

CH/M

333927

20103



## memoria descriptiva

CLASE DE  
REGISTRO

Una PATENTE DE INTRODUCCION, por diez años en España.

NOMBRE Y  
NACIONA-  
LIDAD DEL  
SOLICITANTE

GENERAL ELECTRIC COMPANY

- sociedad EE.UU.

RESIDENCIA  
Y DOMICILIO

New York, N. Y. 10016 (EE.UU.)

159, Madison Avenue

OBJETO

" METODO PARA PRODUCIR SINTETICAMENTE DIAMANTES "



1 La presente patente se relaciona con un método para la conversión de materiales carbonáceos en diamante.

Con anterioridad a la presente patente, se había realizado una considerable cantidad de tentativas para convertir formas más abundantes y menos costosas de carbono a la forma de diamante. Con referencia a estos esfuerzos, se había dirigido una considerable atención hacia las especulaciones referentes al método por el cual se forma el diamante en la naturaleza. Sin embargo, no se había dado hasta ahora una explicación satisfactoria del proceso natural por el cual se forma el diamante, y es poco probable que se llegue a comprender en un futuro cercano el proceso natural de la formación del diamante.

La necesidad de una fuente fácilmente disponible de diamante ha surgido debido a su creciente uso y a la muy reducida cantidad de fuentes de diamantes que se conocen actualmente en el mundo. Las tentativas para preparar diamantes a partir de formas menos costosas de carbono tuvieron con anterioridad por lo general la forma de tentativas consistentes en aplicar calor y presión a carbono amorfo o grafito, para producir una transformación desde una forma alotrópica a otra. También se realizó tentativas para convertir otras formas de carbono en diamante, por transformaciones catalíticas que emplean diversos metales y sales como catalizador de transformación.

En la síntesis de diamantes a partir de materiales carbonáceos, resulta deseable proveer métodos que puedan utilizar presiones inferiores a 75.000 atmósferas, de manera de reducir el desgaste del aparato que se utiliza en la sín-



1 tesis.

Esta finalidad se logra sometiendo un material carbonáceo a una presión elevada y temperatura elevada en presencia de un catalizador que es operativo por encima de ciertos mínimos de presión y de temperatura en la región estable de diamante, para catalizar la reacción formadora de diamante. Se elige la presión y la temperatura de la reacción de modo que esten comprendidas dentro de la gama en la cual es operativo el catalizador particular. El catalizador comprende una aleación preformada de por lo menos dos metales, uno de los cuales es un miembro que consiste de los metales del Grupo VIII de la Tabla Periódica, es decir cromo, tántalo y manganeso. En general, el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo a presiones de aproximadamente 50.000 a 115.000 atmósferas y a temperaturas de aproximadamente 1.200 a 2.600 °C.

15 Se podrá comprender mejor la presente patente a través de la siguiente descripción que se dará con referencia al dibujo que se acompaña, cuya única figura es un diagrama de fase de presión-temperatura para el carbono.

20 Los investigadores teóricos y experimentales, que actúan en el campo de las síntesis de diamante que se intentaron, han afirmado desde largo tiempo atrás que existe una línea termodinámica de equilibrio presión-temperatura entre el carbono que es diamante y el carbono que no es diamante. A esta línea de equilibrio hacen referencia Bridgman, Journal Of Chemical Physics, 15, 92-98 (1947) y los artículos que se citan. Una de las líneas más recientes de equilibrio diamante-grafito es la que se propone en Berman y Simon, Zeit. f. Elek-

20



- 3 -

1 trochemie, 59, 355 (1955). Estos investigadores afirman que se  
producirá la conversión de carbono que no es diamante a carbono  
que es diamante al comprimir carbono a una presión y una tempe-  
ratura que están comprendidas en la región estable de diamante  
del diagrama de fase del carbono. Sin embargo, ninguno de los  
5 investigadores asociados con este campo han sido capaces de lo-  
grar dicha conversión. Se pudo establecer ahora que hay al mis-  
mo tiempo regiones estables de diamante y regiones estables de  
carbono que no es diamante, en el diagrama de fase presión-tem-  
peratura del carbono. Pero, contrariamente a las teorías de los  
10 investigadores anteriores, se pudo comprobar que el simple some-  
timiento de carbono que no es diamante a condiciones tales que  
el carbono que no es diamante se encuentre en la región estable  
de diamante del diagrama de fase, no es suficiente para conver-  
tir a diamante el carbono que no es diamante. Se ha sugerido  
15 también otros casos que se basan en la comprobación de que, en  
ciertas porciones de la región estable de diamante del diagrama  
de fase del carbono y en presencia de ciertos catalizadores ele-  
gidos, se puede lograr fácil y reproduciblemente la conversión  
de material carbonáceo a diamante. Sin embargo, estas otras su-  
20 gestiones están limitadas a catalizadores que son operativos,  
en las regiones estables de diamante, solamente a presiones su-  
periores a por lo menos aproximadamente 75.000 atmósferas. Uti-  
lizando los catalizadores de la presente invención, es posible  
lograr fácil y reproduciblemente la conversión a diamante del  
25 material carbonáceo a presiones tan reducidas como aproxima-  
damente 50.000 atmósferas.

En toda esta descripción se utilizará



1 la expresión "región estable de diamante" para describir las  
condiciones de presión y de temperatura a las cuales se puede  
convertir teóricamente en diamante el material carbonáceo. Esta  
expresión podrá comprenderse mejor haciendo referencia a la fi-  
gura del dibujo que se acompaña, la cual constituye un trazado  
5 de la temperatura en grados centígrados como abscisas en fun-  
ción de la presión en atmósferas como ordenadas. El área sombrea-  
da en el dibujo, que está comprendida entre la línea de puntos  
VV y la línea de puntos WW representa una zona de equilibrio o  
una zona cuyos límites no pueden determinarse con completa exac-  
10 titud entre las condiciones de presión y de temperatura a la  
cual el diamante es la forma estable del carbono y las condicio-  
nes de presión y de temperatura a la cual el grafito es la for-  
ma estable de carbono. Para los fines de la presente invención  
se considerará que el área sombreada representa la zona real  
15 de equilibrio, aunque trabajos experimentales posteriores pue-  
dan indicar que la ubicación y forma de esta zona son un poco  
diferentes de lo que se indica en el dibujo.

La región estable de diamante está repre-  
sentada por aquellas condiciones de presión y de temperatura  
20 en la zona de equilibrio o por encima de la misma, en el dibu-  
jo. La región estable del grafito está representada por aque-  
llas condiciones de presión y de temperatura que están en la  
zona de equilibrio o por debajo de la misma, en el dibujo. Por  
consiguiente, al someter diamante puro a las condiciones de  
25 presión y de temperatura en la región estable de diamante, el  
diamante no se convertirá a grafito. De manera similar, al man-  
tener grafito puro bajo las condiciones de presión y de tempe-



1 ratura en la región estable del grafito, este último no se convertirá a diamante.

La línea XX del dibujo indica la gama inferior de presión (aproximadamente 50.000 atmósferas) y la línea VV indica la gama inferior de temperatura (aproximadamente 1.200 °C), a las cuales el carbono que no es diamante es convertible a diamante mediante el procedimiento de la presente invención. Sin embargo, se comprenderá que los materiales carbonáceos no se convertirán a diamante simplemente por mantenerlos en la región estable de diamante a presiones y temperaturas que son superiores a los mínimos definidos por las líneas XX e VV, en el dibujo. Se puede mantener el grafito y otros materiales carbonáceos a estas presiones y temperaturas durante un período indefinido de tiempo, sin que se produzca conversión alguna. Es solamente al someter los materiales carbonáceos a las condiciones apropiadas de presión y de temperatura, en presencia de catalizadores particulares de acuerdo con la presente invención, que tendrá lugar a conversión a diamante.

Para ilustrar mejor la presente patente se darán más adelante ejemplos detallados de la conversión de grafito a diamante, principalmente debido a que el grafito es el material de partida más conveniente para la síntesis de diamantes. Sin embargo, se comprenderá que también es posible convertir a diamante materiales carbonáceos distintos del grafito. Por consiguiente, el procedimiento de la presente patente es aplicable a carbono amorfo, carbón, coque, carbón de leña, etc. Además, el procedimiento de la presente invención es aplicable a materiales que contienen carbono químicamente ligado.

29 NOV 1951



- 6 -

1 Este tipo de material incluye compuestos orgánicos e inorgánicos que contienen carbono, que son de estructura y composición conocidas, como así también materiales orgánicos de composición específica indeterminada. Los ejemplos ilustrativos de materiales carbonáceos de diversos tipos que son operativos en la presente invención y que contienen carbono químicamente unido, incluyen materiales no relacionados tales como alquitrán de carbón, madera, papel, carburo de litio y naftaleno. Aunque este procedimiento es aplicable para la conversión a diamante de carbono químicamente combinado, no se supone por eso que el carbono químicamente combinado se convierta directamente en diamante. Se cree que el carbono químicamente combinado se descompone primeramente en carbono libre bajo los efectos de la presión y de la temperatura de la reacción, y que luego este carbono libre se convierte en diamante.

15 Las aleaciones preformadas que se utilizan como catalizadores en la presente patente se describen como una aleación de por lo menos dos metales, habiéndose elegido uno de ellos de los metales del Grupo VIII de la Tabla Periódica, es decir cromo, tántalo y manganeso. En lo que sigue, se denominará a veces "metales catalizadores" a este grupo enumerado de metales. En el caso de la presente invención, estos metales catalizadores se encuentran bajo la forma de aleaciones preformadas con por lo menos un otro metal.

25 Bajo la expresión "aleación" preformada" debe entenderse aquí un material formado de más de un metal, en el cual los átomos de cada metal están íntimamente asociados con los átomos de cada otro metal, y los átomos de cada uno



1 de los metales se retienen con los átomos de los otros metales,  
por ligadura metálica. Esta fase sirve para distinguir las alea-  
ciones preformadas que se utilizan en la presente patente con  
respecto a las simples mezclas mecánicas de partículas de dos  
o más metales puros. El tipo de aleación preformada que se en-  
5 encuentra comprendida dentro del alcance de la presente patente,  
puede variar dentro de límites extremadamente amplios. Por e-  
jemplo, las aleaciones preformadas que están comprendidas den-  
tro del verdadero alcance de la presente patente incluyen las  
aleaciones de un metal catalizador y un metal que no es catali-  
10 zador, las aleaciones de un metal catalizador y dos o más meta-  
les que no son catalizadores, o aleaciones de dos o más metales  
catalizadores y dos o más metales no catalizadores. Aunque no  
se alcanza a explicar todavía plenamente la razón exacta de la  
superioridad de las aleaciones preformadas con respecto a los  
15 metales catalizadores puros, se cree que esta superioridad se  
debe, por lo menos en parte, al hecho de que muchas de las alea-  
ciones que contienen dos o más metales, uno de los cuales es  
un metal catalizador, poseen puntos de fusión que son más bajos  
que los puntos de fusión de los metales catalizadores puros o  
20 las mezclas de metales que contienen por lo menos un metal ca-  
talizador. Se cree también que la transformación a diamante del  
material carbonáceo se ve facilitada por la fusión de la alea-  
ción preformada a condiciones más bajas de presión y temperatu-  
ra que en el caso del metal catalizador puro. Esto permite a  
25 su vez la conversión a diamante del carbono que no es diamante,  
bajo condiciones menos severas de presión y de temperatura de  
lo que es posible al utilizar un metal catalizador puro o una

29 NOV 1966



- 8 -

1 mezcla de metales que contiene un metal catalizador puro. Esta  
creencia se ve reforzada, además, por el hecho de que se puede  
utilizar condiciones más bajas de presión y de temperatura en  
la conversión de material carbonáceo a diamante, cuando la alea-  
5 ción preformada tiene un punto más bajo de fusión a la presión  
atmosférica que el punto de fusión del correspondiente metal ca-  
talizador que constituye un componente de la aleación.

Otra razón para la superioridad de las  
aleaciones preformadas con respecto a los metales catalizadores  
puros, se cree que es debida a un efecto de nucleación provisto  
10 por las aleaciones, que permite que se formen los diamantes a  
condiciones más bajas de presión con la aleación preformada  
que con el catalizador de metal puro, y al mismo tiempo da por  
resultado mayores conversiones de material carbonáceo a diamante,  
especialmente a las presiones y temperaturas próximas al  
15 umbral de la región estable de diamante.

La composición de las aleaciones de la  
presente patente queda limitada solamente por el hecho de que  
deben estar presentes dos metales, uno de los cuales es un me-  
tal catalizador. En general, cada uno de los componentes de la  
20 aleación preformada está presente en una cantidad igual a 2 %  
o más, y de preferencia 10 % o más, por peso, basado en el pe-  
so total de la aleación preformada.

De acuerdo con las observaciones prece-  
25 dentes, puede verse que las aleaciones preformadas de la pre-  
sente patente incluyen aleaciones tales como níquel-cromo, hie-  
rro-manganeso, hierro-níquel, hierro-cobalto, hierro-níquel-co-  
balto, aluminio-níquel-cobalto, hierro-iridio, hierro-paladio,



1 hierro-platino, hierro-rubidio, hierro-rodio, hierro-rutenio,  
hierro-antimonio, hierro-estaño, hierro-titánio, hierro-vanadio,  
hierro-tungsteno, hierro-cinc, iridio-platino, magnesio-mangane-  
so, níquel-magnesio, manganeso-paladio, manganeso-platino, mo-  
libdeno-níquel, níquel-paladio, níquel-platino, níquel-tántalo,  
5 níquel-estaño, níquel-titánio, níquel-tungsteno, níquel-cinc,  
platino-rodio, plata-níquel, plata-paladio, plata-platino, alu-  
minio-cobalto, aluminio-cromo, aluminio-hierro, aluminio-manga-  
neso, oro-hierro, oro-níquel, oro-paladio, oro-platino, bismuto-  
hierro, cobalto-cobre, cobalto hierro, cobalto-níquel, cobalto-  
10 platino, cobalto-tungsteno, cromo-hierro, cromo-molibdeno, cro-  
mo-paladio, cromo-platino, cromo-tungsteno, cobre-hierro, cobre-  
manganeso, cobre-níquel, cobre-paladio, plata-cobre-paladio,  
aluminio-cobre-níquel, aluminio-hierro-níquel, aluminio-magnesio-  
manganeso, berilio-cobre-níquel, cromo-hierro-níquel, cobre-man-  
15 ganeso-estaño, cobre-níquel-estaño, cobre-níquel-cinc, hierro-  
molibdeno-níquel, hierro-níquel-titánio, magnesio-manganeso-cinc,  
hierro-níquel-tungsteno, etc. Entre las aleaciones específicas  
que han resultado especialmente útiles en la práctica de la pre-  
sente invención, se puede mencionar, por ejemplo, 80 % de ní-  
20 quel - 20 % de cromo, 95 % de níquel - 5 % de cromo, 40 % de ní-  
quel - 60 % de manganeso, 50 % de hierro - 50 % de manganeso,  
70 % de hierro - 30 % de níquel, 40 % de níquel - 60 % de cobre,  
50 % de níquel - 50 % de cobre, 66 % de hierro - 30 % de níquel-  
25 4 % de cromo, etc.

Los catalizadores de aleación preforma-  
da de la presente patente han sido descriptos como operativos  
por encima de ciertos mínimos de presión y de temperatura en la



1 región estable de diamante, para catalizar la reacción formadora de diamante. Por lo general, los mínimos de presión y de temperatura son 50.000 atmósferas y 1.200°C, respectivamente. Esto no significa que la totalidad de los catalizadores de aleación preformada sean operativos a la totalidad de las presiones y

5 temperaturas en la región estable de diamante por encima de 50.000 atmósferas y 1.200°C, como mínimo. Para que se pueda comprender con más claridad la operabilidad de los catalizadores dentro de la región estable de diamante, se hará nuevamente referencia a la figura del dibujo que se acompaña. Las líneas curvas que están indicadas AA y BB, en el dibujo, indican para

10 dos catalizadores particulares de aleación preformada, los mínimos aproximados de presión y de temperatura y el área general de la región estable de diamante en la cual se ha comprobado que resultan eficaces estos catalizadores para la conversión de

15 material carbonáceo a diamante. Tal como se indica mediante las curvas AA y BB, no parece haber un límite máximo de la presión a la cual resulta operativo un determinado catalizador en la presente invención. Sin embargo, las curvas indican, en grado

20 variable, limitaciones de temperatura máxima, dentro de las cuales puede tener lugar la reacción formadora de diamante. Aunque, como cuestión práctica, los factores económicos impondrían el uso de temperaturas y presiones no demasiado por encima de los

25 mínimos indicados, resulta evidente, de acuerdo con la figura, que existe una amplia gama de presión y de temperatura dentro de la cual se puede llevar a la práctica en la forma más conveniente el procedimiento de la presente invención.

La curva AA define el mínimo aproximado



1 de presión y de temperatura, indicando también el área general  
en la cual una aleación preformada, de 66 % de hierro, 30 % de  
níquel y 4 % de cromo, cataliza la conversión de grafito a dia-  
mante. La curva BB define, en una manera similar, estos mini-  
5 nos de presión y de temperatura y un área general para una alea-  
ción de 80 % de níquel y 20 % de cromo.

Por lo tanto, las curvas AA y BB indican  
que existe una cierta presión y temperatura mínimas por debajo  
de las cuales cada catalizador particular resulta inoperativo  
en el procedimiento de la presente invención. Por ejemplo, la  
10 presión mínima a la cual resulta operativo un catalizador de  
66 % de hierro, 30 % de níquel y 4 % de cromo, resulta ser a-  
proximadamente 55.000 atmósferas. Para una aleación de 80 % de  
níquel y 20 % de cromo, la presión mínima resulta ser aproxima-  
damente 63.000 atmósferas.

15 Las curvas AA y BB, de la fig. 1, son  
típicas de las correspondientes curvas para muchos otros cata-  
lizadores de aleaciones preformadas que se pueden utilizar, aun-  
que, según se podrá comprender fácilmente, las gamas operativas  
serán diferentes para cada catalizador particular. La siguien-  
20 te tabla enumera una cierta cantidad de catalizadores de la pre-  
sente patente e ilustra la gama aproximada de presiones y la  
gama aproximada de temperaturas a las cuales se comprobó que  
resulta eficaz cada uno de estos catalizadores para la conver-  
sión de grafito a diamante.  
25



	Gama Aprox. de Presiones, <u>Atmósferas</u>	Gama Aprox. de tempera- turas, °C
<u>Catalizador</u>		
80 % Ni-20 % Cr	63.000-100.000	1.400-2.200
95 % Ni- 5 % Cr	65.000-90.000	1.500-1.600
40 % Ni-60 % Mn	70.000-100.000	1.300-1.600
70 % Fe-30 % Ni	63.000-90.000	1.300-1.700
50 % Cu-50 % Mn	75.000-92.000	1.200-1.700

En la forma preferida de realización de la presente patente, se lleva a cabo la reacción a una presión de aproximadamente 50.000 a 110.000 atmósferas o más y temperaturas de aproximadamente 1.200 a 2.600 °C o más, eligiéndose dichas presiones y temperaturas de modo que estén comprendidas dentro de la gama en la cual resulta operativo el catalizador particular que se utiliza. Una gama especialmente útil de presiones se extiende desde aproximadamente 70.000 a 100.000 atmósferas, con una temperatura de aproximadamente 1.400 a 1.800 °C, eligiéndose también en este caso la presión y la temperatura, a la cual se lleva a cabo la reacción, de acuerdo con el catalizador particular que se utiliza.

Aunque no se alcanza a comprender todavía plenamente el mecanismo exacto del procedimiento de la presente patente, se cree que, para todos los catalizadores de aleación preformada de la presente invención, uno de los requisitos del procedimiento es que la presión y la temperatura de la reacción deben elegirse de manera que el catalizador de aleación preformada se encuentre en el estado líquido. Por consiguiente, con todos los catalizadores de aleación preformada de la pre-



1 sente patente, todas las conversiones de material carbonáceo a  
 diamante han tenido lugar mientras el catalizador estaba en es-  
 tado líquido. Se cree además que las condiciones más eficaces  
 para la conversión de material carbonáceo a diamante se presen-  
 tan por encima del punto de fusión del catalizador de aleación  
 5 preformada particular que se utiliza, preferentemente 50 a 300  
 °C aproximadamente por encima del punto de fusión. Por ejemplo,  
 cuando se emplea como catalizador una aleación de 80 % de ní-  
 quel y 20 % de cromo, y con una presión de aproximadamente  
 95.000 atmósferas, la aleación parece fundirse a una temperatu-  
 10 ra levemente inferior a 1.350 °C en presencia de grafito. Por  
 consiguiente, con esta aleación particular como catalizador, se  
 prefiere llevar a cabo la reacción a una temperatura de aproxi-  
 madamente 1.400 a 1.650 °C.

15 En la siguiente tabla se indican los pun-  
 tos aproximados de fusión de una cantidad ilustrativas de cata-  
 lizadores de la presente patente a una presión de aproximadamen-  
 te 95.000 atmósferas con el catalizador en contacto con grafi-  
 to. Los puntos de fusión de estos catalizadores de aleación pre-  
 formada varían en cierta medida de acuerdo con la presión, au-  
 20 mentando a medida que aumenta la presión. Sin embargo, el cam-  
 bio del punto de fusión alcanza por lo general a solamente 0,5  
 a 2 °C por cada 1.000 atmósferas.

	<u>Catalizador</u>	<u>Punto Apróx. de Fusión, °C</u>
25	80 % Ni-20 % Cr	1.350
	95 % Ni- 5 % Cr	1.400
	70 % Fe-30 % Ni	1.250



1	40 % Ni-60 % Mn	1.200
	50 % Ni-50 % Cu	1.250
	50 % Cu-50 % Mn	1.100

5 Se ha comprobado que es posible variar dentro de límites extremadamente amplios las proporciones del catalizador de aleación preformada y del material carbonáceo que se emplean para poner en práctica la presente patente; por ejemplo, dichas proporciones pueden variar desde 0,1 hasta 10 partes por volumen de catalizador por cada parte de material carbonáceo; sin embargo, se prefiere disponer de aproximadamente 10 te 0,5 a 2 partes por volumen de catalizador por cada parte de material carbonáceo.

15 Al llevar a la práctica el procedimiento de la presente patente, se ponen en contacto el catalizador de aleación preformada y el material carbonáceo, para calentarlos entonces hasta la temperatura deseada, someterlos a la presión necesaria y mantenerlos bajo estas condiciones de reacción hasta que esta última se ha completado. El tiempo necesario para la reacción es extremadamente breve y, prácticamente en todos los casos, la conversión queda terminada en un tiempo aproximado desde 20 de 1 a 2 seg hasta unos pocos minutos. En general, se deja transcurrir un tiempo de aproximadamente 2 a 4 min, a la presión y a la temperatura de conversión, de manera de asegurar que la conversión ha sido completa. No se comprobaron desventajas en el producto al exponer los reactivos a alta presión y alta temperatura durante períodos extensos de tiempo.

25 Al llevar a la práctica el procedimiento de la presente patente, resultará satisfactorio cualquier aparato

29 NOV



- 15 -

1 que sea capaz de producir las presiones necesarias a las tempe-  
raturas exigidas, puesto que la presente invención no depende  
evidentemente de ningún tipo particular de aparato.

Independientemente de la disposición par-  
ticular de la carga en el recipiente de reacción, se comprobó  
5 que la conversión de los materiales carbonáceos a diamante de-  
pende solamente de la presión y de la temperatura reinantes en  
el recipiente de reacción, y que no depende de la modificación  
particular que se emplea. Sin embargo, se comprobó que la con-  
versión de la presente patente resulta considerablemente más e-  
10 ficaz cuando el suministro total del catalizador de aleación pre-  
formada y material carbonáceo está presente en el recipiente de  
reacción en solamente uno o dos cuerpos. Esto se diferencia del  
empleo de una mezcla de polvos de catalizador de aleación y de  
material carbonáceo en el recipiente de reacción.

15 Los siguientes ejemplos permiten ilus-  
trar la manera de llevar a la práctica la presente patente. El  
grafito que se utilizó en estos ejemplos era ya sea de calidad  
espectroscópica o de calidad de reactor. En todos los ejemplos  
era uniforme la presión reinante en el recipiente de reacción.  
20 La temperatura a que se hace referencia en los ejemplos es la  
temperatura más caliente en la interfase del catalizador de alea-  
ción preformada y del material carbonáceo. Se comprenderá que  
la temperatura puede variar hasta varios centenares de grados  
centígrados entre puntos espaciados en el recipiente de reacción  
25 y, en efecto, la conversión parece verse facilitada por este  
gradiente, de temperatura.

En todos los ejemplos, se trató los con-



1 tenidos del recipiente de reacción con ácido nítrico rojo fumante, que tenía por efecto disolver la totalidad de los materiales del producto, con excepción del diamante. Se examinó el diamante, formado en estos ejemplos, mediante por lo menos uno de los siguientes métodos para asegurarse que el producto, así formado, era realmente diamante, cristalografía con rayos X, índice de refracción, densidad, análisis químico, análisis infrarrojo y ensayos de dureza.

5  
10 En todos los ejemplos los diamantes se formaron en la interfase (o en las interfaces) entre el catalizador de aleación preformada y el material carbonáceo.

#### EJEMPLO I

15 Este ejemplo ilustra el uso de una aleación preformada de 80 % de níquel y 20 % de cromo en la conversión de grafito a diamante. En este ejemplo, el recipiente de reacción tenía un diámetro interno de 4,57 mm. El tercio central de la perforación del cilindro de pirofilita que formaba el recipiente se llenó con una barra cilíndrica de la aleación preformada. Se llenó con barras cilíndricas de grafito espectroscópico el resto del volumen definido por la pared interna del cilindro de pirofilita. Se formaron diamantes en las interfaces entre la aleación y el grafito, al someter este conjunto a una presión de aproximadamente 63.000 atmósferas y a una temperatura de aproximadamente 1.500 °C, durante 3min. También se formaron diamantes en las interfaces al someter conjuntos similares a las siguientes condiciones:

20  
25



1	Presión Aprox., <u>Atmósferas</u>	Temperatura <u>Aprox., °C</u>	Tiempo <u>min</u>
	63.000	1.400	3
	70.000	1.400	3
	70.000	1.600	3
5	85.000	1.400	3
	100.000	1.400	3
	100.000	2.100	1/3

Los diamantes, formados de acuerdo con lo descrito más arriba a una presión de 70.000 atmósferas y una temperatura de 1.400 °C, fueron medidos en luz blanca y se comprobó que tenían un índice de refracción comprendido en la gama de 2,40 a 2,50. El índice de refracción de trozos de diamante natural, examinados simultáneamente, también estaba comprendido en la gama de 2,40 a 2,50. Se obtuvieron diagramas de refracción por rayos X, con diamantes preparados en esta operación, tomando una fotografía Debye-Scherrer en una cámara cilíndrica de un radio de 5 cm con radiación  $\text{CuK}_\alpha$ . Este diagrama de difracción demostró sin lugar a dudas que se había formado diamantes. Los espaciados interplanares ( $d$  en unidades Angstrom), medidos en base a estas fotografías, se comparan en la siguiente tabla con los valores teóricos correspondientes a diamantes:

	Espaciados Interplanares ( $d$ en Unidades Angstrom)	
25	<u>Plano</u>	<u>Medido</u> <u>Diamante Natural</u>
	(111)	2,05      2,05
	(220)	1,26      1,262
	(311)	1,07      1,076



1

(400)	0,890	0,8920
(330)	0,818	0,8185

5

EJEMPLO II.- Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, con la excepción de que se utilizó como catalizadores otras aleaciones níquel-cromo preformadas. La siguiente tabla indica el porciento por peso del níquel en las aleaciones, la presión, la temperatura y el tiempo de las reacciones en el cual se formaron los diamantes:

10

Níquel	Presión Aprox.	Temperatura Aprox.	Tiempo
<u>%</u>	<u>Atmósferas</u>	<u>°C</u>	<u>min</u>
70	87.000	1.600	3
70	100.000	1.500	3
95	65.000	1.600	3
95	90.000	1.500	3
98	70.000	1.550	3

15

EJEMPLO III

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo I, con la excepción de que se utilizó catalizadores de aleaciones níquel-manganeso preformadas, se formaron diamantes bajo las condiciones que se indican en la siguiente tabla:

20

Níquel	Presión Aprox.	Temperatura Aprox.	Tiempo
<u>%</u>	<u>Atmósferas</u>	<u>°C</u>	<u>min.</u>
40	70.000	1.600	10
40	80.000	1.500	3
40	90.000	1,300	17
40	100.000	1.400	7
50	87.000	1.300	13
50	91.000	1.500	14

25

29



- 19 -

1	70	87.000	1.400	3
	70	87.000	1.800	3
	96	65.000	1.400	9
	96	85.000	1.600	3

5

EJEMPLO IV

10 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo I, se convirtió grafito en diamante utilizando una aleación preformada de partes iguales, por peso, de hierro y manganeso en vez de la aleación del Ejemplo I. Se llevó a cabo esta reacción a una presión de aproximadamente 75.000 atmósferas y una temperatura de aproximadamente 1.700 °C.

EJEMPLO V

15 Este ejemplo ilustra el uso de diversas aleaciones de níquel y de hierro como catalizadores, en la conversión de grafito a diamante. El procedimiento utilizado fué el del Ejemplo I. La siguiente tabla indica el porcentaje por peso de níquel en la aleación níquel-hierro, la presión de la reacción, la temperatura de la reacción, y el tiempo de reacción durante el cual se mantuvo la mezcla bajo las condiciones de reacción:

20

	Níquel	Presión Aprox.	Temperatura Aprox.	Tiempo
	%	Atmósferas	°C	min.
	8	81.000	1.550	15
	8	93.000	1.850	3
25	16	81.000	1.600	15
	16	93.000	1.500	13
	25	81.000	1.400	20

29



- 20 -

1	30	63.000	1.300	3
	30	90.000	1.450	3
	30	90.000	1.700	3
	33	75.000	1.300	11
	33	90.000	1.400	6
5	33	90.000	1.700	5
	35	71.000	1.500	8
	35	93.000	1.750	5
	67	81.000	1.600	10
	90	75.000	1.400	6
10	90	85.000	1.500	3

#### EJEMPLO VI

Este ejemplo ilustra el uso de una aleación preformada de un metal catalizador y un metal no catalizador, en la conversión de grafito a diamante. En cada una de las operaciones de este ejemplo, se llenó el centro de un cilindro de pirofilita, provisto de una perforación cilíndrica, con una barra cilíndrica de carbón espectroscópico, mientras que en cada extremo de la barra de grafito se utilizó una aleación de níquel-cobre preformada en forma de barras cilíndricas. Se cerró entonces herméticamente este conjunto ya sea con discos terminales de tántalo o de níquel, y se le sometió a diversas presiones y temperaturas. En todos los casos, se formaron diamantes en la interfase entre el grafito y la aleación. La siguiente tabla indica el porcentaje por peso de níquel en la aleación, la presión y la temperatura utilizadas, y el tiempo de cada operación:



	Níquel	Presión Aprox.	Temperatura Aprox.	Tiempo,
	<u>%</u>	<u>Atmósferas</u>	<u>°C</u>	<u>min.</u>
1	15	86.000	1.600	14
	20	86.000	1.600	13
	30	86.000	1.600	8
5	30	100.000	2.000	3
	33	86.000	1.600	9
	40	86.000	2.000	8
	40	98.000	2.050	4
	50	86.000	1.300	14
10	50	96.000	2.000	3
	57	86.000	1.500	9

EJEMPLO VII

Se repitió el procedimiento del Ejemplo VI con las diversas aleaciones cobre-manganeso preformadas, para convertir grafito a diamante. Los resultados se indican en la siguiente tabla:

	Cobre	Presión Aprox.	Temperatura Aprox.	Tiempo,
	<u>%</u>	<u>Atmósferas</u>	<u>°C</u>	<u>min.</u>
20	50	75.000	1.300	12
	50	87.500	1.200	13
	50	92.000	1.200	14
	50	92.000	1.700	8
	65	83.000	1.300	11
	65	91.000	1.300	7
25	83,3	92.000	1.350	3

EJEMPLO VIII

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo I,



1 se convirtió grafito a diamante utilizando una cantidad de diferentes catalizadores preformados de aleación binaria. La siguiente tabla indica la composición, en porcentaje por peso, de cada aleación, así como la presión, la temperatura y el tiempo utilizados:

5	Composición de la aleación	Presión Aprox. Atmosferas	Temperatura Aprox. °C	Tiempo, min.
	95 Ni - 5 Ti	65.000	1.450	5
	"	70.000	1.550	3
	"	90.000	1.500	3
10	95 Ni - 5 Zr	80.000	1.750	2,5
	90 Ni - 10 Mo	70.000	1.400	6
	70 Ni - 30 Mo	87.000	1.600	3
	50 Ni - 50 Ge	77.500	1.600	6
	70 Ni - 30 Co	87.000	1.600	3
15	"	100.000	1.300	3
	50 Ge - 50 Mn	84.000	1.600	8
	"	91.000	1.300	11
	33 Ge - 67 Mn	92.000	1.950	12
	90 Co - 10 Cr	80.000	1.700	3
20	50 Sn - 50 Mn	91.000	1.350	12
	50 Ag - 50 Mn	92.000	1.650	8
	50 Cr - 50 Ge	86.000	1.600	7
	50 Fe - 50 Ge	86.000	1.400	17
	"	86.000	1.800	7

EJEMPLO IX

25 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo I, se utilizó como catalizadores, para convertir grafito a



1 diamante, aleaciones preformadas de más de dos metales. La si-  
 guiente tabla indica la composición, en por ciento por peso, de  
 la aleación, así como la presión, temperatura y tiempo utiliza-  
 dos:

5	Composición de la Aleación	Presión Aprox. Atmósferas	Temperatura Aprox. °C	Tiempo, min.
	54 Fe-28 Ni-18 Co	90.000	1.500	11
	"	97.000	1.400	3
	"	100.000	1.700	13
10	66 Fe-30 Ni-4 Cr	55.000	1.300	9
	"	65.000	1.350	6
	"	80.000	1.600	3
	74 Fe-18 Ni- 8 Cr	90.000	1.600	6
	90 Ni-5 Cr -5 Mn	65.000	1.450	3

15 Puesto que los diamantes, preparados  
 por el método de la presente invención, no pueden distinguirse  
 de los diamantes naturales, tienen evidentemente la misma uti-  
 lidad que estos últimos, por ejemplo como gemas para el uso en  
 joyería y otros artículos ornamentales, así como usos industria-  
 20 les como ser el elemento de corte en un cortavidrios, el ingre-  
 diente abrasivo en formulaciones para piedras abrasivas, etc.

N O T A

=====

25 La presente patente de introducción com-  
 prende las siguientes reivindicaciones:

1.- Método para producir sintéticamente  
 diamantes por calentamiento de un material carbonoso a temperatu-

29



- 24 -

1 ras y presión elevadas, caracterizado por comprender la conver-  
sión del material carbonoso en diamante a una presión de por lo  
menos alrededor de 50.000 atmósferas en presencia de una alea-  
ción de un metal que es un catalizador para la antes mencionada  
5 reacción de conversión, estando seleccionado dicho metal de la  
clase consistente en hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodío,  
paladio, osmio, iridio, platino, cromo, tantalio y manganeso.

10 2.- Método según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque el material carbonoso es carbono que no es  
diamante.

3.- Método según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque el material carbonoso es grafito.

15 4.- Método según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque el catalizador es una aleación pre-formada  
de níquel y cromo.

5.- Método según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque el catalizador es una aleación pre-formada  
de níquel y manganeso.

20 6.- Método según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque el catalizador es una aleación pre-formada  
de hierro y manganeso.

7.- Método según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque el catalizador es una aleación pre-formada  
de hierro y níquel.

25 8.- Método según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque el catalizador es una aleación preformada de  
níquel y cobre.

9.- Método según la reivindicación 1, ca-



1 racterizado porque uno de los metales en dicha aleación es níquel.

5 10.- Método según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por comprender las operaciones de (1) definir una zona de reacción, (2) situar en dicha zona de reacción una mezcla de carbono que no es diamante y un catalizador comprendiendo una aleación preformada de por lo menos dos metales, siendo uno de dichos metales un miembro seleccionado de la clase consistente en hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, 10 paladio, osmio, iridio, platino, cromo, tantalio y manganeso, (3), someter dicha mezcla a una presión elevada de por lo menos alrededor de 50.000 atmósferas y a una temperatura elevada de por lo menos alrededor de 1200° en la región estable de diamante para catalizar la reacción formadora de diamante, seleccionándose 15 se dicha presión y temperatura para estar en el alcance, en que es operativo dicho catalizador, (4) mantener dicha presión y temperatura hasta que dicho carbono que no es diamante, sea convertido a diamante, (5) sacando dicha mezcla de dicha zona de reacción y (6) recuperando los diamantes formados de dicha mezcla.

20 11.- Método según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por comprender las operaciones de (1) definir una zona de reacción sustancialmente cilíndrica, (2) colocando en dicha zona de reacción cuerpos alternantes de material carbonoso y un catalizador activo por encima de ciertos mínimos 25 de presión y temperatura en la región estable de diamante, para catalizar la reacción formadora de diamante, siendo dichas presión y temperatura respectivamente, por lo menos alrededor de 50.000 atmósferas y por lo menos alrededor de 1.200°C, compren-

29



- 26 -

1 diendo dicho catalizador una aleación pre-formada de por lo me-  
nos dos metales, siendo uno de dichos metales un miembro selec-  
cionado de la clase consistente en hierro, cobalto, níquel, ru-  
tenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino, cromo, tantalio  
y manganeso, (3) someter dichos cuerpos alternantes a una pre-  
5 sión y temperatura, en el alcance, en que dicho catalizador es  
operativo, hasta que dicho material carbonoso sea convertido  
en diamante, (4) sacar de dicha zona de reacción la composición  
presente en la misma y (5) recuperar los diamantes formados.

10 12.- Método según las reivindicacio-  
nes precedentes, caracterizado por comprender las operaciones  
de (1) confinar en un recipiente inerte una mezcla de material  
carbonoso y un catalizador operativo a una presión de por lo  
menos alrededor de 50.000 atmósferas y a una temperatura de  
por lo menos 1.200°C en la región estable de diamante, para ca-  
15 talizar la reacción formadora de diamante, comprendiendo dicho  
catalizador una aleación preformada de por lo menos dos meta-  
les, siendo uno de dichos metales un miembro seleccionado de  
la clase consistente en hierro, cobalto, níquel, rutenio, ro-  
dio, paladio, osmio, iridio, platino, cromo, tantalio y manga-  
20 neso, (2) someter dicha mezcla a una presión de por lo menos  
50.000 atmósferas y a una temperatura de por lo menos 1.200°C,  
estando seleccionada dicha presión para estar en el alcance,  
en que es operativo el catalizador, (3) sacar dicha mezcla de  
dicho recipiente inerte después de haber sido convertido dicho  
25 material carbonoso en diamante, y (4) recuperar los diamantes  
formados de dicha mezcla.

13.- Método para producir sintetica-  
mente diamantes.



1

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva.

5

Consta dicha memoria de veintisiete hojas foliadas y escritas a máquina por una sólo de sus caras.

Madrid, a 29 de Noviembre de 1.965

CARLOS ROEB

10

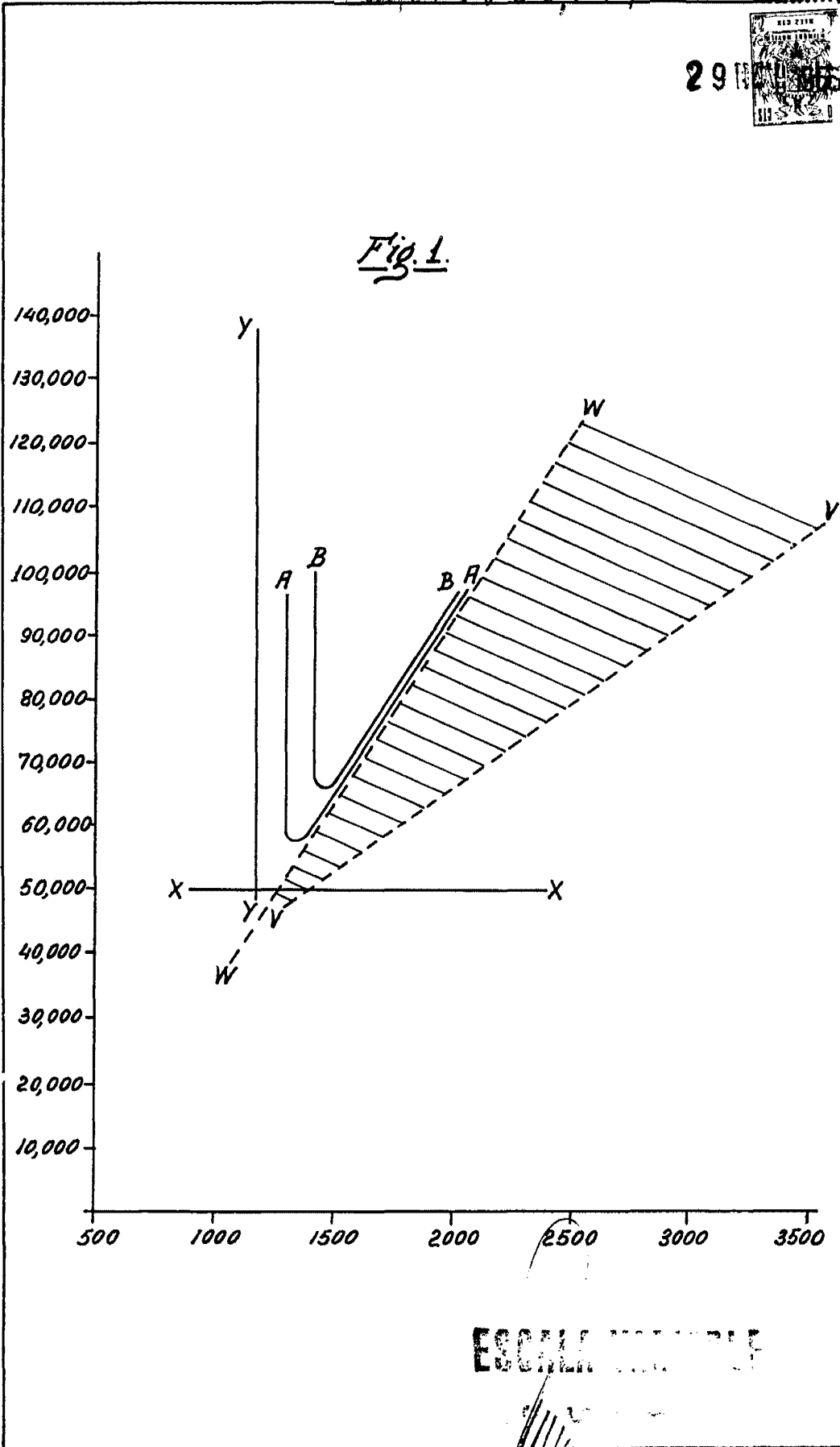
15

20

25



Fig. 1.



ESCALA VARIABLE