

26 A



287464

MEMORIA DESCRIPTIVA.

PATENTE DE INVENCION.

PAIS : ESPAÑA.

DURACION : 20 AÑOS.

OBJETO : "METODO PARA CONVERTIR GRAFITO  
"EN DIAMANTE Y APARATO PARA SU  
" APLICACION".

=====

A nombre de : GENERAL ELECTRIC COMPANY.

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

Nacionalidad : NORTEAMERICANA.

(P. 1.916, N.T.)

(Docket 15D-3601/15D-3327)

287434

26



La presente invención se refiere al diamante y a su formación o transformación partiendo de un material carbonoso no diamantino. Más particularmente, la presente invención se refiere a una mayor presión y a un proceso más directo para convertir grafito en diamante sin catalizador o disolvente.

La producción anterior de diamante, practicada como proceso de reacción de fabricación, comprendía generalmente el someter un material carbonoso como el grafito, en presencia de o juntamente con un catalizador o disolvente determinado, a presiones y temperaturas muy elevadas en la región de estabilidad del diamante del carbono en el diagrama de constitución del carbono. Después de reducir las elevadas condiciones de presión y temperatura, se recuperan diamantes. El catalizador o disolvente especificado comprende un metal del grupo VIII de la Tabla Periódica de elementos, cromo, manganeso y tántalo. La región de estabilidad del diamante es aquella región definida de manera general como situada por encima de la línea de equilibrio entre el grafito y el diamante en el conocido diagrama de constitución del carbono.

Un método y un aparato empleados para la producción de diamante se encuentran expuestos en dos Patente Norteamericanas. En pocas palabras, el aparato de una de ellas comprende un elemento a modo de cinturón anular o de matriz provisto de una abertura convergente-divergente que lo atraviesa, y un par de punzones concéntricos en forma de cono truncado, dispuestos

287464 26



uno enfrente de otro, que entran en dicha abertura para crear en ella una cámara de reacción. Una junta cerámica o de material mineral, de un material como por ejemplo pirofilita, es empleada entre los punzones y el elemento a modo de matriz con fines de cierre hermético.

30.-

Un método para producir diamante, como en el caso de la otra Patente Norteamericana, emplea un recipiente de reacción de pirofilita destinado a contener materiales de reacción, por ejemplo grafito y uno de los metales mencionados anteriormente.

35.-

Este recipiente es colocado en la cámara de reacción que se ha descrito y el movimiento de acercamiento de los punzones comprime y eleva la presión en el recipiente. Conectando los elementos a modo de punzón con una fuente de energía eléctrica, se crea un circuito de resistencia a través de los punzones y

40.-

de los materiales de reacción contenidos en el recipiente de reacción, para el calentamiento por resistencia de los mismos. la presión y la temperatura son reguladas de modo que crean condiciones de reacción de diamante por encima de la línea de equilibrio entre el grafito y el diamante y en las cuales el

45.-

metal descrito se funde. El metal fundido ejerce una acción catalítica y disolvente sobre el grafito, para la formación de diamante. Después de reducir la temperatura y las presiones, se recupera diamante.

50.-

El método y el aparato anteriores tienen ciertas limitaciones que afectan la reacción de crecimiento del diamante.

Una limitación concierne a la temperatura. Las temperaturas elevadas debilitan considerablemente el aparato y constituyen una característica crítica y una limitación para alcanzar más elevadas presiones. Pueden alcanzarse presiones mucho más elevadas en ausencia de elevadas temperaturas que con elevadas

55.-

287464

26 AD



temperaturas. Las elevadas temperaturas causan también la fusión, reacciones químicas y/o la descomposición de los materiales circundantes y sus productos interviene en la reacción del diamante, que afectan de manera desfavorable. Al propio tiempo, 60.- las elevadas temperaturas en los materiales circundantes - debido a fusión, descomposición y cambios de constitución - conducen a fluctuaciones indeseables de temperatura y de presión.

Otra limitación concierne a los metales anteriormente mencionados. Estos metales ocupan un considerable volumen físico 65.- 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 impurezas y componentes conocidos que afectan la reacción del diamante. En muchos casos, el 70.- efecto de estas impurezas es desventajoso o desconocido. Además, como se necesita que el metal se funda en un período de tiempo relativamente largo, el progreso o la difusión de las impurezas actúa también durante un largo período de tiempo, afectando la reacción. La producción de diamante mediante una reacción 75.- que utiliza un metal fundido requiere además métodos que varían debido a los muchos puntos de fusión asociados con los muchos metales y aleaciones que pueden emplearse. Por la misma razón, el producto o resultado final es también distinto para los distintos metales empleados, por ejemplo, debido a la inclusión de 80.- metales o de compuestos metálicos en el cristal formado.

El efecto combinado de la limitación de temperatura y de los metales añadidos no sólo impide alcanzar más elevadas presiones para la obtención de reacciones más favorables, sino que también disminuye considerablemente la posibilidad de determinar 85.- previamente las características particulares del producto

287464<sub>26</sub> m



- diamantino final. Además, estas limitaciones afectan el control deseado de un proceso para producir diamante, es decir, un proceso de reacción de diamante, y como limitan la presión elevada, limitan el control por el cual pueden obtenerse zonas de trabajo de presión y temperatura específicas. Debido a estas y otras limitaciones, se han hecho con anterioridad varios ensayos para convertir el grafito directamente en diamante sometiendo solamente grafito a presiones muy elevadas, o a presiones muy elevadas y a temperaturas relativamente elevadas.
- 90.- De dar buenos resultados y ser prácticos tales procesos, serían deseables en vista de las muchas limitaciones mencionadas. Por otra parte, es deseable en muchos casos obtener más elevadas temperaturas al propio tiempo que más elevadas presiones, pero reduciendo al propio tiempo al minimum los efectos desfavorables y limitadores de las elevadas temperaturas.
- 95.-
- 100.-

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

- Otro objeto de la presente invención es el de eliminar los metales que antes se necesitaban en un proceso de reacción de diamante.
- 105.-

- Descrita con pocas palabras, la presente invención comprende el someter un material carbonoso a muy elevadas presiones y a medios de agitación reticular o atónica de carbono, de modo que el material carbonoso se convierte o transforma en diamante. Más específicamente, la presente invención comprende el someter tipos orientados y pregiamente determinados de grafito a un campo de presión determinado de cuando menos 110 kilobares aproximadamente y a una agitación reticular del carbono, en forma de elevadas temperaturas superiores a 2000° C,
- 110.-
- 115.-

287464<sub>26</sub>



para la transformación o la conversión de grafito en diamante.

Se comprenderá mejor la presente invención con referencia a la descripción siguiente y a los dibujos, en los cuales:

120.- La Fig. 1 es una vista en alzado de un aparato de cinturón modificado empleado para poner en práctica la presente invención;

La Fig. 2 es una vista en sección transversal del recipiente de reacción de la Fig. 1, con una muestra contenida en él;

125.- La Fig. 2a es una masa de diamante recuperada del recipiente de reacción de la Fig. 2;

La Fig. 3 es una vista en sección transversal y en planta del recipiente de reacción de la Fig. 2, que ilustra los electrodos de grafito, la muestra y las partes del recipiente de reacción en relación de trabajo;

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

La Fig. 4a es una masa de diamante recuperada del recipiente de reacción de la Fig. 4;

135.- La Fig. 5 es una representación esquemática del circuito utilizado para la Fig. 1;

La Fig. 6 es una serie de curvas que ilustran la entrada de kilovatios, la entrada de julios y la resistencia de una muestra de grafito con relación al tiempo de un ejemplo específico de trabajo;

La Fig. 7 es un gráfico que ilustra el diagrama de constitución del carbono;

La Fig. 8 indica el punto de fusión del carbono en una curva de resistencia para un ejemplo de fusión de grafito, así como curvas de kilovatios y de julios;

145.-

287464



La Fig. 9 es un gráfico combinado de las Figs. 6 y 8 con respecto a las curvas de resistencia  $R_6$  y  $R_8$  de las Figs. 6 y respectivamente 8.

De manera inesperada, se ha descubierto que puede obtenerse una transición o transformación más directa en diamante de un material carbonoso, por ejemplo grafito, sometido solamente a muy elevadas presiones y elevadas temperaturas para transformar el grafito en diamante. El uso de elevadas temperaturas en combinación con una elevada presión reduce la elevada presión requerida necesaria para la transformación.

Un material carbonoso es descrito como un material no diamantino que contiene carbono que, en las condiciones de la reacción, puede reaccionar, descomponerse o proporcionar de otro modo carbono elemental no diamantino antes de su transformación en diamante. El carbono elemental es la forma sin combinar del carbono y comprende carbonos tales como carbono amorfo, negro de humo, carbón, pez alquitrán, etc. Un grafito de gran pureza y gran densidad constituye un material inicial preferido debido a sus conocidas y deseables características, por ejemplo su estructura cristalina y la relación de su estructura cristalina con un cristal de diamante, su densidad, su contenido de impurezas y su relativa facilidad de transformación en diamante.

El término "conversión" es empleado de manera genérica para indicar el cambio o cambios - que se producen en el carbono durante la conversión en diamante, y particularmente en el grafito que se convierte en diamante - durante los cuales la estructura cristalina del grafito es transformada directamente en una estructura de cristal de diamante, sin necesidad de material intermedio alguno para facilitar el proceso.

287464<sup>26</sup> ADP



La agitación atómica o de retículo de carbono es obtenida, en una forma de realización, sometiendo el grafito a muy elevadas temperaturas para su transformación en diamante. Se ha descubierto que tal proceso no requiere material específico alguno para producir una acción catalítica o disolvente como la descrita en otra Patente Norteamericana. Esta modificación está ilustrada en adecuadas proporciones en la Fig. 1.

180.- Con referencia a la Fig. 1, el aparato 10 comprende un elemento a modo de matriz anular 11, provisto de una abertura convergente-divergente 12 que lo atraviesa y rodeado con fines de soporte de una pluralidad de millos de unión de acero duro (no representados). Un material satisfactorio para el elemento de matriz 11 es la clase 55A de carburo cementado con "carboly".

185.- La modificación del elemento de matriz 11 de la presente invención comprende las superficies cónicas 13 que forman un ángulo de aproximadamente  $52.2^\circ$  con la horizontal, y una cámara cilíndrica y circular 14, generalmente recta, de un diámetro de 0.200 pulgadas.

190.- Dos punzones cónicos o en forma de cono truncado 15 y 16, de un diámetro exterior de aproximadamente 1.0 pulgada en sus bases, se encuentran dispuestos uno enfrente del otro y concéntricos con respecto a la abertura 12, creando con ella una cámara de reacción. Estos punzones utilizan también con fines de soporte una pluralidad de anillos de unión (no representados),

195.- de acero duro. Un material satisfactorio para los punzones 15 y 16 está constituido por la clase 883 de carburo cementado con "carboly". La modificación de los punzones comprende la conicidad de las superficies 17 de los lados hasta un ángulo incluido de  $60^\circ$ , para obtener caras 18 de un diámetro de 0.150

200.- pulgadas, y con las partes cónicas de los punzones de una di-

205.-

287464

26 ABR



mensión axial de aproximadamente 0.560 pulgadas. La combinación del ángulo incluido de 60° y del ángulo de 52.2° de la superficies cónicas 13 crea entre ellas una abertura para una junta en forma de cuña.

- 210.- Otra modificación de la presente invención concierne a los medios de hermeticidad. Dicha junta o cierre es obtenida mediante juntas individuales 19 de pirofilita. Las juntas 19 entre los punzones 15 y 16 y el elemento de matriz 11 tienen forma de cuña para adaptarse al espacio creado y son de un espesor suficiente para establecer una distancia de 0.060 pulgadas entre las caras 18 de los punzones.

- Las características esenciales de las modificaciones de la presente invención que le permiten al aparato alcanzar presiones muy elevadas del orden de 100 a 180 kilobares y más se refieren a relaciones de ciertas dimensiones dadas. Estas dimensiones son: (1) el diámetro de la parte 18 de la cara del punzón, (2) la distancia entre las partes 18 de la cara del punzón en la posición inicial representada en la Fig. 1, antes de la compresión, y (3) la altura de la inclinación de la junta 19 a lo largo de la parte lateral o inclinada 17 de los punzones. En los ejemplos de funcionamiento del aparato de la presente invención, la proporción del intersticio G, o distancia entre las caras 18 de los punzones, y el diámetro D, de la parte de cara 18 es inferior a 2.0 aproximadamente, y preferiblemente inferior a 1.75, siendo de hecho de 0.2 en la Fig. 1. La longitud L de inclinación de la junta 19 recomendada con respecto al diámetro de la parte de cara 19 es 6 veces D,  $L/D=6$ . Estos valores son comparados con los de una de las Patentes Norteamericanas, que son generalmente  $\frac{G}{D} = 2.0$   $L/D$  es inferior a 1 aproximadamente. Estas últimas relaciones no son adecuadas
- 220.-
- 225.-
- 230.-
- 235.-

287464

26 APR



para ser aumentadas a escala para obtener las mayores presiones requeridas según la presente invención. Estas relaciones preferidas proporcionan una mayor cantidad de soporte lateral para los punzones 15 y 16, sin aumentar mucho el componente requerido de fuerza aplicada necesaria para comprimir la junta con el fin de obtener el aumento de presión en el recipiente de la reacción.

Entre las caras 18 de los punzones se encuentra dispuesto un recipiente 20 de reacción. En este caso, el recipiente de reacción 20 contiene un soporte 21 de muestra, de pirofilita, de forma cilíndrica 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 relación de operación están ilustradas más claramente en la Fig. 2 sin soporte de muestra 21. El recipiente de reacción 20 contiene el material de la muestra y sus medios de calentamiento en forma de cilindro circular recte y macizo que comprende tres sistemas de discos 23, 24 y 25 concéntricamente adyacentes. El disco 23 comprende una parte 26 más grande ( $3/4$ ) de pirofilita, en forma de segmento, y una parte más pequeña ( $1/4$ ) 27 de grafito con fines de conducción eléctrica. El disco 25 comprende también una parte 28 más grande ( $3/4$ ) de pirofilita en forma de segmento y una parte 29 más pequeña ( $1/4$ ) en forma de segmento de grafito, con fines de conducción eléctrica. El disco 24 comprende un par de partes 30 y 31 (no representada) separadas y en forma de segmento, de pirofilita, con una muestra 32 de grafito en forma de barra entre ellas. La muestra de grafito 32 tiene aproximadamente un espesor de 0.020 pulgadas por una anchura de 0.025 pulgadas por una longitud de 0.080 pulgadas. Cada conjunto de disco 23, 24 y 25 tiene un diámetro de 0.080

287464



pulgadas por un espesor de 0.020 pulgadas. La Fig. 3 representa el recipiente de reacción de la Fig. 2 en planta y en corte, para una más específica claridad de la relación de operación. Tanto por la Fig. 2 como por la Fig. 3, puede verse que se establece un circuito eléctrico desde el electrodo 27 de grafito en forma de segmento, a través de la muestra 32 y el electrodo 29 de grafito en forma de segmento con fines de calentamiento por resistencia eléctrica de la muestra 32.

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

El aparato 12 descrito crea una presión deseada en la región por encima de la línea E de equilibrio entre el grafito y el diamante en el diagrama de constitución del carbono representado en la Fig. 7. El funcionamiento 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, comprimiendo así el recipiente de reacción y sometiendo la muestra 32 (38) a elevadas presiones. Para calibrar el aparato para altas presiones, puede emplearse la técnica de calibrado indicada en las Patentes Norteamericanas antes mencionadas. Esta técnica comprende el someter ciertos metales a presiones conocidas a las que se produce una transición de constitu-

287464



ción eléctrica de dichos materiales. Por ejemplo, durante la compresión de hierro, se notará un definido cambio reversible de resistencia eléctrica a unos 130 kilobares. Entonces, por la misma razón, un cambio de resistencia eléctrica en el hierro indica una presión de 130 kilobares.

La Tabla siguiente indica los metales empleados en el calibrado del aparato descrito:

TABLA 1

<u>Metal</u>	<u>Presión de transición</u> <u>(Kilobares)</u>
(.)Bismuto I	25
Talio	37
Cesio	42
(*)Bario I	59
310.-(*)Bismuto III	89
Hierro	130
Bario II	141
Plomo	161
Rubidio	193

315.-(\*) Como algunos metales revelan varias transiciones al aumentar la presión, las cifras romanas indican la transición utilizada por orden de secuencia.

Puede hallarse una descripción más detallada de los métodos empleados para determinar los valores anteriores de transición en publicaciones de Calibration Techniques in Ultra High Pressures, F.P. Bundy, Journal of Engineering for Industry, mayo de 1961; Transactions of the ASME, Series B y A.S. Balchan y H.G. Dricke-  
 320.- mer, Review of Scientific Instruments, Vol. 32, nº. 3, págs. 308-313, marzo de 1961. Utilizando los cambios de resistencia  
 325.- eléctrica de los metales indicados, se calibra convenientemente

287464



una prensa para obtener una lectura de la presión aproximada dentro del recipiente de reacción.

La muestra de grafito 32 (38) es sometida a elevadas temperaturas, cuando sea deseable o necesario, mediante calentamiento por resistencia eléctrica, que puede verificarse mediante 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 electrodo 39 y 40, de modo que se descarga corriente a través, por ejemplo, del punzón 15 hacia el electrodo de grafito 27, a través de la muestra 32 y del electrodo de grafito 29 hacia el punzón 16.

Un circuito 41 empleado para descargar corriente a través de la muestra 32 ó 38 está descrito mejor con referencia a la Fig. 5. Hablando en general, el circuito es un circuito de descarga de capacitor que descarga corriente a través del aparato 10 que se ha descrito, tomándose lecturas de osciloscopio y de resistencia para averiguar el voltaje, la corriente y la resistencia de la muestra. En la Fig. 5, el circuito 41 comprende un banco de capacitores electrolíticos de una capacidad de aproximadamente 85.000 microfaradios e ilustrado como capacitor 42. El capacitor 42 puede ser cargado hasta 120 voltios aproximadamente. El conductor 43 conecta un lado del capacitor 42 con el punzón superior 15 a través del interruptor 44 y de un resistor de corriente 45 no inductivo de 0.00193 ohmios. El resistor 45 comprende la conexión con tierra 46. El otro lado del capacitor 42 está conectado mediante el conductor 47 con el punzón 16 a través de una bobina reductora de inductancia 48 de 25 microhenrios y de una resistencia de 0.0058 ohmios. El capacitor 42 es cargado desde una adecuada fuente de energía 49 (no representa-

287464 26 APR



da). Puede comprenderse así que, después de cargar el capacitor 42, el interruptor 44 puede ser cerrado para descargar corriente a través de la muestra 32 contenida en el recipiente de reacción 20. Los cálculos termodinámicos con respecto al

360.- grafito frío rodeado por materiales como pirofilita, óxido de magnesio (MgO) y nitruro de boro (BN) y basados sobre valores corrientes de conductibilidad térmica y capacidad térmica indican un período de enfriamiento a la mitad de la temperatura, en el centro de una muestra de grafito contenida en el recipiente

365.- de reacción de la Fig. 2, de aproximadamente 0.015 segundos.

El circuito eléctrico descrito proporciona la introducción de la energía de calentamiento requerida en unos 0.001 hasta 0.004 segundos.

El modo más práctico de observar el comportamiento de una

370.- muestra eléctricamente conductiva es mediante la medición de la resistencia eléctrica. Como es sabido, se considera que el grafito es un conductor eléctrico, mientras que el diamante es considerado un aislante eléctrico. En esta invención, en la cual la muestra de grafito 32 es un eslabón de conexión del circuito

375.- que se ha descrito, la transformación o conversión del grafito en diamante será indicada por un aumento de la resistencia y/o condiciones de circuito abierto. Por consiguiente, en la práctica de la presente invención, un aparato 50 de puente de Kelvin medidor de resistencia está conectado con el punzón superior

380.- 15 y con el punzón inferior 16 para medir la resistencia a través del recipiente de reacción o de la muestra 32.

Para una ilustración gráfica del voltaje y de la corriente a través de la muestra 32, el circuito comprende por consiguiente un osciloscopio 51 Tektronix 535A, conectado por el conductor

385.- 52 a modo de señal de voltaje E con el punzón inferior 16,

287464<sub>26</sub> ABP



y por el conductor 53 a modo de señal de corriente  $E_i$  con el conductor 43 entre el interruptor 44 y el resistor 45. El osciloscopio 51 comprende, como se representa, una conexión con tierra 46. 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 el oscilógrafo tienen una tierra común. El osciloscopio 51 crea un intervalo de registro que corresponde al tiempo de descarga, empleándose 0 - 5 y 0 - 10 milisegundos para los ejemplos de la presente invención. El oscilograma fué fotografiado por una cámara Land Polaroid montada enfrente de la pantalla.

Pueden emplearse varias medidas para crear una señal activadora para el osciloscopio 51. Un circuito conveniente utiliza un capacitor 54 de una capacidad de 1 microfaradio conectado por el conductor 55 entre un lado de la bobina 48 reductora de inducción y el osciloscopio 51. Un capacitor adicional 54', de una capacidad de 1 microfaradio, está conectado entre el otro lado de la bobina 48 reductora de inductancia y tierra 40. La señal activadora exploradora es por tanto aproximadamente la de la caída de voltaje a través de la bobina 48 reductora de inductancia. Queda entendido que pueden también aplicarse para los fines propuestos muchas variantes de dicho circuito. Por ejemplo, pueden emplearse más osciloscopios, o bien puede prescindirse del osciloscopio y de su circuito cuando sea innecesaria toda medición.

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

287464<sub>26</sub> ABP



lores han sido determinados experimentalmente y comparados con valores anteriores, como se indica en la Tabla siguiente:

TABLA 2

	<u>T(°K)</u>	<u>Cp ( <math>\frac{\text{Cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}}</math> )</u>
420.-	300	2.05
	500	3.49
	750	4.48
	1000	5.14
	1250	5.35
425.-	1500	5.75
	2000	6.0
	2500	6.2
	3000	6.35
	3500	6.5
430.-	4000	6.65

Si se aplican los valores anteriores en forma de curva con Cp (  $\frac{\text{Cal}}{\text{mole} \cdot ^\circ\text{K}}$  ) como ordenada y T(°K) como abscisa, puede integrarse el área debajo de la curva para obtener otra curva que indique Q (  $\frac{\text{K cal}}{\text{mol}}$  ) contra T°K, o la temperatura contra la inserción de energía molar para el grafito. Por la misma razón,

435.- la substitución de los valores de la Tabla anterior en la ecuación  $Q = \int_{T_0}^T Cp (T)dT$  proporciona el mismo resultado. Q es la entrada de calor en  $\frac{\text{K cal}}{\text{mol}}$ , T<sub>0</sub> es la temperatura inicial, T es la temperatura final y Cp es el calor específico.

440.- La Tabla 2a siguiente proporciona valores, dados a título de ejemplo, de Q y de T<sub>0</sub> :

287464



26 APR

TABLA 2a

Kilocalorías / mol	T <sub>o</sub> K
0	300
5	1450
10	2250
15	3050
20	3800
25	4600

445.- Por la lectura en oscilógrafo del voltaje y de la corriente, el producto de EI, o voltaje por la corriente, indica la entrada de energía o vatiaje en todo instante. Así se obtiene una curva que indica la entrada de kilovatios en la muestra con el tiempo, indicada en la Fig. 6 como curva K.

455.- La relación del voltaje dividido por la corriente iguala la resistencia o  $R = \frac{E}{I}$ . Los valores de E e I son tomados del oscilograma y el valor  $\frac{E}{I}$  proporciona una curva de resistencia ilustrada en la Fig. 6 como curva R.

460.- El producto de kilovatios multiplicados por el tiempo en milisegundos, que es la integral del área debajo de la curva de kilovatios, iguala la entrada de julios en la muestra, ilustrada en la Fig. 6 como curva J.

465.- Al calcular la temperatura alcanzada en la muestra, hay que introducir correcciones con respecto a ciertas pérdidas. Dichas correcciones comprenden: (1) el calor originado en las regiones extremas de los electrodos, por ejemplo entre la entrada en 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 por conducción térmica hacia las paredes del recipiente de reacción; realizando operaciones en recipientes de reacción de distintos materiales

287464



de pared cuyo tiempo de enfriamiento se mide, se determina la pérdida de calor, basada en la conocida temperatura de fusión del grafito, para una determinada configuración del recipiente de reacción; y (3) las pérdidas por fuga eléctrica en las paredes, que se ponen más conductoras a elevadas temperaturas; realizando varias operaciones en recipiente de reacción de distintos materiales de pared, puede efectuarse una comparación de los resultados para determinar dicha pérdida. Por consiguiente, debido a estos más importantes factores de corrección, los valores de temperatura pueden variar hasta  $\pm 10\%$ . Sin embargo, el valor puramente numérico es solamente de importancia secundaria, ya que el aparato puede ser previsto como se ha descrito y distintas energías de descarga a través de la muestra 32 producirán diamante. La temperatura deseada de la muestra es alcanzada variando la carga o capacidad eléctrica del circuito 41. Sin embargo, la temperatura final de la muestra de grafito 32 (o 38) no depende sólo de la energía eléctrica introducida en ella, sino también de sus configuraciones particulares.

Las condiciones de trabajo o la región de operación de la reacción de la presente invención con respecto a las presiones o temperaturas pueden describirse mejor con referencia a la Fig. 7. En la Fig. 7, se ilustra un diagrama de constitución de carbono, indicando la ordenada una escala de presiones en kilobares e indicando la abscisa temperaturas en grados Kelvin. La unidad "bar" de medición de presión es utilizada en la presente Memoria como una medición de las condiciones de presión y es más aceptable en el campo de las altas regiones por ser una unidad absoluta. El kilobar es  $10^9$  dinas/cm<sup>2</sup> y equivale a 1020 Kg/cm<sup>2</sup> o 987 atmósferas.

La línea de equilibrio entre el grafito y el diamante previa

287404



- mente conocida entre la región G de estabilidad de grafito y la región  $D_1$  de estabilidad del diamante está indicada con E. La región G es definida como una región de estabilidad de grafito y una región metaestable de diamante, ya que en esa región existen tanto el grafito como el diamante, siendo sin embargo termodinámicamente inestable en ella el diamante. La región  $D_1$  es indicada como una región de diamante y metaestable de grafito, ya que ambos existen en esta región, siendo sin embargo termodinámicamente inestable en ella el grafito. Véase "Diamond-Graphite Equilibrium Line from Growth and Graphitization of Diamond", journal of Chemical Physics, Tomo 35, nº. 2, página 390, Fig. 15, 1961. Resultará evidente para las personas expertas en la materia que las variaciones de posición de la línea de equilibrio E no afectan desfavorablemente las enseñanzas de la presente invención, ya los requisitos esenciales están constituidos por las condiciones de operación por encima de dicha línea, donde quiera que esté dispuesta esta línea y/o en la región de estabilidad del diamante del carbono obtenida por cualquier técnica de calibrado de un aparato particular.

- Una importante línea de este diagrama está constituida por la línea S de fusión del grafito. Como es sabido en la especialidad, la línea S empieza aproximadamente a  $4050^\circ$  en un punto triple  $T_1$  aproximadamente a 0.12 kilobares y  $4050^\circ$  K. El punto  $T_1$  es conocido como el punto triple del carbono (grafito) en forma sólida, líquida y de vapor. El punto  $T_1$  indica ese punto en el cual el carbono puede encontrarse simultáneamente en estado sólido, líquido y de vapor del grafito y, juntamente con la línea  $V_1$ , define la región G sólida (grafito), la región L líquida y la región V de vapor del carbono. La línea restante que define la región líquida no está representada, pero sube de  $3860^\circ$  K. a presión am-

287464



biente hasta  $T_1$ . La región V ha sido exagerada, para que pudie-  
ra ser ilustrada en la figura;

535.- Se ha descubierto que la línea S, que antes se considera-  
ba la línea límite entre el carbono sólido y líquido, no subía  
directamente del punto  $T_1$  hacia arriba en forma de línea gene-  
ralmente recta y sin inclinación esencial, sino que adoptaba  
la forma de la línea  $S_1$  ilustrada. La línea  $S_1$  empieza con una  
inclinación positiva hacia arriba desde el punto  $T_1$  y cambia,  
540.- adoptando una inclinación negativa, para alcanzar el punto  $T_2$ .  
El descubrimiento de las características de curva de la línea  
 $S_1$  fué el resultado de una serie de ejemplos de fusión de gra-  
fito a distintas presiones y de la anotación de la temperatura  
de fusión. Se describe a continuación el proceso de fusión del  
545.- grafito.

Las características de resistencia eléctrica del grafito  
son tales que la resistencia disminuye al aumentar la tempera-  
tura. Sin embargo, durante la fusión, la resistencia del grafi-  
to disminuye con una brusca flexión de la curva de resistencia.  
550.- Por ejemplo, utilizando el aparato de la Fig. 1 y el circuito de-  
scrito con referencia a la Fig. 5, se obtienen las curvas de  
voltaje y amperaje y se calcula la correspondiente resistencia  
eléctrica de la muestra. La curva de resistencia indica que,  
durante el período de tiempo de la aplicación de energía, la  
555.- resistencia de la muestra va disminuyendo constantemente duran-  
te aproximadamente 1.5 milisegundos, después de lo cual se pro-  
duce una flexión más bien brusca hacia abajo. Una ilustración,  
dada a título de ejemplo, de un punto de fusión  $M_j$  de grafito  
es la Fig. 7, que muestra una curva K, J y R para el ejemplo 3  
siguiente. El punto de fusión  $M_j$  está claramente indicado por  
560.- una brusca caída en la curva de resistencia ilustrada. Este



287464<sup>26</sup>

- punto  $M_j$  se compara favorablemente con el punto  $M_j$  de otros ejemplos. La temperatura calculada de la fusión extrapolada a condiciones atmosféricas se compara también favorablemente con
- 565.- el conocimiento de la técnica anterior del punto de fusión del grafito a unos  $4050^\circ$  K. El resultado de muchos experimentos de fusión del grafito revela que las condiciones de temperatura de fusión concuerdan favorablemente con valores conocidos en la especialidad (Basset y Noda anteriormente mencionados). El
- 570.- examen de muchas muestras de grafito antes y después de un determinado experimento revela muy claramente la fusión del grafito. Antes de la fusión, una sección transversal de una varilla o barra de grafito revela una estructura basta, irregular o casual de grano. Después de la fusión y del enfriamiento, la
- 575.- sección transversal de una varilla o barra de grafito similar revela una estructura dendrítica de agujas dendríticas de grafito, orientada radialmente desde la parte más fría de la periferia hacia el centro. Además, las imágenes de difracción de rayos X de grafito ordinario fueron comparadas con imágenes de
- 580.- difracción de rayos X de una muestra de grafito fundido recristalizado en puntos donde el grafito se había fundido y en otros donde no se había fundido. Estas imágenes eran similares para el grafito ordinario y para las partes de una muestra que no se había fundido. Sin embargo, las líneas de difracción de las partes fundidas son esencialmente más netas, mostrando que el tamaño de cristalita organizada del grafito solidificado es mucho
- 585.- más grande que el de la parte no modificada o no fundida. El aspecto es muy similar al de una sección transversal de metal enfriado bruscamente (colada en coquilla).
- 590.- La Tabla 3 siguiente ilustra varios ejemplos de fusión de grafito. En cada caso, el examen de la muestra de grafito reve-

287464<sup>26</sup>



- l6 con claridad la fusión descrita. En es el término que indica la entrada de energía,  $\frac{K \text{ cal}}{\text{mol}}$ , por unidad de peso de muestra necesaria para llevar la muestra a su punto de fusión. En estos ejemplos, el grafito empleado era grafito de pureza espectroscópica. La Tabla 3 es una tabla de ejemplos de varios otros grafitos, descritos a continuación, que fueron también fundidos. Los materiales de las paredes del recipiente de reacción son cambiados para una ulterior corroboración de los resultados.
- 595.-
- 600.- Tanto los materiales del recipiente de reacción como los materiales de la junta pueden comprender, por ejemplo, la pirofilita (Py), la catlinita, el talco, el óxido de magnesio, la alúmina, la toria y otros minerales y cerámicas similares, para todas las operaciones que comprende la reacción del diamante.
- 605.- Los materiales de las paredes están relacionados con los segmentos de disco 26, 28, 30 y 31 de la Fig. 2 y con el cilindro 36 de la Fig. 4. Se ha comprobado que dentro del campo de calibrado del aparato, los distintos materiales de pared no afectan apreciablemente las presiones empleadas. El aumento de temperatura debido a un rápido calentamiento hará que aumente la presión en el recipiente de reacción. Tal aumento de presión es estimado del orden de 10-20 Kilobares, pero puede superar este campo.
- 610.-

- Las prácticas operativas de estos ejemplos son similares al funcionamiento general del aparato previamente descrito. La aplicación, en pocas palabras, comprende el montaje del recipiente de reacción de la manera ilustrada en las Figs. 2 y 4 y la colocación del recipiente en su posición en el aparato 10 de la Fig. 1. Mediante una prensa, se acercan los punzones 15 y 16 para aumentar la presión hasta un valor determinado en el recipiente de reacción. A continuación, se hace que el circui-
- 615.-
- 620.-

287404-26



to 41 descargue energía eléctrica a través de la muestra, como medio de calentamiento. Las presiones indicadas son comparables y consideradas equivalentes en el campo de calibrage del aparato.

TABLA 3

	<u>Ejem</u>	<u>Recipien</u>	<u>Material</u>	<u>Presión</u>	<u>Voltios</u>	<u>Em</u>	
	<u>pl</u>	<u>te de</u>	<u>de las</u>	<u>kilo-</u>	<u>elctri</u>	<u>Energía</u>	<u>K cal</u>
	<u>Nº.</u>	<u>reaccion</u>	<u>paredes.</u>	<u>bares.-</u>	<u>cos.-</u>	<u>faradios</u>	<u>mol</u>
630.-	1	Fig. 4	Py	117	30	.040	24 sin fundir
	2	Fig. 4	Py	121	32	.040	26 sin fundir
	3	Fig. 4	Py	118	40	.040	28 fundido
	4	Fig. 4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	119	40	.040	28 fundido
	5	Fig. 2	BN	115	25	.085	29 fundido
635.-	6	-	BN	97	110	.080	31.5 fundido
	7	-	BN	77	110	.080	33 fundido
	8	-	BN	66	110	.080	36 fundido
	9	-	BN	60	110	.080	35 fundido
	10	•	BN	47	110	.080	33.5 fundido

640.- Los ejemplos 6 a 10 fueron ejecutados a presiones inferiores y el aparato de cinturón y el recipiente de reacción era del tipo objeto del caso de una de las Patentes Norteamericanas anteriormente indicadas. La muestra estaba constituida por una varilla de grafito de un diámetro de 0.040 pulgadas y de una longitud de 0.280 pulgadas, rodeada de un manguito de nitruro de boro. Muchos ejemplos de fusión, además de los indicados anteriormente, fueron ejecutados a presiones más bajas y mal altas para determinar la posición y la forma de la línea S<sub>1</sub> de puntos de fusión de la Fig. 7. Durante los ejemplos de fusión de grafito, se notó que un área delimitada por la curva S<sub>1</sub> y por la línea S es una zona de grafito G<sub>1</sub>. En algunos ejemplos de fusión, unas pequeñas semillas de diamante estaban em-

287404 26



655.- potradas en la muestra de grafito y se comprobó que los cristales de diamante se grafitizaban siempre antes de alcanzarse el punto de fusión del grafito y que la temperatura de umbral de la grafitización era muy neta con una grafitización completa. La grafitización se verificaba a una temperatura inferior en  $300^{\circ}$  a  $400^{\circ}$  a la línea de fusión  $S_1$ .

660.- Al tratar de obtener la fusión del grafito a presiones más elevadas, se descubrió de manera inesperada que el grafito se transformaba en diamante a temperaturas inferiores a las del punto  $T_2$  y antes de producirse fusión alguna del grafito. La transformación, además, se verificaba sin la presencia de ningún catalizador o disolvente, que antes se consideraba necesario. Como un ejemplo práctico de conversión de grafito en diamante por la presente invención, el recipiente de reacción 33 fué montado con una muestra de grafito de 0.65 mg. como se ha ilustrado y descrito con respecto a la Fig. 4, y se colocó en el aparato de cinturón de la Fig. 1. Luego se colocó el aparato 10 entre un 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 aproximadamente 130 kilobares en la región de la transición del hierro, mediante calibrage de la prensa. El aumento de presión hasta la región de transición del hierro puede realizarse lentamente o con rapidez, sin cambio alguno en el resultado final, y puede también ser incrementado o constante. En este ejemplo de aplicación, el aumento de presión había concluido en unos 3 minutos.

680.- Después de concluir el aumento de presión y después de cargarse el circuito 41, se cerró el interruptor 44 para provocar una descarga de 0.085 faradios a 17 voltios aproximada-

287464 26



685.- mente a través del aparato y de la muestra. Después de las descargas del circuito, el examen de las lecturas de resistencia en el aparato 50 de mediación de resistencia de puente de Kelvin reveló un aumento de resistencia o condición de circuito abierto que indicaba que la muestra de grafito 38 se había convertido o había cambiado de sus características de conductividad eléctrica, de grafito, a sus características de no conductividad de diamante.

690.- En el ejemplo anterior, así como en los ejemplos de producción de diamante indicados en las Tablas siguientes, se trazó una serie de curvas como las representadas en la Fig. 6. En la Fig. 6 hay tres curvas, K, J y R para el ejemplo descrito anteriormente. La curva K indica la entrada en kilovatios en la muestra de grafito. La curva J indica la entrada de energía en julios y la curva R representa una lectura continuada en ohmios. Como se ha descrito anteriormente, la integración del área debajo de la curva de kilovatios con respecto al tiempo proporciona la curva de entrada de julios por la cual puede calcularse la temperatura en la muestra con las limitaciones descritas. Al producirse la descarga de energía eléctrica a través de la muestra 38, la resistencia de la muestra 38 disminuye hasta alcanzarse un punto, aproximadamente a 700.- 1.5 milisegundos en la curva R, donde la resistencia empieza a aumentar. En este punto se está verificando la conversión del grafito en diamante. Según el grado y la cantidad de conversión, la curva R puede subir hasta el infinito ilustrando condiciones de circuito abierto, o mostrar una subida inferior, ilustrando una conversión parcial, es decir, que se convierte una parte del grafito.

705.- Después de quitar el recipiente de reacción 33 del aparato

287464<sub>25</sub>



- to 10 y de examinar la muestra 38, se vió que la muestra 38, ilustrada en 38a en la Fig. 4a, conservaba la configuración cilíndrica de la muestra original, pero con una pequeña reducción de altura; La medición de la reducción de altura revela que ésta corresponde al cambio de densidad del grafito que se ha transformado en diamante. La forma cilíndrica era policristalina y contenía un gran número de cristalitas de diamante muy pequeñas, de un color oscuro y de aproximadamente 1 micra en su dimensión máxima. La comprobación del diamante comprendía el limpiar la muestra en una mezcla calentada de ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ) y de nitrato de potasio ( $KNO_3$ ) y someter la muestra a ensayos de rayado, ensayos de flotabilidad y análisis por rayos X, indicando todos ellos de manera conclusiva que se trataba de diamante. El análisis por los rayos X de cierto número de estas muestras recuperadas antes y después de su limpieza, revelaron que la entera masa estaba constituida por diamante y que esencialmente todo el grafito de la misma había sido convertido en diamante. El análisis por los rayos X no reveló líneas de ningún otro material de presencia desconocida en el grafito original o en el material de pared circundante.

La presente invención proporciona así una conversión directa de grafito en diamante, sin necesidad de los metales antes necesarios. La conversión es descrita como "estado sólido" y se verifica antes de producirse una fusión total. La característica de la conversión antes de la fusión es descrita como sigue.

El grafito fundido es no sólo eléctricamente conductor, sino que también presenta una resistencia eléctrica inferior a la del grafito sólido. En la conversión de grafito en dia-

28746426



745.- mante por la presente invención, la curva de resistencia R sube bruscamente hacia arriba hacia el infinito o la condición de circuito abierto. Este resultado o curva hacia arriba se produce antes de verificarse cambio brusco alguno de dirección hacia abajo. En efecto, la conversión en diamante crea condiciones de circuito abierto y si las condiciones de temperatura fueran tales que llevasen las temperaturas más allá de donde el diamante se transforma en carbono fundido, tal condición sería ilustrada también a modo de cambio en la curva de resistencia hacia abajo para paso de corriente en el circuito. Sin embargo, no se produce fusión total alguna porque no se advierte caída alguna en la curva de resistencia.

750.-

755.- ello está claramente ilustrado por comparación de la curva de resistencia R de la Fig. 6 con la curva de resistencia R de la Fig. 8. La conversión del grafito en diamante empieza a 7.5 julios (Fig. 6), mientras que la fusión empieza a 12 julios (Fig. 8). Estas curvas de resistencia fueron obtenidas con

760.- muestras idénticas, no cambiando más que la presión y la entrada de energía eléctrica. En las muestras de las Figs. 6 y 8, las presiones eran de 130 y 118 kilobares respectivamente. en la Fig. 8, el grafito se hubiera convertido en diamante si la presión hubiera sido de 130 kilobares. La práctica de la

765.- presente invención por debajo del punto de fusión del grafito está establecida por la comparación de estas dos curvas de resistencia, dadas a modo de ejemplo, como se representa con más claridad en la Fig. 9.

770.- En la Fig. 9,  $R_6$  indica la curva de resistencia R de la Fig. 6 y  $R_8$  indica la curva R de la Fig. 8. Estas curvas están trazadas con referencia a la entrada de julios en la muestra. Se ve que la formación del diamante empieza, en el ejem-

287464  
26



plo R<sub>6</sub>, con una entrada de 7.5 julios aproximadamente, subien  
do bruscamente la curva. Se recuperó diamante de esta muestra.

775.- La curva R<sub>8</sub> ilustra la fusión del grafito, que empieza a 12  
julios aproximadamente. El examen de esta muestra reveló prue  
bas de fusión, como se describió anteriormente. Una importan-  
te característica, digna de nota, es la de que una entrada de  
aproximadamente 4.5 julios separa el proceso de transformación

780.- en diamante y el proceso de fusión.

En la práctica de la presente invención, se introduce  
una cantidad previamente determinada de energía eléctrica en  
una muestra de grafito predeterminada y se recupera diamante.  
Ordinariamente, se introduce más energía que la precisamente  
785.- necesaria para superar una línea umbral de temperatura, para  
conseguir una conversión más completa y para comprobar la en-  
trada en la región de conversión. Sin embargo, cuando el grafito

puro se convierte en diamante, el circuito de descarga se  
 abre inmediatamente porque el diamante no es conductor eléc-  
 790.- trico. Esta es una característica distintiva de la presente  
 invención y el cambio de la inserción de energía en las mues-  
 tras repetidas indica que las condiciones de circuito abier-  
 to se producen al mismo tiempo. Así, aun cuando la inserción  
 de energía puede ser suficiente para fundir grafito, este fe-  
 795.- nómeno es impedido por el proceso de conversión y las condi-  
 ciones de circuito abierto. Los grafitos que se han empleado  
 en la práctica de la presente invención comprenden aquellos  
 que contienen boro, por ejemplo, y que producen diamante eléc-  
 tricamente conductor debido al boro presente. Entre estos gra-  
 800.- fitos se encuentran el grafito B344 y el negro de humo de Sha-

winigan, que producen diamante eléctricamente conductor. Cuan-  
 do, como material inicial, se ha empleado un tal grafito, la

287464



- 805.- curva de resistencia sube, aunque no hasta condiciones de circuito abierto, de modo que se inserta en la muestra esencialmente más energía eléctrica de la necesaria. Al poner en práctica la presente invención, se sometieron varias muestras a presiones por encima del punto triple  $T_2$ , a grandes cantidades de energía suficiente para llevar las condiciones de temperatura bien dentro de la región de líquido L. En estos
- 810.- ejemplos, el grafito se convierte en diamante eléctricamente conductor y el diamante se fundió a continuación con la caída de resistencia advertida (para el carbono fundido). Así queda establecida la línea  $S_2$  de fusión de diamante de la Fig. 7.
- 815.- Un área general para la aplicación de la presente invención queda así establecida en la Fig. 7 por encima de la línea E de equilibrio entre el grafito y el diamante, en el diagrama de constitución del carbono, con una temperatura inferior al punto de fusión del carbono (línea  $S_2$  de fusión del diamante).
- 820.- Un área de operación más específica, relacionada con el descubrimiento de las características de la curva  $S_1$  y con los muchos ejemplos realizados, está relacionada con una descripción de los parámetros del proceso de conversión, que se cree son como sigue.
- 825.- El descubrimiento de la forma de la curva  $S_1$  permite extender la línea  $S_1$  a través del punto triple  $T_2$ . La prolongación de  $S_1$  está indicada como curva M que se cree ser una línea de fusión de grafito metaestable. Una base ulterior para la prolongación de la línea  $S_1$  o línea M se encuentra en los
- 830.- muchos ejemplos de la práctica de la presente invención, incluidos los de la Tabla 2 descrita a continuación, que proporciona los puntos ilustrados como los triángulos 2 adya-

287464<sup>6</sup>



- 835.- centes a la línea M, cerca del punto triple  $T_2$ . La línea M es descrita como una línea de fusión de grafito metaestable que delimita una región  $D_2$  de presiones y temperaturas donde existe solamente el diamante. Se cree que la línea M es la línea de fusión instantánea del grafito metaestable, a la cual o por encima de la cual el grafito pasa inmediatamente por un estado intermedio similar al de la fusión para formar diamante. No necesita estar presente catalizador o disolvente alguno. La línea M empieza en el punto triple  $T_2$  y corta la ordenada o línea de  $0^\circ$  Kelvin a 400-450 kilobares aproximadamente. El área de trabajo para la aplicación de la presente invención puede ser descrita de manera general como
- 840.- una región D que comprende las áreas  $D_1$  y  $D_2$ . En la aplicación de la presente invención, con el diagrama de constitución descrito, la conversión del grafito en diamante empieza en el área  $D_1$  y concluye en la línea M, ya que entre las líneas M y  $S_2$  no existe más que diamante. Esta conversión puede verificarse a temperaturas ambientes, es decir, por encima de 400 a 450 kilobares, o a temperaturas que aumentan de manera creciente (y a presiones consiguientemente más bajas) hasta alcanzarse el punto triple.

- 855.- La evidencia de los experimentos indica que la región de trabajo  $D_1$  y  $D_2$  comprende un área marginal A, delimitada por la línea Th íntimamente adyacente a la línea M y por debajo de la misma. El área A está sombreada en la Fig. 7 y comprende una parte más gruesa cerca del punto triple  $T_2$  y que se va estrechando hasta coincidir con la línea M a condiciones de temperaturas ambiente. El espesor del área A depende del tiempo de reacción. Por ejemplo, en la práctica de la presente invención, la reacción es relativamente lenta, del orden de 3-5
- 860.-



287464 26

- milisegundos, de modo que la reacción puede empezar a una temperatura en varios cientos de grados  $^{\circ}\text{C}$  inferior a la temperatura en la línea M. Cuando el tiempo de reacción es inferior en varios órdenes de magnitud, en el campo de los microsegundos, la reacción se verifica más cerca de la línea M y así el área A resulta más estrecha para un tiempo de reacción más rápido. El área A es un área en la cual se verifica alguna fusión del tipo de dominio para la conversión del grafito en diamante, aun cuando la reacción no necesita haber concluído y sólo se verifica una conversión parcial. Así, en la práctica de la presente invención, la conversión del grafito en diamante empieza en la región  $D_1$ , y más particularmente en el área A, concluyendo la conversión cuando se alcanza la línea M y existiendo sólo diamante entre las líneas M y  $S_2$ .

- El límite superior de temperatura de la aplicación de la presente invención es impuesto por el punto de fusión del carbono a la presión dada, es decir, por la línea  $S_2$  de fusión de diamante. La línea  $S_2$  avanza hacia arriba hasta una presión del orden de 650 kilobares y una temperatura del orden de  $1200^{\circ}\text{K}$ . Esta presión y temperatura define un triple punto  $T_3$ . La práctica de la presente invención, con el resultado de la formación del más completo diagrama de constitución del carbono de la Fig. 7, permite ahora la aplicación del conocimiento de otros diagramas de constitución de material como los de InSb, Ge, etc., para fijar el punto triple  $T_3$  que, con las líneas  $S_3$  y  $S_4$ , delimita un área  $D_3$  en la que existirá una forma ulterior de carbono. Por consiguiente, el someter un material carbonoso a presiones superiores a 650 kilobares aproximadamente se traduce en la conversión en una forma metálica de carbono de una densidad superior en un 15-

287464

26



20% a la densidad conocida del diamante. Por lo tanto, la línea  $S_4$ , aun cuando no es una límite de presión, es una línea de limitación de presión superior para la producción del diamante, más bien que la forma metálica del carbono.

La conversión en el área A es descrita mejor como una conversión en estado sólido, porque aparentemente no hay solución total o crecimiento en la solución. Toda fusión anterior en el área A es descrita mejor como una fusión de dominio o fusión sobre una base molecular. Esta fusión puede ser una fusión instantánea dentro de dominios muy pequeños, con recristalización en forma de diamante. La conversión se verifica por encima de una región metaestable de diamante y, debido a la fusión limitada, el proceso es esencialmente un proceso de conversión en estado sólido. Así, la práctica de la presente invención está limitada a temperaturas inferiores a las indicadas por la línea  $S_2$  de fusión del diamante. En la solicitud española pendiente Nº. 287.463, las condiciones de temperatura son llevadas más allá de la línea  $S_2$  en la región de líquido. Esto se realiza en una forma de realización mediante el uso de grafito que contiene materiales como el boro, que, como se ha dicho, produce al convertirse diamante electricamente conductor. Así, no se establecen condiciones de circuito abierto y la inserción de energía es suficiente para continuar el aumento de la temperatura hasta dentro de la región L. Se produce una fusión total y el diamante se recristaliza en la masa de fusión en la región  $D_2$ .

La práctica de la presente invención en el área descrita de presión y temperatura, precisamente antes y encima de la línea M de la Fig. 7, produce una conversión del grafito en diamante. Una característica saliente de la presente invención

287464



consiste en someter una determinada muestra de grafito a una presión dada y en descargar preferiblemente a través de ella una cantidad predeterminada de energía eléctrica para su conversión en diamante. También pueden emplearse otros materiales iniciales que comprendan carbono, o proporcionen carbono elemental, es decir, un material carbonoso no diamantino. Un ejemplo de un tal material distinto del grafito está constituido por el carbono amorfo. Más específicamente, para excluir otras reacciones relacionadas con los materiales carbonosos en general, se empleó de manera predominante el grafito como material inicial. Son ejemplos de grafito inicial el carbono amorfo, así como los grafitos espectroscópico, Sp-1, B344, pirrolítico, Ticonderoga, etc.

El grafito para varillas espectroscópicas o para electrodos es una forma pura policristalina de grafito, de aproximadamente 1.65 gramos/cm<sup>3</sup>, producida especialmente para los electrodos de los dispositivos de espectro de chispa para análisis químicos. Como se emplea en los electrodos de arco para vaporizar materiales destinados a ser analizados químicamente por métodos de emisión espectral, está particularmente libre de elementos químicos que producen líneas espectrales en la parte del espectro usada en los análisis. Esto quiere decir que todos los metales como el hierro, el níquel, el aluminio, etc. y los semimetales, como el germanio, antimonio, bismuto, etc., están ausentes.

El grafito Sp-1 es un grafito especial de gran pureza en forma de copos de una perfección de cristales muy grande, producido por la National Carbon Company e indicado con la referencia Sp-1.

El grafito indicado con la referencia B344 es un grafito

287464



de gran pureza que contiene aproximadamente un 0.2-0.3% en peso de carburo de boro. Estos materiales son mezclados en forma de polvo, comprimidos y calentados a 1500-2000° C aproximadamente. La densidad de este grafito es de aproximadamente 1.7 - 1.8 gramos/cm<sup>3</sup>.

El grafito llamado grafito pirolítico es grafito obtenido por descomposición térmica de un gas carbonoso, como por ejemplo metano. Es de gran pureza y de una estructura cristalina de muy buena orientación. Este grafito, cuando ha sido recocido a 3000° C durante 1 hora aproximadamente, es llamado grafito pirolítico recocido.

El grafito de Ticonderoga es un grafito natural de Ticonderoga, Nueva York, y es grafito obtenido en esa localidad.

El negro de Shawinigan es un carbono amorfo de negro de humo que puede ser adquirido comercialmente con el nombre de negro de Shawinigan, de la Shawinigan Chemical Limited, Shawinigan, Quebec, Canadá.

Los ejemplos siguientes recogidos en la Tabla 4 ilustran la práctica preferida de la presente invención. Las técnicas operativas de estos ejemplos son similares a las que se han descrito previamente con respecto al ejemplo ilustrativo de la producción de diamante y a los ejemplos de fusión del grafito.

Todo los procedimientos utilizados en estos ejemplos son similares a los de la Tabla 3. Todos los materiales de pared están indicados. Por tamaño "L" de recipiente de reacción se entiende una longitud de 0.080 pulgadas, una altura de 0.022 y una anchura de 0.025 pulgadas, y el tamaño "S" corresponde a una longitud de 0.080 pulgadas, una altura de 0.018 pulgadas y una anchura de 0.022 pulgadas. El tamaño de muestra para los ejemplos de la Fig. 4 está normalizado a un diámetro

2874646



metro de 0.030 pulgadas y una longitud de 0.040 pulgadas, a menos que se diga otra cosa. La ausencia de toda indicación

985.- de tamaño indica un tamaño de muestra como el descrito con respecto a la configuración particular de recipiente de reacción. En la Tabla 4, Tic es grafito de Ticonderoga, Sp es grafito espectroscópico, Pg es grafito pirolítico, Alua es alúmina y Mgia es magnesia.

990.-

TABLA 4

Ejem plo nº.	Recipien te de reacción	Material de la pa red del recipien te.-	Material de la muestra, grafito.	Pre- sión kilo- bares	Energía Eléctrica Voltios	Faradios	Resul- tados.
995.-	1 Fig. 4	Py	Pg recocido	110	16	0.040	Diaman te.
1000.-	2 Fig. 4 muestra rectangu lar .033x0.37 pulgadas	Py	Pg recocido	130	27	0.040	Diaman te.
1005.-	3 Fig. 4 muestra rectangular .033x0.37 pulgadas	Py	Pg recocido	125	36	0.040	Diaman te.
	4 Fig. 4	Py	Pg recocido	139	25	0.040	Diaman te.
1010.-	5 Fig. 2	Py	Pg recocido	130	18	0.085	Diaman te.
	6 Fig. 2	Py	Pg recocido	130	22	0.085	Diaman te.
	7 Fig. 2	Py	Sp	130	16	0.085	Diaman te.
	8 Fig. 2	Mgia	Sp	130	18	0.085	Diaman te.
1015.-	9 Fig. 2	Mgia	Sp	130	18	0.085	Diaman te.
	10 Fig. 2	Py	Sp	138	33	0.040	Diaman te.
	11 Fig. 2, S	Py	Sp	130	16	0.085	Diaman te.
	12 Fig. 2, L	Py	Sp	140	20	0.085	Diaman te.
	13 Fig. 4	Py	Sp	130	32	0.040	Diaman te.
1020.-	14 Fig. 4	Alua	Sp	140	30	0.040	Diaman te.

287464 26



1025.-	15	Fig. 4	Mgia	Sp	140	30	0.040	Diamante
	16	Fig. 2	Py	Sp	140	25	0.040	Diamante
	17	Fig. 4	Py	B344	180	22	0.085	Diamante
	18	Fig. 4	Py	Dixon HB Grafito de mina de lapiz	140	31	0.040	Diamante
	19	Fig. 2	Py	B344	130	20	0.085	Diamante
	20	Fig. 2	Py	B344	130	22	0.085	Diamante
1030.-	21	Fig. 2	Py	B344	130	18	0.085	Diamante
	22	Fig. 4	Py	Sp-1	139	34	0.040	Diamante
	23	Fig. 4	Py	Sp-1	120	20	0.040	Diamante
	24	Fig. 4	Py	Sb	140	26	0.040	Diamante
	25	Fig. 4	Py	Sb	140	20	0.040	Diamante
1035.-	26	Fig. 2	Py	Tic	130	14	0.085	Diamante

Los ejemplos indicados en la Tabla 4 son ejemplos representativos de una variedad de operaciones. Para determinar condiciones mínimas, se ejecutaron varios ejemplos a presiones y temperaturas sucesivamente más elevadas, para determinar donde tendría lugar la conversión y donde la misma no tendría lugar. Por ejemplo, con respecto al grafito espectroscópico, la conversión en diamante tiene lugar entre aproximadamente 120 y 130 kilobares como presión mínima. Para poner en correlación las diferencias de tamaños de muestra, se indica como de aproximadamente 16-17 kilocalorías/mol de grafito la inserción general mínima de energía por unidad de peso de la muestra. Esta inserción de energía define el punto donde se nota un cambio hacia arriba en la curva de resistencia. Por consiguiente, se necesita en la práctica más entrada de energía para la determinación. En la práctica de la presente invención con las muestras indicadas, se utiliza un promedio de aproximadamente 25 kilocalorías/mol.

287464



Los ejemplos anteriores representan la práctica de la presente invención con una forma preferida de aparato y una forma preferida de circuito. Pueden obtenerse, y son conocidos en la especialidad, otros aparatos que crean las condiciones indicadas, y más particularmente aparatos capaces de producir presiones cuando menos alrededor de la transición de hierro, en el campo general de 120-135 kilobares. El aparato del "tipo de cinturón" ilustrado en la Fig. 1 puede ser aumentado a escala en sus dimensiones y/o la configuración del recipiente de reacción puede ser cambiada convenientemente para obtener un mayor volumen de reacción para la práctica de la presente invención. El circuito empleado puede también ser alterado, siendo el requisito más importante el de que el circuito proporcione la energía necesaria en un período de tiempo más corto que el período de tiempo necesario para la fusión o para que se produzcan reacciones químicas desfavorables en los materiales de las paredes. También se emplea el tipo de circuito de descarga para que, como resultado final, el material de la muestra alcance la temperatura requerida y empiece a enfriarse antes de que los materiales circundantes hayan absorbido demasiado calor. También se ha empleado el método de calentamiento lento ordinario de resistencia, descrito en una de las Patentes Norteamericanas antes indicadas. El aumento de temperatura puede ser variado considerablemente en la práctica de la presente invención con el circuito descrito. Se realiza el cambio utilizando distintos voltajes y capacitancia para la descarga del circuito. En la Tabla 4, esta diferencia, que va de 30 voltios a 16 voltios, indica una definida demora en el tiempo del aumento de temperatura de unos 2 1/2 milisegundos.

El circuito ordinario de resistencia variable, bien cono-

287464

26



1085.- cido en la especialidad y empleado en la Patente Norteamericana últimamente indicada, ha sido también empleado en la práctica de la presente invención. Por ejemplo, cuando se usó toria como material del recipiente de reacción de la Fig. 2 se aumentó el calentamiento por resistencia eléctrica en un período de varios segundos, alcanzándose y manteniéndose durante 2 a 3 segundos una temperatura máxima de aproximadamente 2500 - 2800°K, a una presión de aproximadamente 160 kilobares, obteniéndose diamante.

1095.- La reacción se distingue en una cosa de las reacciones descritas en la Patente Norteamericana últimamente indicada, y es que según la presente invención no están presentes metales fundidos. Según la presente invención, no están presentes metales fundidos porque no se emplean metales y las temperaturas de conversión alcanzadas no permiten una fusión total del grafito, aun cuando puede producirse alguna fusión limitada del tipo de dominio. En los campos de temperatura más elevada, la rapidez de la reacción es tal que se alcanza en el grafito la temperatura de conversión y empieza el enfriamiento antes de alcanzarse en los materiales circundantes las temperaturas elevadas. Por tanto, la reacción o conversión inicial aparece ser, más descriptivamente, la de una conversión en estado sólido. Un proceso para la obtención del diamante por recristalización de carbono fundido, en el cual se verifica una considerable fusión, constituye el objeto de la Patente española N<sup>o</sup>. 287.463.

1105.- Se repitieron ejemplos representativos de las enseñanzas de la presente invención para determinar el efecto de los metales antes necesarios sobre este proceso de conversión. Por ejemplo, se montó el recipiente de reacción de la presente invención de la manera representada en la Fig. 2 y una operación co-

287464



mo la descrita con respecto a la Tabla 4 produjo diamantes.

- Una segunda operación repitió la primera, pero comprendía una
- 1115.- mezcla de grafito y de níquel en polvo, siendo el níquel uno de los metales que antes se necesitaban. Después de la operación, un examen de los contenidos o de la parte central del recipiente de la reacción no reveló reacción producto distinto alguno. El diamante producido era el mismo en ambos casos. Por
- 1120.- otra parte, el níquel en polvo quedaba relativamente inalterado porque el tiempo de reacción era tan corto que no se producía solución. La repetición del proceso mencionado con otros metales no revelaba cambio aparente alguno y las reacciones se verificaban sin que las afectasen los metales añadidos. A juzgar por numerosos ejemplos ejecutados de la manera descrita anteriormente, distintos metales, los grafitos, su contenido de impurezas y otros materiales no afectan la reacción de conversión como no sea cambiando un poco la temperatura a la cual tiene lugar la conversión.
- 1130.- Durante la operación de presión y temperatura o el proceso de conversión, el recipiente de reacción 20 y la muestra 32 conservan generalmente su integridad geométrica. Este es particularmente el caso de la muestra 38 de la Fig. 4. En la geometría de la Fig. 4, la entera muestra 38 es convertida en una sola masa cilíndrica de diamante, como se representa en la Fig. 4a con
- 1135.- 38a. Por consiguiente, el diamante puede ser recuperado en distintas configuraciones previamente determinada, previstas según la configuración original de la muestra de grafito. También pueden verse variaciones en el tipo de la muestra de la Fig. 2
- 1140.- y otras configuraciones, y la carga dada al circuito 41 puede también estar prevista de modo que conduzca a que esencialmente toda la muestra de grafito se convierta en diamante. La mues

287464



- tra recuperada del recipiente de reacción de la configuración de la Fig. 2 está ilustrada en la Fig. 2a en forma de cuerpo
- 1145.- rectangular a modo de barra que comprende el 1/3 central de la longitud de la muestra 32 intermedio en su dimensión longitudinal. La sección transversal es rectangularmente aguda, mientras que las secciones extremas están ligeramente redondeadas. Como en el caso del cuerpo 38a, la medición de la reducción de altura del cuerpo 32a corresponde al cambio de densidad del grafito transformado en diamante. Cuando la muestra de grafito original es grafito orientado, es decir, grafito pirolítico recocido, el cuerpo de diamante se compone de cristales de diamante de orientación similar.
- 1155.- La agitación del retículo del carbono, a los fines de la presente invención, está constituida por la aplicación directa de energía de la muestra de grafito. Esta aplicación directa de energía produce una transición más directa del grafito al diamante, sin necesidad de medio intermedio alguno, como el metal fundido del proceso de producción de diamante conocido con
- 1160.- anterioridad. La agitación del retículo del carbono puede producirse como resultado de energía térmica, de energía eléctrica o de varias fuerzas impuestas a un cristal, como por ejemplo fuerzas de compresión, de tracción o de corte, mediante la
- 1165.- aplicación de ondas sonoras de alta frecuencia y de bombardeo radioactivo. Un método preferido de empleo de la agitación atómica del carbono utiliza la aplicación de energía suficiente para provocar la transformación del grafito en diamante. Esta agitación tiene que actuar o verificarse cuando el grafito está
- 1170.- comprimido en la región de estabilidad del diamante del carbono, de modo que el efecto resultante sobre los enlaces químicos y electrónicos sea tal que se hagan precipitar en forma de dia-



1175.- mante algunos átomos de carbono. La agitación atómica del carbono puede comprender el que todo los átomos de un retículo dado sean agitados, de modo que la estructura reticular resulte alterada, es decir, verificándose una agitación entre los retículos así como entre los átomos.

1180.- En la práctica de la presente invención en una de sus formas, la descarga de una corriente eléctrica a través del grafito sometido a las regiones requeridas constituye el medio iniciador de la agitación atómica del carbono. Un resultado evidente de la forma de medio iniciador constituida por la descarga eléctrica es un aumento de temperatura del grafito. Por consiguiente, el medio iniciador puede ser relacionado con la temperatura como medida. Se hace referencia a dicha temperatura como a la "temperatura-umbral". Sin embargo, tal temperatura-umbral puede ser alcanzada por otros medios de calentamiento, por ejemplo por una reacción de termita o un calentamiento de tipo externo.

1190.- En los procesos de conversión, así como en muchas otras clases de reacciones químicas, la temperatura desempeña una importante papel. Más específicamente, las velocidades de reacción dependen de la temperatura y unas temperaturas más elevadas conducen a velocidades más elevadas. También en esta invención, la temperatura afecta la velocidad de conversión, por lo cual son deseables más elevadas temperaturas. La temperatura-umbral es una temperatura a la cual la velocidad de conversión produce una satisfactoria cantidad de diamante en un período de tiempo relativamente corto, es decir, que en el tiempo interesado se recupera una cantidad de diamante mensurable y limitada. Se cree que el proceso de conversión de la presente invención es iniciado por agitación atómica del carbono, dependiendo de la

287464

26



temperatura la velocidad de la conversión. Por consiguiente, los medios iniciadores más eficaces y completos pueden conducir a más bajas temperaturas o a otros y más lentos tipos de medios elevadores de temperatura. Un aumento más lento de temperatura o menos temperatura conduce directamente a un control más favorable del proceso y también al uso de varios otros recipientes de reacción y materiales de pared que pueden ser más sensibles a más altas temperaturas, pero más deseables a las temperaturas más bajas.

La investigación de distintas clases de grafito como materiales iniciales indica que la temperatura-umbral a la cual empieza o tiene lugar la conversión es una función de la clase de grafito empleada y de una determinada presión. Los distintos grafitos que se han empleado en la presente invención para la conversión en diamante comprenden el grafito espectrocópico, el grafito Sp-1, el grafito de Ticonderoga, el grafito pirolítico, el grafito pirolítico recocado, el grafito de densidades y contenidos de impurezas distintos y mezclas de distintos grafitos. Se ha descubierto que por cada grafito o mezcla empleada es indicada para el proceso de conversión una temperatura-umbral distinta. Análogamente, la reacción tiene lugar a distintas presiones mínimas, habiéndose advertido que la temperatura-umbral disminuye al aumentar la presión. Por consiguiente, hay una temperatura-umbral para cada condición de presión. La temperatura-umbral, por tanto, es definida como aquella temperatura, combinada con una presión dada y para un material particular de muestra, a la cual se verifica la agitación atómica del carbono y el grafito se convierte en diamante. Puede obtenerse una curva de temperatura-umbral para una determinada muestra de grafito utilizando muestras similares o repetidas para una

287464  
26



- pluralidad de conversiones. La curva Th de la Fig. 7 representa tal curva para el grafito espectroscópico. El método
- 1235.- empleado para determinar la curva Th es esencialmente el de los ejemplos de la Tabla 4, utilizado para determinar las presiones mínimas. A una determinada presión, se emplean distintas energías de descarga de energía eléctrica para determinar si la conversión tiene o no lugar, por lo cual se obtiene una
- 1240.- temperatura-umbral basada en la entrada de energía eléctrica en la muestra. Para todos los grafitos iniciales descritos, se obtiene un grupo de tales curvas Th, teniendo cada grafito específico inicial su propia curva independiente.
- Con relación a las temperaturas-umbral, la curva R o cur
- 1245.- va de resistencia de algunos grafitos indica que la conversión se verifica a presiones muy bajas sin aplicación de energía en forma de calor o descarga eléctrica. Por ejemplo, tanto el grafito pirolítico recocido como el grafito de Ticonderoga de un elevado grado de orientación de cristales pueden
- 1250.- ser transformados en diamante por medio de presiones relativamente bajas. Estos grafitos están dispuestos con sus caras o planos de cristales paralelos a las caras de los punzones 15 y 16. Se advierte que, al aplicarse una elevada presión por ejemplo o grafito pirolítico recocido a temperatura ambiente,
- 1255.- la resistencia empieza a subir a una presión de aproximadamente 110 kilobares, indicando una conversión en un medio eléctricamente no conductor, o sea diamante. Al reducirse la presión, esta subida de la curva de resistencia disminuye. Se cree que se forman pequeños núcleos de diamante, como indica
- 1260.- el aumento de resistencia, pero que, al reducirse la presión, estos núcleos se grafitizan. Se obtiene una estabilización de los núcleos de diamante que se han formado, por ejemplo, me-

28746A



1265.- diante una descarga inferior de energía eléctrica y un rápido calentamiento de la muestra al final del aumento de resistencia, recuperándose el diamante en condiciones atmosféricas en forma de diamante. En un ejemplo, la resistencia inicial de un grafito pirolítico recocido era de 0.112 ohmios y, después de la aplicación de la sola presión, la resistencia era de 0.247 ohmios. La descarga de energía eléctrica a 16 voltios aproximadamente, .085 faradios, después de concluir el aumento de resistencia, proporcionó la recuperación de diamante.

1275.- Esta conversión a baja presión indica una curva Th muy por debajo de la curva Th que se indica en la Fig. 7. Una explicación adicional de este fenómeno a baja presión es que la curva M del primer caso es una línea de fusión instantánea de grafito metaestable, mientras que el área A representa un elemento de tiempo de reacción o de conversión de pocos milisegundos. Así, se esperaría que las reacciones se produjeran por debajo del área A (pero por encima de la curva E) cuando el elemento de tiempo de la reacción es apreciablemente más largo. A presiones muy apartadas del área A, el tiempo de reacción requerido puede ser irregularmente largo.

1285.- 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 práctica de la presente invención puede comprender la creación de una presión deseada para un determinado material y el cambio de dicha presión para distintos fines. Después, 1290.- el circuito 41 puede ser descargado en condiciones predeterminadas de voltaje-faradios. El menor aumento de presión, considerado inferior a 10-20 kilobares aproximadamente, atribuible

287464



a un rápido calentamiento, no afecta apreciablemente el control de la presión según la presente invención, según se ha comprobado. Por tanto, las presiones y las temperaturas son independientes entre sí. Por ejemplo, en la Fig. 7, después de una conversión en diamante, se mantienen las presiones en la región de estabilidad del diamante por encima de la línea de equilibrio E entre el grafito y el diamante a todas las temperaturas que a presiones más bajas provocarían una grafitización del diamante. En condiciones inversas, todo diamante formado se grafitizaría. Esto puede ser descrito más particularmente con respecto a la Fig. 7 e indica la primordial importancia del control. Según la práctica de la presente invención, la presión puede ser elevada por encima de la línea E de equilibrio entre el grafito y el diamante, descargándose el circuito 41. El aumento de temperatura tiene que ser limitado a menos del punto de fusión del grafito a presiones más bajas, de modo que el diamante que se ha formado no se transforma en grafito fundido porque la contracción del grafito en la fase líquida conduce a una caída de presión en la región de estabilidad del grafito, recuperándose solamente grafito. Cuando las condiciones de presión y temperatura se encuentran en la región de estabilidad del diamante, la presión tiene que ser mantenida allí a la temperatura deseada porque, si la presión cae por debajo de la línea E, aunque se haya formado diamante, el mismo se grafitizará debido a la elevada temperatura. Por consiguiente, las presiones y las temperaturas tienen que ser correlacionadas convenientemente, de modo que puedan establecerse y mantenerse condiciones determinadas. Además, el control de la presión comprende la elevación y la disminución de la presión con cualesquiera incrementos deseados. Las caracte-

287464



rísticas de control independiente constituyen, pues, elementos importantes en la práctica de la invención.

- 1325.- Se describe la presente invención con respecto a un aparato de presión estática en el cual se verifica la conversión de grafito en diamante. En tal aparato, la presión puede ser aplicada como primera operación con plazo variable y largo, de desearse así, antes de elevar la temperatura o descargarse el circuito 41. Se prefiere un aumento de presión lento para proporcionar condiciones uniformes en los distintos materiales. Lento indica una operación en minutos, preferiblemente, pero también puede significar una operación en segundos. La estabilidad de las presiones durante un límite de tiempo
- 1330.- razonable proporciona una operación más favorable y una conversión más completa. Aun cuando se controlan tanto la presión como la temperatura, la presión está sometida a control porque se mantiene bajo control después de toda aplicación inicial de la misma hasta la presión final. La presión controlada se distingue así de las presiones en onda de choque porque es una presión sostenida, más bien que una presión transitoria, y porque puede ser controlado el régimen de duración del cambio de presión. Sin embargo, se recomienda la longitud del régimen de tiempo a elevadas temperaturas sólo para los materiales utilizados en el aparato. Aun cuando la presión puede ser aumentada incrementalmente en uno o más incrementos, también el aumento de temperatura puede verificarse en incrementos cuando se usen un circuito de calentamiento ordinario por resistencia, reacciones de termita demorada, o elevando adicionalmente
- 1340.- la temperatura a un valor determinado inferior a la temperatura-umbral, y empleando luego una descarga de capacitor para completar el aumento de temperatura.
- 1345.-
- 1350.-

287464

26



- Debido a estas características tomadas en conexión con las características de control mencionadas, la dirección en
- 1355.- la cual se mueven las condiciones de temperatura, es decir, desde y hacia las regiones de conversión del carbono en diamante, pueden ser predeterminada con mayor precisión y control. Por ejemplo, al llevar las condiciones de presión y temperatura a la región A o a la región  $D_2$  en el diagrama de
- 1360.- constitución del carbono, puede seguirse un recorrido que impide la entrada en regiones de no-conversión, como (después del inicial atravesamiento de la región del grafito) las regiones de líquido y grafito del carbono. Lo que es más importante, el recorrido de retorno de una región de conversión
- 1365.- puede ser estrechamente predeterminado y seguido. Por ejemplo, a una presión determinada, la temperatura excesiva puede provocar la conversión de grafito en diamante durante el aumento de temperatura, pero las temperaturas al final del aumento pueden ser suficientemente elevadas para que el diamante formado
- 1370.- se funda en la región de fusión del carbono con una simultánea reducción de presión, recuperándose grafito solamente. Además, después de la conversión del grafito en diamante, a menos que las presiones sean mantenidas a un elevado nivel, la curva de la temperatura puede entrar en la región del grafito, convirtiéndose el diamante en grafito como producto recuperable. La
- 1375.- característica de control permite así un aumento regulado o incremental de las presiones y temperaturas, de modo que puede entrarse en la región de conversión A o  $D_2$  desde distintas direcciones, empezando desde un punto inicial, en condiciones
- 1380.- atmosféricas o standard, o desde un punto intermedio en alguna condición elevada de presión y, para la temperatura, a la izquierda de la línea S. Por ejemplo, en condiciones standard,

287464



la presión puede ser elevada hasta dentro de la región del diamante D. Después, la temperatura puede ser elevada de modo que entre directamente en la región A o D<sub>2</sub>. El aumento de presión y/o de temperatura puede efectuarse por incrementos alternos. Asimismo, a un punto de presión elevado intermedio, un aumento de temperatura puede provocar la entrada directa en la región A o D<sub>2</sub>. A un punto de temperatura elevado en la región de grafito G, las presiones y temperaturas pueden ser elevadas de modo que un aumento hacia arriba de las condiciones provoque la entrada en la región A o D<sub>2</sub>. En otras palabras, pueden preverse para la entrada en la región D<sub>2</sub> varias combinaciones de movimientos verticales y horizontales de condiciones. Además, pueden preverse condiciones de presión y temperatura tales que se alcancen las condiciones en - o dentro de - el punto triple T<sub>2</sub>, ya que dicho triple punto T<sub>2</sub> puede abarcar una pequeña área. Después, al reducirse la temperatura, un aumento de presión puede hacer que las condiciones entren en la región de conversión A o D<sub>2</sub>. Estos y otros acercamientos indirectos a la región de conversión establecida implican problemas adicionales de variación de las condiciones de presión y temperatura debido al efecto sobre la presión de temperaturas variables, cambios de materiales sólidos en líquidos y viceversa. A este propósito, hay que advertir que el emplazamiento del punto T<sub>2</sub> o la línea S<sub>2</sub>, continuando hacia arriba desde el punto T<sub>2</sub>, no es comprobado con precisión. El punto T<sub>2</sub> y la línea S<sub>2</sub>, sin embargo, están dispuestos dentro de límites razonables, por ejemplo dentro de aproximadamente  $\pm 10$  kilobares y  $\pm 300^\circ$  K de temperatura, de modo que la presente invención puede ser puesta en práctica sin dificultades gracias a la precisión de medición.

287404/26



De las distintas formas de grafito que se han empleado en la presente invención, se ha obtenido la conversión en diamante partiendo de grafito hexagonal, grafito que contenía grafito romboedro, y varias otras clases de grafito, aplicándose la presión perpendicular o paralelamente al eje C. Según esta invención, las muestras de grafito fueron introducidas en los recipientes de reacción con los planos de los cristales perpendiculares y paralelos a las caras 19 del punzón.

En la operación de recuperación, se sacó de los recipientes de reacción, particularmente el de la Fig. 4, una pastilla de diamante a modo de pieza única, es decir, que esencialmente todo el grafito se convierte en diamante. Tal pieza única es

muy duradera y útil como elemento abrasivo. Los cristales individuales de diamante en tal pastilla son muy pequeños, del orden de una micra, y van del negro a un gris translúcido. Su configuración general no es evidente. Tales pastillas pueden obtenerse partiendo de otros materiales, además de grafito, como material inicial. En la solicitud pendiente de una Patente española, se ha explicado que el nitruro de boro hexagonal puede ser transformado más directamente en nitruro de boro cúbico aplicando elevadas presiones y elevadas temperaturas. El nitruro de boro cúbico, al ser una sustancia diamantina, es también

útil como medio abrasivo. Así, puede formarse una pastilla convirtiendo una mezcla de, por ejemplo, grafito en pequeñas partículas o en polvo y nitruro de boro hexagonal en una pastilla compuesta de diamante y de cristales de nitruro de boro cúbico. Además, el material inicial puede ser una mezcla de diamante y grafito, por ejemplo en partículas pequeñas o en polvo, de modo que la pastilla puede ser descrita como una pastilla de diamante sinterizado. Un nitruro de boro cúbico - ni-

1415.-  
1420.-  
1425.-  
1430.-  
1435.-  
1440.-

28746426 AB



truro de boro hexagonal puede también ser transformado en una pastilla de nitruro de boro cúbico. En la Tabla siguiente se

1445.- indican ejemplos representativos de la producción de dichas pastillas. Py es pirofilita.

TABLA 6

Ejem plo Nº.	Recipien te de reacción	Mate- rial de pared	Material de la muestra.	Pre- sión kilo- bares	Energía Voltios	Electrica Faradios
1450.-	1	Fig. 2	Py -Polvo de de diamante de 325 mallas y polvo de gra fito espectros cópico, 50% en peso de cada uno, mezclados previamente y concrecionados, 65 mg.	130	120	0.00225
1455.-						
1460.-						
1465.-	2	Fig. 2	Py -Nitruro de boro hexa- gonal de 325 mallas y grafi to espectroscó pico, 50% en peso de cada uno, mezclados previamente y concrecionados, 65 mg.	130	75	.0045
1470.-						

En cada uno de los ejemplos representativos anteriores,

1475.- el 1/3 central de la muestra se convirtió en una pastilla como la que se ve en la Fig. 2a, siendo la primera una pastilla de diamante sinterizado y la segunda una pastilla de diamante y nitruro de boro cúbico. Dichas pastillas son útiles como elementos abrasivos, en forma individual o plural, o mezcladas,

1480.- en un aparato determinado.

Las figuras de difracción a los rayos X del diamante de la presente invención indican sólo líneas de diamante o líneas de otros materiales previamente contenidos en el grafito. En

287464

26



1485.- otras palabras, el diamante de la presente invención puede tener características previamente determinadas basadas en las características del grafito inicial. Esta característica está indicada en un sentido por el hecho de que los cristales de diamante de la pastilla están orientados de la misma manera como los cristales de grafito están orientados en el grafito original.

1490.- En otro sentido, las inclusiones o materiales añadidos del grafito quedan cuando tiene lugar la conversión en diamante. Por consiguiente, la pureza del grafito se refleja en la pureza del diamante. Por ejemplo, se ha utilizado grafito inicial de una relación de impureza de 1 a 10 partes por millón y un análisis de diamante obtenido por transformación de este grafito indica una pureza similar. No se sabe que se haya informado acerca de diamantes naturales de este nivel de pureza. Como otro ejemplo, cuando se utiliza grafito B344, el resultado es un diamante semiconductor debido al contenido de boro. Las características de semiconducción dependen del contenido de boro del grafito inicial. En los ejemplos 10, 11 y 12 de la Tabla 5 la curva de resistencia no alcanzó las condiciones de infinitud o de circuito abierto debido a que el diamante seguía siendo conductor por el boro que contenía. La resistencia final después de la transformación era de 2.94, 0.913 y 2.396 ohmios respectivamente, en comparación con las resistencias iniciales (grafito) de 0.107, 0.120 y 0.104 ohmios respectivamente. En los ejemplos 2 y 3, las resistencias iniciales (grafito) eran 0.0954 y 0.0856 ohmios, mientras que las resistencias finales no fueron indicadas debido a las condiciones de circuito abierto, es decir, que el diamante no es conductor. Así, las características generales de un diamante pueden ser predeterminadas.

287464

26



1515.- Tales características comprenden la forma o configuración de la muestra, el factor de pureza, las características eléctricas de conducción y de semiconducción, la orientación de los cristales de la pastilla, etc.

1520.- Tanto el grafito como el carbono amorfo han sido transformados en diamante por este procedimiento, que comprende elevadas presiones y temperaturas en un período de tiempo tan corto que no se conoce ninguna reacción intermedia entre el material inicial y el diamante; el carbono amorfo, por ejemplo, puede proporcionar carbono grafitico antes de la conversión en diamante, como fase intermedia. Se indican solamente los límites gene-

1525.- rales de presión y temperatura correspondientes a la inserción de la energía eléctrica, así como el punto de fusión del carbono. Límites más específicos, como los basados en cálculos, se encuentran por ejemplo a cuando menos  $3000^{\circ}$  K aproximadamente y a una presión de 120 kilobares en el extremo de temperatura

1530.- elevada, y a una presión de cuando menos 400 a 450 kilobares a temperatura ambiente. Al de cir "de cuando menos aproximadamente" se quieren incluir, dentro de límites razonables, áreas por encima y por debajo de un valor determinado. Se describe de la mejor manera un proceso ejemplar de la presente invención como

1535.- el sometimiento de un material grafitico a condiciones por encima de la línea E entre el grafito y el diamante, y por fin en el campo particular de conversión o región A, ( $D_2$ ) para el proceso de conversión. La práctica de la presente invención comprende también una operación en el triple punto  $T_2$  o que pasa

1540.- por el mismo. La práctica de la presente invención puede también extenderse a la forma metálica de la región del carbono.

En resumen, la práctica de la presente invención para producir diamante es una operación dentro de la región  $D_2$  que com-

287464



prende el área A, con presiones que van de aproximadamente  
1545.- 125 a 400-450 kilobares, Gracias a la presente invención, la temperatura puede ser mantenida en condiciones ambientes pro- que todo aumento inherente de temperatura se disipa en el con- trol del aumento de presión. Por medios separados o exterior- res de calentamiento (en oposición al aumento de temperatura por compresión o choque), las temperaturas pueden ser aumenta- das hasta 4000° K aproximadamente. Un campo preferido de tem- peratura es el comprendido entre 2500 y 4000° K aproximadamen- te.

El diamante obtenido por medio de la presente invención  
1555.- es aplicable dentro de amplios límites con fines industriales, lo mismo que los diamantes naturales, por ejemplo como mate- rial abrasivo de corte. Usos más específicos pueden ser los de pivotes, cojinetes, semiconductores, joyas, etc.

NOTA.-

1560.- 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:

1565.- 1º.- Método para convertir grafito en diamante, que com- prende el someterse esencialmente grafito a una presión supe- rior a la línea de equilibrio entre el grafito y el diamante en el diagrama de constitución del carbono, caracterizado para someterse dicho grafito a una presión controlada y a medios de agitación del retículo del carbono de forma que la elevada pre- sión y los medios de agitación combinados provocan la conver- sión en diamante de dicho grafito, y por las ulteriores opera- ciones de eliminar dichos medios de agitación y reducir dicha presión para recuperar el diamante.

2874



1575.- 2º.- Método según punto primero, de conversión de carbono en diamante, que consiste esencialmente en someter grafito a un aumento controlado de presión hasta un valor superior a la línea de equilibrio entre el grafito y el diamante en el diagrama de constitución, caracterizado por el hecho de que dicho medio es energía térmica, estando comprendida dicha presión en el campo de cuando menos aproximadamente 400 kilobares a temperatura ambiente, de cuando menos aproximadamente 120 kilobares a temperaturas elevadas, siendo inferiores dichas condiciones de presión y temperatura de conversión a la línea de fusión del carbono.

1585.- 3º.- Método según punto 2º., caracterizado por el hecho de que dicha energía térmica es obtenida por calentamiento por resistencia eléctrica interna.

1590.- 4º.- Método según el punto 1º., caracterizado por la presencia adicional de nitruro de boro hexagonal, por lo cual se recupera una pastilla en forma cúbica de diamante de nitruro de boro.

1595.- 5º.- Método según punto 1º., que comprende la colocación de una configuración previamente determinada de grafito en una cámara de reacción de un aparato de presión estática, caracterizado por recuperarse dicho diamante en dicha configuración previamente determinada.

6º.- Aparato de alta presión útil para la aplicación del método según el punto 1º., caracterizado por comprender en combinación:

1600.- a) un elemento anular provisto de una abertura convergente-divergente que lo atraviesa;

b) los lados de dicha abertura tienen una conicidad previamente determinada hacia dentro y hacia el centro transversal de

287464



dicha abertura;

1605.- c) dicho elemento anular contiene en dicha abertura un objeto destinado a ser sometido a alta presión;

d) un par de elementos de punzón, provistos cada uno de una superficie cónica de revolución saliente que se va estrechando, que termina en una parte de cara transversal y dispuesta enfrente y coaxial de dicho elemento anular, para entrar axialmente en dicha abertura;

1610.- e) un elemento de empaquetadura de conicidad correspondiente en dicho espacio convergente que rodea dicha superficie cónica de dicho punzón, entre y en contacto con dicha superficie cónica de dicha abertura y dicha superficie cónica de dicho punzón, y

1615.- f) medios para producir un movimiento relativo entre dicho punzón y el elemento anular para comprimir dicha empaquetadura y aumentar la presión que actúa sobre dicho objeto, caracterizado por el hecho de que

1620.- g) dichas partes salientes, cónicas y que se estrechan delimitan entre sí un espacio proporcional al diámetro de dicha parte de cara transversal a modo de una proporción  $\frac{G}{D}$  inferior a 1.75 aproximadamente.

1625.- h) la conicidad de dichos punzones y la conicidad de dicha abertura crean un espacio convergente hacia dentro y hacia el centro transversal de dicha abertura, y

i) dicha empaquetadura se extiende a lo largo de esencialmente toda la longitud de dicha superficie saliente y superior a una vez el diámetro de la cara transversal del punzón.

1630.- 72.- "METODO PARA CONVERTIR GRAFITO EN DIAMANTE Y APARATO PARA SU APLICACIÓN", todo tal y conforme se describe en la presente Memoria, la cual consta de 1633 líneas y a título de ejem

- 56 -

287464



26 ABR

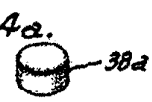
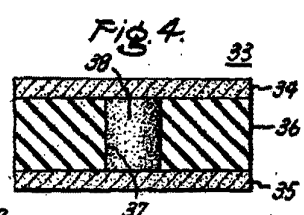
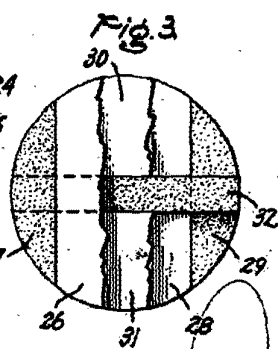
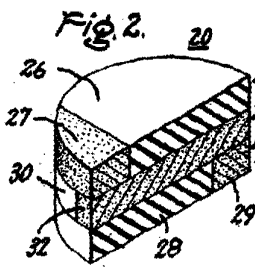
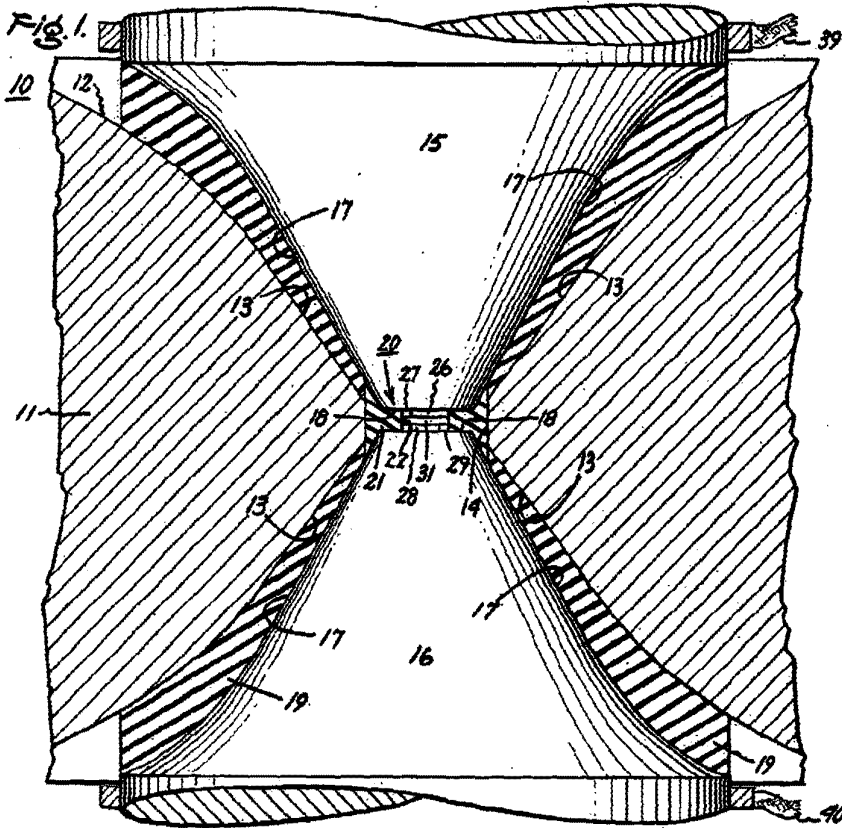
plo se representa en los adjuntos dibujos.

Madrid, 26 ABR 1963

GENERAL ELECTRIC COMPANY

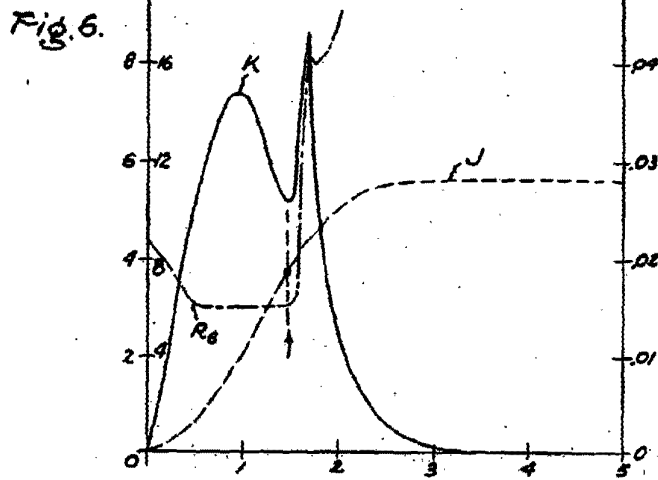
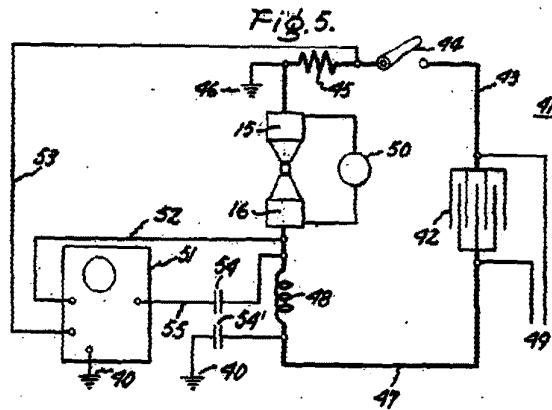
P. A.

287404



Madrid, 26 ABR. 1963

287464



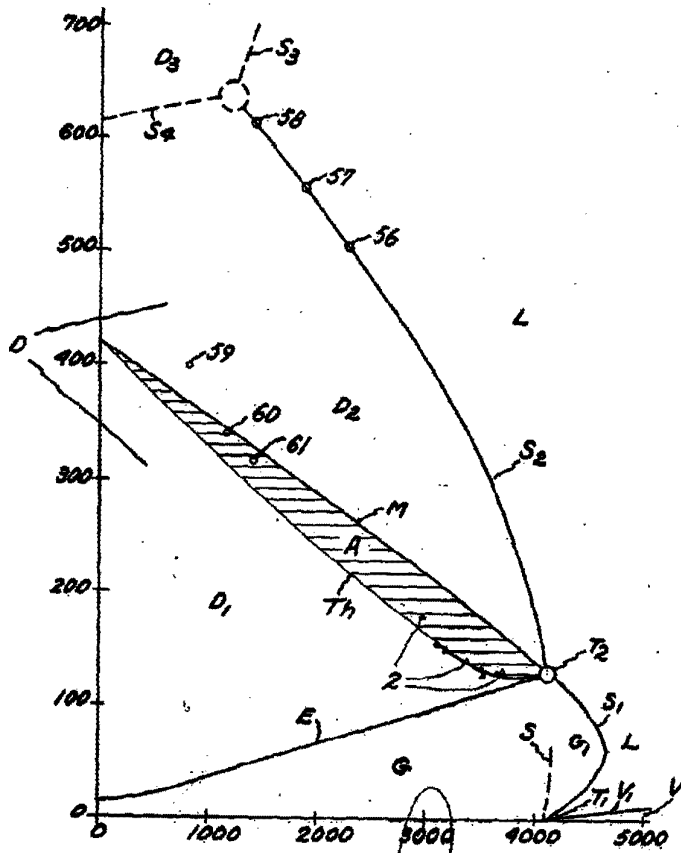
Madrid, 26 ABR 1963

R. J. [Signature]

287464 26 AB



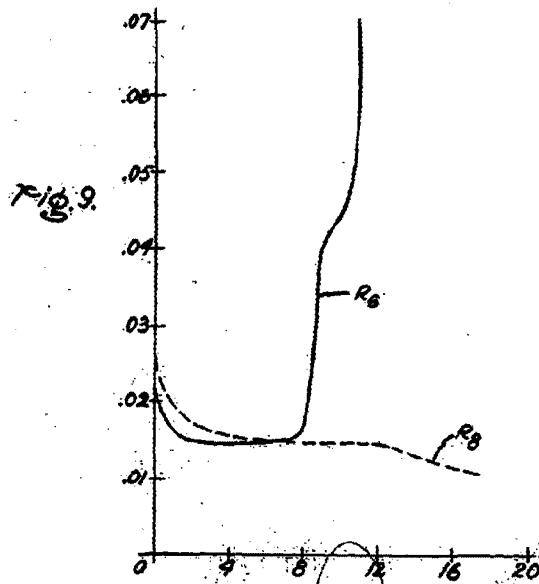
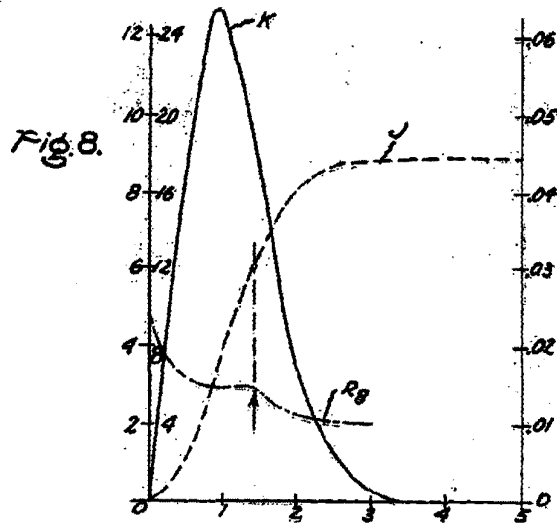
Fig. 7.



Madrid, 26 ABR. 1963  
E. A.

*[Handwritten signature]*

2874 C 4 26 ABR



Madrid, 26 ABR 1963

P. A. [Signature]