, en la transformación, se calculan del orden de 3000-3200° C. Las presiones empleadas son cuando menos 120 kilobares aproximadamente. La transformación en diamante está representada gráficamente como una elevación de la curva de resistencia del grafito, corrientemente hasta el infinito o hasta condiciones de circuito abierto, porque el grafito es un elemento de resistencia en el elemento de descarga del capacitor, y al transformarse en diamante se hace no conductor. Una comparación de curvas de resistencia, tomadas de un ejemplo de producción de diamante y de un ejemplo de fusión de grafito, indica que la transformación en diamante se verifica antes de producirse una disolución o fusión total. También se ha explicado en la anterior solicitud que el empleo como material de muestra de un grafito que contiene boro producirá una transformación en diamante eléctricamente conductor, por lo que la inserción de energía en la muestra continúa, después de ser transformado el grafito en diamante, con un mayor calentamiento. Por consiguiente, se sometieron varias muestras de grafito a presiones superiores al triple punto T_2 aproximadamente y con valores de inserción de energía superiores a los necesarios para fundir el grafito. El grafito empleado era grafito B344 que contenía un 0.2 a 0.3% aproximadamente en peso, de carburo de boro. Estos materiales son mezclados en forma de polvo, comprimidos y calentados hasta unos 1500-2000° C aproximadamente. La densidad final de este grafito es de aproximadamente 1.7 a 1.8 gramos/cm³. Tal muestra de grafito y discos similares de grafito 34 y 35 fueron utilizados en el recipiente de reacción de la figura 4 y colocados en el aparato de cinturón 10 de la figura 1. La parte 36 era toria ThO₂. El



aparato 10 fué colocado luego entre el par de platos de una prensa hidráulica de una capacidad de 300 toneladas para comprimir el recipiente de reacción 33 y elevar la presión en la muestra de grafito 38 hasta unos 140 kilobares aproximadamente, valor que es generalmente superior a la región de transición del hierro por calibrage con prensa. El aumento de presión puede ser provocado lenta o rápidamente, sin cambio alguno en el resultado final, pudiendo ser también incremental o constante. En este ejemplo de aplicación, el aumento de presión concluyó en 3 minutos aproximadamente.

Después de concluir el aumento de presión y de cargarse el circuito 41, se cerro el interruptor 44 para una carga de .065 faradios, a 26 voltios aproximadamente, a través de la muestra. Después de la descarga del circuito, los cálculos de las curvas de voltaje y de corriente para obtener la resistencia revelan un aumento de la resistencia que indica la transformación en diamante, como es corrientemente el caso, pero luego una marcada disminución de resistencia, que indica la fusión del grafito, y un aumento de resistencia final que indica la recristalización en diamante del grafito.

Después de quitar el recipiente de reacción 33 del aparato 10 y de examinar la muestra 38, se vió que la muestra 38 conservaba su configuración cilíndrica y se componía de un gran número de cristalitas muy pequeñas de diamante. Se vió que la muestra comprendía una capa o revestimiento de cristales de diamante gris-blancos alrededor de un núcleo oscuro. El examen por rayos X reveló diamante tanto en el núcleo como en la envoltura. La comprobación del diamante comprendió también la limpieza de la muestra en una mezcla calentada de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) y de nitrato de potasio



(KNO₃) y la realización con la muestra de ensayos de estriado y de flotabilidad.

- Al aplicar el procedimiento, se emplearon presiones de 145 kilobares. Un aumento de resistencia eléctrica que se presenta a unos 8 - 10 joules indica la transformación en diamante. Otro ejemplo, pero con menos inserción de energía, confirmó esta correlación de la resistencia y de la energía aplicada y se tradujo en la obtención de un cuerpo sólido y cilíndrico de diamante de color negro. Después de la transformación en diamante, la caída de resistencia en la región de aproximadamente 10 a 15 joules indica la fusión del núcleo de la muestra. La resistencia del carbono fundido es inferior a la resistencia del carbono en forma sólida. En dicha muestra, se formó también diamante en los discos de extremo 34 y 35, que eran también de grafito B334, de modo que el flujo continuado de corriente fue desviado hacia la parte central y más caliente de la muestra, que se transformó en carbono fundido. La parte circundante no se fundió parcialmente debido a la conductibilidad de calor a través de las paredes. A medida que se reduce la inserción de energía la muestra se enfría. Como se mantiene la presión en la región de estabilidad del diamante, el carbono fundido se recristaliza en forma de diamante. Al final de la inserción de energía y aun cuando el valor numérico es entonces 30 joules aproximadamente, la inserción de energía Q se ha reducido tanto que la velocidad de enfriamiento supera la velocidad de calentamiento. Por consiguiente, las condiciones de temperatura han entrado a través de la línea S₂ (figura 6), en la región de estabilidad del diamante, donde el carbono fundido se recristaliza en forma de diamante. La muestra descrita contiene una capa exte-
- 450.-
- 455.-
- 460.-
- 465.-
- 470.-
- 475.-

287463
26 APR 1953



rior de diamante gris-blanco y un núcleo interior de grafito y de diamante negro.

480.- Una repetición del ejemplo anterior, pero usando menos inserción de energía y grafito espectrocópico como los discos 34 y 35, proporcionó en la muestra 38 diamante constituido por un cuerpo sólido y negro de diamante de características similares en todas las partes de las muestras.

485.- En la Tabla siguiente, se exponen más ejemplos de la práctica de la presente invención. La misma clase de grafito fué empleada en los recipientes de reacción de la figura 4 para la muestra 38, y también los discos de extremo 34 y 35. En los Ejemplos 1 - 3, se empleó el recipiente de reacción de la figura 2. En el resto de los ejemplos, se empleó el recipiente de reacción de la figura 4. SB es carbono negro de Shawinigan, Sp es grafito espectrocópico, Pyro es pirofilita, MgO es magnesia y ThO₂ es toria. Los grafitos particulares empleados en estos ejemplos y mencionados anteriormente pueden describirse como sigue.

495.- El grafito espectrocópico en varilla o de electrodo es una forma pura policristalina de grafito producida especialmente en forma de electrodos para dispositivos de espectro de chispa para análisis químicos. Está especialmente exento de metales como hierro, níquel, aluminio, etc. y de semimetales, como germanio, antimonio y bismuto.

500.- El negro de Shawinigan es un carbono amorfo negro de humo obtenible comercialmente de la Shawinigan Chemicals Limited, de Shawinigan, Quebec, Canadá.

TABLA 4.

2374263



Ejemplo No.	Muestra de grafito.	Mate- rial de las pa- redes.	Pre- sión kilo- bares.	Insere- ción de energía voltios Fararios.	Resultados	
505.-	1	Sp	MgO	130+	22 .085	Diamante negro sólido cerca de los extremos. Mezcla de diamante y grafito procedente del centro fundido.
510.-	2	B344	Pyro	130	22 .085	Diamante negro sólido cerca de los extremos. El material central procedente de la fusión era principalmente diamante.
515.-	3	B344	MgO	140+	25 .085	Similares a los del núm. 2.
520.-	4	SB	Pyro	140	20 .040	Diamante blanco alrededor de las paredes; mezcla de diamante y de grafito en la zona central fundida.
525.-	5	SB	Pyro	140	20 .040	Diamante blanco alrededor de las paredes; mezcla de diamante y de grafito en la zona central fundida.
530.-	6	SB	ThO ₂	150	18 .085	Diamante blanco alrededor de las paredes; mezcla de diamante y de grafito en la zona central fundida.
535.-	7	B344	ThO ₂	150	20 .085	Diamante blanco alrededor de las paredes; mezcla de diamante y de grafito en la zona central fundida.
540.-	8	B344	ThO ₂	150-	25 .085	Diamante blanco alrededor de las paredes; mezcla de diamante y de grafito en la zona central fundida. Diamante negro formado separadamente de las caras del punzón.
545.-	9	B344	ThO ₂	145	26 .085	Diamante blanco alrededor de las paredes; mezcla de diamante y de grafito en la zona central fundida. Diamante negro formado separadamente de las caras del punzón.
550.-						

2874636 APR



Ejemplo Nº.	Mues- tra de grafito.	Mate- rial de las pa- redes.	Pre- sión kilo- bares.	Inser- ción de energía voltios Pararios.	Resultados
555.- 10	B344	Pyro	180	23 .085	La muestra resultante se componía de una gruesa capa o envoltura cilíndrica de diamante blanco que tenía una pequeña sección central elipsoidal que era negra y contenía grafito y diamante recristalizado de carbono fundido.
560.-					
565.- 11	B344	ThO ₂	180	24 .085	Este ejemplo es una repetición del Ejemplo 10 por la presión aplicada, pero con una mayor inserción de energía. La muestra resultante se componía de una delgada capa o revestimiento cilíndrico de diamante gris-blanco con una sección central elipsoidal muy grande de casi 2 veces el volumen de la sección central del Ejemplo 2. Esta sección central contenía grafito y diamante recristalizado procedente de la fusión. El tamaño de la sección central indica que la fusión del Ejemplo 11 había sido mucho más extensa que la fusión del Ejemplo 10.
570.-					
575.-					
580.-					
585.-					
590.-					

En los ejemplos anteriores, la fusión y la recristalización son demostradas por la forma y las inflexiones de las curvas de resistencia y la cantidad de inserción de energía. Ejemplo repetidos con menos inserción de energía no indican la fusión con inflexiones de la curva de resistencia y crean condiciones de circuito abierto antes de que sea insertada en la muestra energía de fusión. La muestra final es también diferente. Por ejemplo, el anterior ejemplo nº. 5 fué repetido

287463⁶

ABR.



- con una inserción de energía a 18 voltios. El resultado fué
- 600.- una sección central compuesta solamente de diamante gris-
blanco y rodeada de una capa o envoltura de grafito. En este
caso, el diamante se produjo por transformación del grafito
en la parte más caliente y central de la muestra. En el caso
anterior, debido a una temperatura excesiva, se fundió el nú-
605.- cleo y se produjo la recristalización mientras que la parte
exterior o revestimiento se convirtió directamente en diamante
gris-blanco a temperaturas ordinarias de conversión. En
todos los Ejemplos, la sección central mostró un 50% y más,
en volumen, de diamante.
- 610.- Los ejemplos anteriores representan la aplicación de la
presente invención con una forma preferida de aparato y un
circuito preferido. Pueden obtenerse y son conocidos en la
especialidad, otros aparatos que proporcionarán las condi-
ciones indicadas, y más particularmente aparatos capaces de
615.- proporcionar presiones en la región de transición del hierro,
y más específicamente superiores a 120 kilobares aproxima-
damente. También el circuito empleado puede ser modificado,
siendo el requisito más importante el de que el circuito pro-
porcione la energía necesaria en un período de tiempo más cor-
620.- to que el período de tiempo requerido por la fusión o por la
producción de reacciones químicas perjudiciales en los mate-
riales de las paredes. El tipo de circuito de descarga es em-
pleado para que, como resultado final, el material de la mues-
tra alcance la temperatura requerida y empiece a enfriarse
625.- antes de que los materiales circundantes hayan absorbido de-
masiado calor. El aumento de temperatura puede ser variado
considerablemente en la aplicación de la presente invención
con el circuito descrito. Se realiza la variación utilizando
distintas capacitancias y voltajes con fines de descarga de

287463

26 ABR



630.- circuito. En la Tabla 4, esta diferencia, que va de 18 a 26 voltios, indica una definida demora en el tiempo de aumento de temperatura, de aproximadamente 2 milisegundos.

Por consiguiente, la presente invención comprende medios y un método para obtener carbono fundido a elevadas presiones y la recristalización del carbono fundido en forma de diamante. En los procesos corrientes de obtención de cristales, se obtienen los cristales más perfectos de una fusión. Tal crecimiento de cristales no pudo obtenerse para el diamante debido a las extremas condiciones de presión y de temperatura

640.- así como a la necesidad de un aparato adecuado, todo lo cual es proporcionado por la presente invención. Tanto el grafito como el diamante pueden constituir el material inicial. La transformación intermedia del grafito en diamante puede ser ignorada esencialmente cuando la fusión final del diamante

645.- proporciona un producto purificado. Como se ve en la fig. 6, las condiciones de presión y temperatura pueden llegar directamente hasta dentro o a través del área del triple punto para que el grafito se funda primero y se recristalice luego en diamante.

650.- Una de las características salientes de la presente invención está constituida por el control. Tanto la temperatura como la presión pueden ser controladas individualmente.

Por ejemplo, la aplicación de la presente invención puede comprender la creación de una presión deseada para un material determinado y el cambio de dicha presión para varios fines. Después, el circuito 41 puede ser descargado en condiciones predeterminadas de voltaje y faradicos. El menor aumento de presión se estima inferior a 5-10 kilobares aproximadamente y atribuible a un rápido calentamiento, no afectando

655.- apreciablemente, según se ha comprobado, el control de la

660.-



presión de la presente invención. Por tanto, las presiones y las temperaturas son entre sí independientes. Por ejemplo, en la figura 6, después de una transformación en diamante, se mantienen las presiones en la región de estabilidad del diamante por encima de la línea E de equilibrio de grafito y diamante para todas las temperaturas que, a presiones inferiores, causarían la grafitización del diamante. En condiciones inversas, todo diamante formado se grafitizaría. Esto puede ser descrito más particularmente con referencia a la figura 6 e indica la importancia primordial del control. Por la aplicación de la presente invención, la presión puede ser elevada por encima de la línea E de equilibrio del grafito y del diamante y el circuito 41 puede ser descargado. El aumento de temperatura supera el punto de fusión del grafito o del diamante a las presiones dadas, pero si una tal presión es reducida debido a falta de control de la fusión, entonces el recorrido del enfriamiento puede atravesar la líneas S_1 y entrar en la región G, en cuyo caso se recuperará sólo grafito. Cuando las condiciones de presión y temperatura se encuentran en la región de estabilidad del diamante, la presión puede ser mantenida allí a la temperatura deseada. Si la presión baja por debajo de la línea E, aun cuando se haya formado diamante, se grafitizará debido a la elevada temperatura. Por consiguiente, las presiones y temperaturas tienen que ser convenientemente relacionadas para que sea posible establecer y mantener condiciones dadas. Además, el control de la presión comprende elevar y bajar la presión con cualesquiera incrementos deseados. Las características de control independiente constituyen por tanto elementos importantes en la aplicación de la presente invención.



La presente invención ha sido descrita con referencia a un aparato de presión estática en el cual se verifica la transformación en diamante del grafito. En tal aparato, la presión puede ser aplicada como primera fase con una demora variable y a largo plazo, de desearse así, antes de que la temperatura sea elevada o de que el circuito 41 haya sido descargado. Se prefiere un lento aumento de presión para obtener condiciones uniformes en los distintos materiales.

«Lento» indica preferiblemente un trabajo en minutos, pero comprende también un trabajo en segundos. La estabilidad de las presiones durante un límite de tiempo razonable proporciona un trabajo más favorable y una transformación más completa. Aun cuando tanto la presión como la temperatura son controladas, la presión está más sujeta a control porque es mantenida bajo control después de toda aplicación inicial del mismo a la presión final. La presión controlada se distingue así de las presiones de ondas de choque porque es una presión sostenida más bien que una presión transitoria y porque puede ser controlada la velocidad en el tiempo del cambio de presión. Sin embargo, la longitud del campo de tiempo a elevada temperatura es recomendada sólo para los materiales utilizados en el aparato. Así como la presión puede ser elevada incrementalmente en uno o más incrementos, también el aumento de temperatura puede efectuarse en incrementos cuando se usa un circuito de calentamiento ordinario de resistencia, reacciones de termita retardadas, o adicionalmente elevando la temperatura por varios medios hasta un valor dado inferior a una temperatura de umbral, y utilizando luego la descarga de capacitor para completar el aumento de la temperatura. Debido a estas características tomadas en combinación con las carac-



terísticas de control mencionadas, la dirección en la cual las condiciones de temperatura se mueven, es decir desde y hacia el carbono a regiones de transformación en diamante, puede ser predeterminada con mayor precisión y control. Por

725.- ejemplo, al llevar las condiciones de presión y de temperatura a la región L, por encima del punto triple T_2 en el diagrama de constitución del carbono, pueden seguirse varios recorridos para condiciones y muestra más favorables en el aparato antes de la fusión del carbono. Lo que es más importante, el

730.- recorrido de retorno desde una región de transformación puede ser predeterminado y seguido estrechamente. Por ejemplo, una vez que el carbono está fundido y a menos que las presiones sean mantenidas a un elevado nivel, la curva de temperatura de reducción puede entrar en la región del grafito y atravesarla debajo del punto T_2 con grafito como materia recuperable. La característica de control permite así un aumento regulado e incremental de las presiones y temperaturas, de modo que puede entrarse en la región L de líquido desde distintas direcciones empezando de un punto inicial, condiciones

740.- atmosféricas o standard, o un punto intermedio en alguna condición elevada de presión y para la temperatura, a la izquierda o a la derecha de la línea S_1 . Por ejemplo, en condiciones standard, la presión puede ser elevada hasta dentro de la región de diamante D. Luego, la temperatura puede ser

745.- elevada para llegar directamente a la región L. Alternativamente, el recorrido puede pasar directamente de la región G a la región L y luego a la región D. El aumento de presión y/o de temperatura puede verificarse por incrementos alternos. En otras palabras, pueden preverse varias combinaciones

750.- de movimientos verticales y horizontales de condiciones para



La entrada final en la región D desde la región L. Además, pueden estar previstas condiciones de presión y de temperatura tales que se alcancen condiciones líquidas en o dentro del punto triple T_2 , ya que dicho punto triple T_2 puede abarcar una pequeña área. Luego, a medida que la temperatura baja, un aumento de presión puede hacer que las condiciones entren en la región D. Estos y otros procedimientos implican problemas adicionales de variaciones de las condiciones de presión y temperatura debido al efecto sobre la presión de los cambios de temperatura, de los cambios del grafito sólido en grafito líquido, y viceversa. A este respecto, hay que notar que el empujamiento del punto T_2 o de la línea S_2 al continuar hacia arriba desde el punto T_2 no está comprobado con precisión. Sin embargo, el punto T_2 y la línea S_2 se encuentran dispuestos dentro de unos límites razonables comprendidos, por ejemplo, dentro de ± 10 kilobares y $\pm 300^\circ$ de temperatura.

Las imágenes de difracción de rayos X del diamante de la presente invención indican sólo líneas de diamante o líneas de otro material previamente contenido en el grafito. En otras palabras, el diamante de la presente invención puede tener características previamente determinadas basadas en las características del grafito inicial. Esta característica está ilustrada por la conductividad del diamante obtenido partiendo de grafito B344 y de carbono negro de Shawinigan. Además, el carbono negro de Shawinigan produce un carbono muy blanco en comparación con el color de diamantes procedentes de otros carbonos iniciales.

Los objetos de la presente invención se consiguen así aplicando elevadas presiones y elevadas temperaturas a un material de carbono para su fusión total y recristalización en



diamante. Más específicamente, al someterse un material de carbono o de grafito, preferiblemente grafito, a presiones superiores a la línea de equilibrio de grafito y carbono del diagrama de constitución de carbono y a la temperaturas cuando menos alrededor de la línea S_2 o del punto triple T_2 , se obtiene un carbono fundido que se recristaliza en forma de diamante al reducirse la temperatura a la región D, preferiblemente cerca de la línea S_2 . Por lo tanto, la aplicación de la presente invención comprende el trabajar por encima del punto triple T_2 o pasando por éste.

Por «carbono fundido» o «fusión de carbono», como se emplean en la presente Memoria y en las adjuntas reivindicaciones, se entiende una fusión de una naturaleza total, distinta de la fusión dispersa, de dominio, o de la fusión sobre una base molecular. Esta fusión es la de una solución en la cual puede cristalizarse diamante. La fusión, como aquí se emplea, indica la fusión en condiciones superiores al punto de fusión de carbono a una determinada presión, por lo cual no comprende las condiciones metaestables, el superenfriamiento, etc. Las condiciones son por tanto distintas de las condiciones expuestas en otra Patente Norteamericana. Más específicamente, la solicitud norteamericana mencionada, indica condiciones de temperatura inferiores a las asociadas con la línea S_2 de punto de fusión de carbono, mientras que la presente invención se refiere a condiciones de temperatura superiores a dicha línea S_2 .

El aparato ilustrado en la figura 1 puede ser aumentado a escala en su tamaño para obtener un mayor volumen de reacción, y/o la configuración del recipiente de reacción puede ser cambiada para poder emplear una muestra más grande. Pueden

287463

- 28 -

26 ABR



emplearse otras formas de calentamiento, como por ejemplo el calentamiento de resistencia.

El diamante obtenido por medio de la presente invención es susceptible de amplias aplicaciones para fines industriales, de la misma manera que los diamantes naturales, por ejemplo como materiales abrasivos o de corte. Usos más específicos pueden ser los de pivotes, cojinetes, semiconductores, joyas, etc.

N O T A.-

820.- Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por veinte años, son los siguientes:

1ª.- Método para producir diamantes, caracterizado por las operaciones de fundir carbono, de recristalizar dicho carbono fundido en forma de diamante en la región de presión y temperatura de estabilidad del diamante por encima de la línea de equilibrio del diagrama de constitución del carbono, y de recuperar dicho diamante.

2ª.- Método según el punto 1ª, caracterizado por el hecho de que dicho carbono es grafito que contiene suficientes impurezas para resultar eléctricamente conductor una vez convertido en diamante, y por las operaciones de someter dicho grafito a una presión por encima de la línea de equilibrio entre el grafito y el diamante en el diagrama de constitución del carbono, de elevar la temperatura de dicho grafito, independientemente de dicha presión, para provocar la conversión de dicho grafito en diamante, de continuar aumentando la temperatura hasta por encima del punto de fusión del

287463

26 ABR.



840.- carbono para provocar la fusión de cuando menos una parte de dicho diamante y de reducir la temperatura de modo que las condiciones de presión y de temperatura se encuentren en la región de presiones y temperaturas estables para el diamante en el diagrama de constitución del carbono, de modo que el carbono fundido recristaliza en forma de diamante.

845.- 3º.- Método según el punto 2º, caracterizado por el hecho de que la presión mencionada es de cuando menos unos 130 kilobares y de que dicha temperatura se eleva a cuando menos 4000º Kelvin, aproximadamente.

850.- 4º.- "MÉTODO PARA PRODUCIR DIAMANTES", todo tal y conforme se describe en la presente Memoria, la cual consta de 852 líneas y a título de ejemplo se representa en los adjuntos dibujos.

Madrid, 26 de Abril de 1.963.

GENERAL ELECTRIC COMPANY.

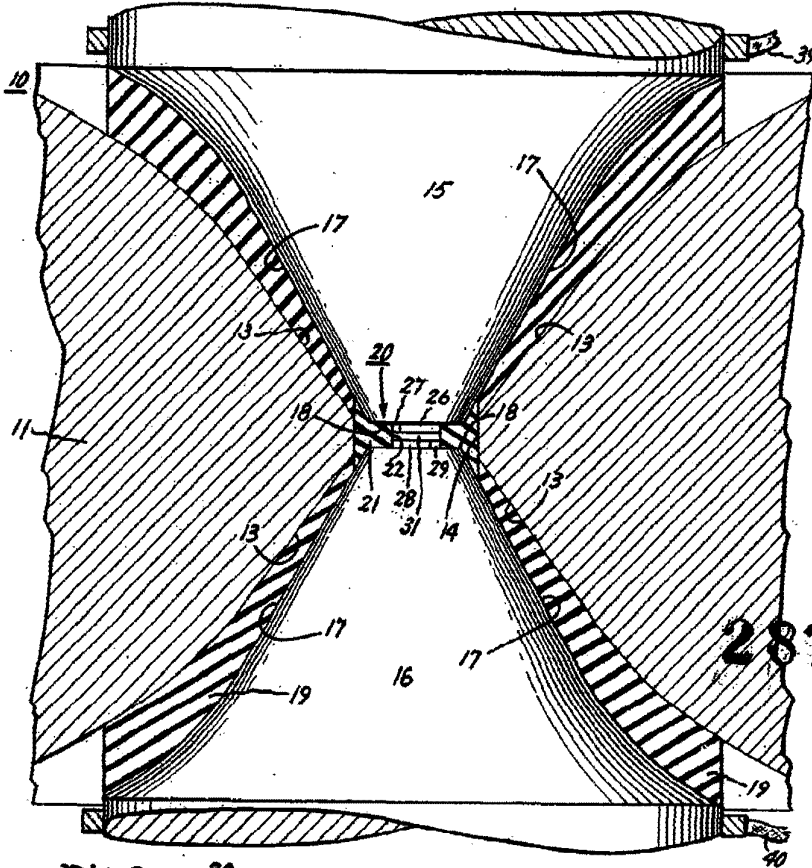
[Handwritten signature]

ESCALA VARIABLE.

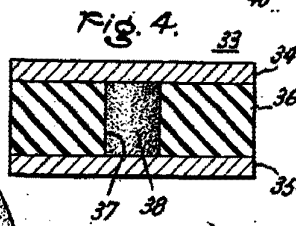
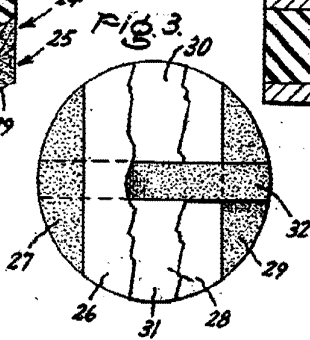
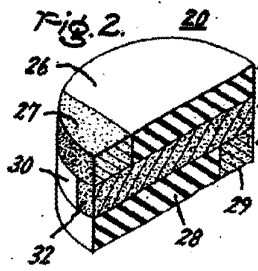
26 ABR



Fig. 1.



287463



Madrid, 26 ABR. 1963

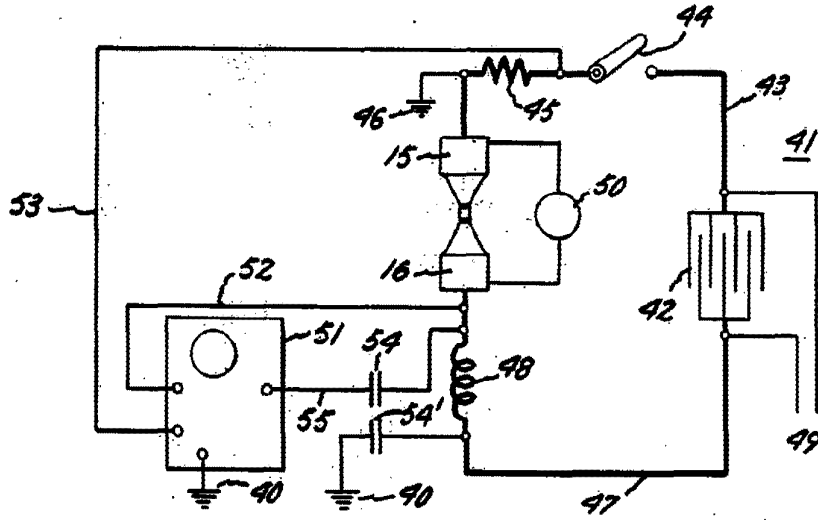
P. A. *[Signature]*

ESCALA VARIABLE.

26 ABR

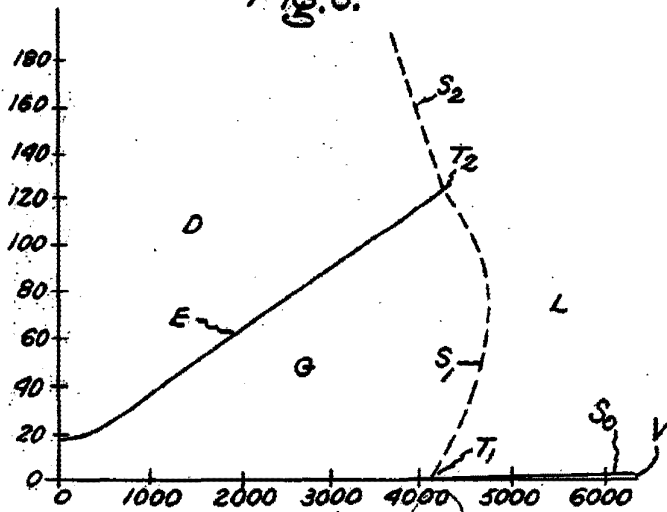


Fig. 5.



287463

Fig. 6.



Madrid, 26 ABR, 1963

P. A.