



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	12 Ri
21	445.707	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	2-3-1976	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
- 5 OCT. 1977		
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	48 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C01B	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE MATERIAL CONSTITUIDO POR DIA MANTE.		
71 SOLICITANTE (ES)		
GENERAL ELECTRIC COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
1 River Road, SCHENECTADY, New York 12305, ESTADOS UNIDOS.-		
72 INVENTOR (ES)		
HERBERT MAXWELL STRONG, ROY ELMER TUFT, ROBERT HENRY WENTORF, Jr. WILLIAM ACHILLO ROCCO. Todos de nacionalidad estadounidense.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

El invento se refiere a un procedimiento mejorado para obtener la formación de diamantes partiendo de cristales iniciadores de formación de diamantes en un aparato destinado a esta finalidad.

5     Antecedentes del Invento

La síntesis de los cristales de diamante mediante procedimientos de alta presión y alta temperatura, es bien conocida. Se describen y se reivindican unos métodos preferidos de fabricación de diamantes en las patentes de los Estados Unidos, a nombre de Hall y socios, número 2.947.610 y a nombre de Strong, número 2.947.609. En la patente de los Estados Unidos, número 2.941.248 a nombre de Hall, se describe y se reivindica un aparato para llevar a la práctica estos procedimientos.

La formación de diamante en los procedimientos mencionados más arriba se produce mediante la difusión de carbono a través de una fina película metálica de cualesquiera de los materiales de una serie de materiales catalizadores-solventes específicos. Aunque estos procedimientos se utilicen con mucho éxito para la producción comercial de diamantes industriales, el tamaño final del cristal del diamante así obtenido está limitado por el hecho de que el flujo de carbono a través de la película de catalizador se establece por medio de la diferencia de solubilidad entre el grafito (material inicial típico) y el diamante que se forma. Esta diferencia de solubilidad es generalmente susceptible de disminuir notablemente al cabo de un periodo de tiempo largo debido a una reducción de la presión que reina en el sistema y/o de los efectos de envenenamiento del grafito transformado.

Por otra parte, en el método de preparación de diamante a partir de un cristal iniciador de formación de diamante de acuerdo con la patente de los Estados Unidos, número 3.297.407 a

nombre de Wentorf, Jr., se utiliza una diferencia de temperatura entre el cristal iniciador de formación de diamante y la fuente de carbono, para establecer un gradiente de concentración en el carbono que se deposita en el cristal iniciador. En el método de gradiente de temperatura de Wentorf, Jr., se utilizan igualmente los catalizadores-solventes descritos en las patentes mencionadas más arriba a nombre de Hall y socios y a nombre de Strong. El crecimiento del diamante sobre el material constituido por el cristal iniciador de formación de diamante se efectúa gracias a la diferencia de solubilidad del diamante en el metal catalizador-solvente fundido en el elemento nutritivo (fuente de carbono) y en el cristal iniciador de formación de diamante, entre los emplazamientos donde existe un gradiente de temperatura. Lo que es más importante, este tipo general de configuración de recipiente de reacción, constituye un sistema de presión estable de modo que la presión puede mantenerse más fácilmente en la región estable de formación del diamante.

Ajustando muy cuidadosamente la presión y la temperatura y utilizando gradientes de temperatura relativamente pequeños con tiempos de crecimiento prolongados (con relación al tiempo de crecimiento utilizado en el método de película fina), el método enseñado en la patente a nombre de Wentorf, Jr. permite obtener diámetros de mayor tamaño que el método de película fina.

Sin embargo, hasta ahora, los intentos realizados para producir la formación de diamantes de calidad muy elevada y de manera segura, han dado lugar a un cierto número de dificultades, las cuales, aunque aparentemente se excluyen mutuamente, se producen simultáneamente. Las dificultades principales son (i) una fuerte tendencia a formarse una nucleación espontánea; (ii) la tendencia que tiene el material constituido por el cristal iniciador de

formación de diamante a disolverse de modo demasiado rápido; e (iii) la falta de posibilidad de controlar y producir una coloración y unas configuraciones de colores de las gemas de calidad en los diamantes producidos.

5                    La nucleación espontánea de los cristales de diamante cerca del material de cristal iniciador de formación de diamante (que se produce cuando se aumenta el gradiente de temperatura por encima del valor "seguro") es perjudicial porque, si el periodo de crecimiento se alarga para producir, a partir del material constituido por un cristal iniciador de formación de diamante, diamantes de un tamaño superior aproximadamente a 1/20 quilate, la formación del núcleo compite con el crecimiento obtenido a partir del material constituido por el cristal iniciador de formación de diamante, dando lugar a continuación a colisiones entre cristales múltiples que dan lugar a roturas en éstos.

10                    La disolución parcial o completa del material constituido por el cristal iniciador de formación del diamante en el metal catalizador-solvente fundido es perjudicial si se produce en el momento inadecuado, porque la disolución del cristal iniciador produce la formación no coordinada de diamantes en emplazamientos separados, y estas formaciones, al encontrarse, dan lugar a la formación de productos confusos y llenos de grietas.

15                    La falta de capacidad de efectuar un control reproducible sobre el procedimiento de formación de diamante es perjudicial porque no es posible utilizar materiales de dopado, materiales de absorción de gases, compensadores, etc ., para producir diamantes con tonalidades de color únicas, exentos de grietas, y dotados de propiedades físicas óptimas.

20                    La preparación de diamantes de gran tamaño mediante el ensanchamiento progresivo de un diamante pequeño, ha sido pro-

30

puesta en el pasado. De acuerdo con este procedimiento, se sitúa un pequeño diamante en una masa de una mezcla de grafito-catalizador (método de película fina) y el diamante que se forma se deposita en este pequeño diamante en el grado posible. Este cristal ensanchado se introduce a continuación de nuevo en el aparato para que se ensanche nuevamente si se desea. Este crecimiento secuencial a manera de "piel de cebolla" presenta el inconveniente de que se introducen siempre oclusiones de impurezas en la superficie de separación entre el diamante formado anteriormente y la nueva capa. Incluso si se utilizan capas de diferentes colores de diamante, se forma entre las capas sucesivas una línea de demarcación o frontera neta.

Sería preferible evitar las oclusiones y obtener fronteras difusas entre los colores. Un cristal de diamante de este tipo exige un crecimiento continuo durante el cual se introducen de manera controlable las coloraciones deseadas. Un objeto del invento consiste en utilizar capas de barrera para obtener este efecto.

#### Resumen del Invento

Se ha descubierto ahora que diamantes de gran tamaño y de alta calidad se obtienen en procedimientos de alta temperatura y alta presión que utilizan una fuente de carbono en un lado de una masa de catalizador-solvente y un material constituido por un cristal iniciador de formación de diamante en el otro lado, y manteniendo una diferencial de temperatura entre la fuente de carbono y el material constituido por el cristal iniciador de diamante, si se interponen una o varias capas de barrera destinadas a suprimir la nucleación y la disolución del cristal iniciador de formación de diamante, entre la masa de catalizador-solvente y el material constituido por el cristal iniciador de formación de diamante. Se producen unos colores y unas configuraciones coloreadas pre

determinadas en las gemas de calidad obtenidas con el procedimiento, incluyendo materiales de dopado, colorantes y compensadores en la fuente de carbono y/o catalizador-solvente.

Descripción de los Dibujos

5 El invento se entenderá más claramente examinando los dibujos siguientes, en los cuales:

la figura 1 ilustra, a título de ejemplo, un aparato de alta presión y alta temperatura utilizado en el presente invento;

10 la figura 2 ilustra en sección transversal vertical ampliada, un conjunto de recipiente de reacción de acuerdo con un primer modo de realización del invento, en el cual se utiliza una barrera de nucleación que tiene un orificio;

15 la figura 3 es una vista a escala todavía más importante de la zona situada en la proximidad del material constituido por el cristal iniciador de formación de diamante, en la figura 2;

la figura 4 representa la relación que existe entre el crecimiento del nuevo diamante y el material constituido por el cristal iniciador de formación de diamante, en el modo de realiza-  
20 ción de la figura 2;

la figura 5 ilustra en sección transversal vertical ampliada otro recipiente de reacción ensamblado de acuerdo con un segundo modo de realización del invento, en el cual se ha previsto una prolongación del catalizador-solvente para que esté interconec  
25 tada con el material constituido con el cristal iniciador de forma ción de diamante, a través de la barrera de nucleación;

la figura 6 es una vista a escala todavía más impor tante de la zona próxima al material constituido por el cristal iniciador de formación de diamante, que se representa en la figura 5;

30 la figura 7 es una vista en sección transversal ver

tical ampliada de otro recipiente de reacción de acuerdo con un tercer modo de realización del invento, en el cual se ha previsto una barrera de nucleación con líneas de crecimiento limitadas para el diamante producido;

5                   | la figura 8 es una vista a escala todavía más importante de la zona próxima a las líneas de crecimiento del diamante de acuerdo con el aspecto del invento que se ilustra en la figura 7;

                  la figura 9 es una vista similar a la figura 8 que representa las líneas de crecimiento del diamante bajo la forma de orificios que no contienen alambres en ellos, de acuerdo con un modo de realización que se representa de manera general en la figura 7;

15                   la figura 10 es una vista en sección transversal vertical ampliada del recipiente de reacción ensamblado de acuerdo con un cuarto modo de realización del invento, en el cual se utiliza una barrera aislante para impedir la fusión prematura del cristal iniciador de formación de diamante;

                  la figura 11 es una vista a escala todavía más importante de la zona próxima al material constituido por un cristal iniciador de formación de diamante, que se representa en la figura 10;

20                   las figuras 12, 13, 14, 15 y 16 son vistas a gran escala de la zona próxima al material constituido por un cristal iniciador de formación de diamante, tal como aparece en varias construcciones diferentes ilustradas en la figura 10;

25                   la figura 17 representa la relación que existe en el crecimiento del nuevo diamante, el cristal iniciador de formación de diamante, y el baño de catalizador-solvente, en los modos de realización descritos en las figuras 10-16;

30                   la figura 18 representa en sección transversal vertical ampliada, un recipiente de reacción básico destinado a contener



el material constituido por el cristal iniciador de formación de diamante esté a una temperatura próxima al valor mínimo de la región estable de formación de diamante y la fuente de carbono esté a una temperatura próxima al valor máximo. Ahora bien, inhibiendo  
5 la reacción del catalizador-solvente en el emplazamiento del material constituido por el cristal iniciador de formación de diamante y en su proximidad hasta que se haya producido un crecimiento sustancial del diamante, se reducen a un valor mínimo la nucleación espontánea y la erosión del cristal iniciador de formación de diamante que tiene un efecto perjudicial sobre el crecimiento de los  
10 diamantes del tamaño de gema. Este resultado se obtiene interponiendo capas de supresión o de aislamiento, o ambas, entre el catalizador-solvente y el material constituido por el cristal iniciador de formación de diamante.

15 Además de inhibir la reacción del catalizador-solvente, se añaden a la mezcla cantidades controladas de sustancias de dopado, de absorción de gases residuales, de agentes compensadores, y mezclas de los mismos, para fabricar de manera reproducible con seguridad, productos constituidos por cristales de diamante que  
20 tienen una coloración, unas configuraciones de colores, unas zonas coloreadas predeterminadas, etc.

Preferentemente, la capa o las capas de barrera y la masa de catalizador-solvente estarán constituidas por materiales diferentes en cualquier construcción de materiales de reacción.

25 Preferentemente, la capa de supresión de nucleación se realizará con cobalto, hierro, manganeso, titanio, cromo, tungsteno, vanadio, niobio, tántalo, circonio, aleaciones de los metales precedentes, mica natural, alumina policristalina de alta densidad, alumina pulverizada, cuarzo, vidrio de sílice, cristales hexagonales de nitruro de boro, cristales de nitruro de boro cúbicos, cris-  
30

tales de nitruro de boro con estructura de Wurtzita, carburo de silicio protegido con un metal de la familia del platino, etc.

Preferentemente, la barrera aislante estará hecha de un material diferente del material utilizado para la capa de supresión de nucleación, en caso de emplearla, y se elegirá entre platino, molibdeno, titanio, tántalo, tungsteno, iridio, osmio, rodio, paladio, vanadio, rutenio, cromo, hafnio, renio, niobio, circonio, aleaciones de éstos, etc.

La fuente de carbono y las mezclas de catalizador-solvente estarán hechas de cualquier material convenientemente utilizado para esta finalidad y que se ilustra abundantemente en dicha patente a nombre de Wentorf, Jr. Los materiales preferidos se ilustrarán más adelante.

En el contexto del invento, se ha dado a las siguientes palabras el significado que se reseña a continuación:

a) sustancia de dopado: impureza, la cual, si está presente en el emplazamiento del diamante en curso de formación, penetra en el retículo del diamante que se forma e influye en las propiedades mecánicas, físicas y/o del diamante formado;

b) sustancia de absorción de gases residuales: material cuyos átomos, si está presente en el emplazamiento del diamante en curso de formación, impiden o limitan la entrada de uno o varios materiales de dopado en el diamante que se está desarrollando; y

c) compensador: material cuyos átomos, si está presente en el emplazamiento del diamante en curso de formación, penetra en el retículo del diamante que se forma y compensa parcial o totalmente la influencia usual de uno o varios materiales de dopado presentes en el retículo con respecto a las propiedades físicas, mecánicas y/o eléctricas del diamante.

Estos materiales son bien conocidos por los peritos

en esta técnica. Muchos de ellos se ilustrarán más adelante. Por ejemplo pueden obtenerse gemas de color azul-blanco si se añaden como agentes de dopado boro solo o en particular, combinado con aluminio. Convenientemente, el aluminio puede estar aleado con el catalizador solvente. Naturalmente, pueden utilizarse capas múltiples de material nutritivo y catalizador-solvente, conteniendo cada una de ellas uno o varios agentes de dopado, de absorción de gases residuales, compensadores, etc., para producir los efectos deseados tal y como se ilustrará más adelante. Por ejemplo, en un modo de realización, en una capa puede estar incluido aluminio, titanio, circonio o una aleación de estos metales, y en otra capa puede incluirse nitrógeno, boro o fuentes de estas sustancias. Si las líneas de difusión de cada uno son de longitudes diferentes, pueden obtenerse adecuadamente zonas coloreadas en el diamante producido finalmente.

De manera preferida, el material constituido por el cristal iniciador de formación de diamante, estará constituido por un cristal único. De manera también especialmente preferida, una superficie cúbica del cristal estará orientada para que esté en contacto con la capa de barrera o con la masa de catalizador-solvente metálico. En otros modos de realización preferidos, el material constituido por el cristal iniciador de formación de diamante consiste también en cristales únicos situados en emplazamientos separados.

#### Recipientes de Reacción

En todos los modos de realización, puede utilizarse una forma preferida de aparato de alta presión y alta temperatura en el cual puede emplearse el procedimiento y el recipiente de reacción mejorado que constituye el objeto de la patente de los Estados Unidos, número 2.941.248 a nombre de Hall, y que se ilustra esquemáticamente en la figura 1.

En la figura 1, el aparato 10 incluye un par de punzones de carburo de tungsteno cementados 11 y 11' y un cinturón intermedio o elemento de troquel del mismo material. El elemento de troquel 12 define un orificio situado céntricamente y en combinación con los punzones 11, 11' define dos volúmenes anulares. Entre el punzón 11 y el troquel 12, y entre el punzón 11' y el troquel 12 están incluidos unos conjuntos de juntas aislantes 13, 13'; constituidos cada uno por un par de elementos pirófilos 14 y 16 aislantes del calor y eléctricamente no conductores, así como una junta metálica intermedia 17. Cada punzón soporta un conjunto de caperuzas de extremidad que incluye un tapón pirófilo o disco 23 rodeado por un aro conductor eléctrico 24. Los conjuntos mencionados más arriba, 13 y 13', conjuntamente con los conjuntos de caperuza de extremidad 19, 19' y los discos de extremidad metálicos conductores de la electricidad, 21, 21', sirven para definir el volumen 22 ocupado por el recipiente de reacción 30.

#### SUPRESION DE LA NUCLEACION

En un primer modo de realización preferido, el procedimiento y el aparato según el invento utilizan una capa de barrera de nucleación que tiene por lo menos un orificio formado en ella. Como puede verse en la figura 2, el recipiente de reacción 30 es del tipo general descrito en la patente de los Estados Unidos, número 3.030.662 a nombre de Strong, (incorporada aquí a título de referencia) modificada mediante adición de aros de retención de acero 31 y 32.

El recipiente 30 incluye un cilindro externo hueco 33 hecho preferentemente de cloruro de sodio puro, pero que puede hacerse con otro material, tal como por ejemplo talco. Los amplios criterios que presiden a la elección del material destinado a constituir el cilindro 33 son los siguientes: a) el material no debe trans

formarse bajo el efecto de la presión en un material más resistente y más rígido mediante transformación de fase y/o compactación y b) el material debe estar sustancialmente exento de discontinuidades de volumen resultantes de la aplicación de altas temperaturas y presiones, como ocurre por ejemplo en el caso de la alumina pirófila y porosa. Los materiales que satisfacen los criterios indicados en la patente de los Estados Unidos, número 3.030.662 (columna 1, línea 59 a columna 2, línea 2), que se incorpora aquí a título de referencia, son aplicables a la preparación del cilindro 33. Dispuesto concéntricamente en el interior del cilindro 33 y cerca del mismo, se halla un tubo de grafito 34, que constituye un dispositivo de calentamiento por resistencia eléctrica. Cuando el recipiente de reacción 30 está dispuesto en el espacio de reacción, el tubo 34 del calentador establece un contacto eléctrico entre los discos de extremidad 21, 21' de modo que sea posible aplicar calor de manera controlable durante la realización del procedimiento. En el interior del tubo de grafito 34 del calentador, está un tapón de recubrimiento de sal 36 de forma cilíndrica y dispuesto concéntricamente, sobre el cual está dispuesto un cilindro hueco de sal 37 y su contenido. Las técnicas de utilización que consisten en aplicar a la vez altas presiones y altas temperaturas en este aparato, son bien conocidas por los peritos en la materia.

La descripción que antecede se refiere principalmente a un aparato de alta presión y alta temperatura. Varios otros aparatos son capaces de proporcionar las presiones y temperaturas requeridas que pueden emplearse dentro del alcance de este invento. Las presiones, las temperaturas, los catalizadores-solventes metálicos y las técnicas de calibración se describen en las patentes mencionadas más arriba que se incorporan aquí a título de referencia.

En la figura 2, la parte inferior del cilindro 37

contiene el disco de soporte 38 que tiene por lo menos un cristal iniciador de formación de diamante 39 empotrado en él. Las representaciones del cristal iniciador de formación de diamante son esquemáticas. Como se ilustra, el cristal iniciador de formación de diamante 39 está situado en una porción del disco 38 que sobresale de la superficie 40 a una distancia suficiente para presentar la cara descubierta del cristal iniciador de formación de diamante 39 a través del agujero 41 en la capa de supresión de nucleación 42 hecha de una capa de material constituido por partículas o un disco sólido. El agujero 41 se llena con el cristal iniciador de formación de diamante que presenta la superficie superior descubierta del material 39 de cristal iniciador de formación de diamante (preferentemente una superficie de cubo) en contacto con la superficie inferior del tapón 43 de catalizador-solvente metálico (figura 3). El espesor del tapón 43 ayuda a determinar la diferencia de temperatura que reina en la célula. Con un tapón más grueso, la diferencia de temperatura es más importante.

Situado también en el interior del cilindro de sal 37 se hallan el suministro de elemento nutritivo 44 y el cilindro de sal 46 dispuesto encima. El material nutritivo 44 es la fuente de carbono y puede estar constituido por diamante, diamante más grafito o puede estar constituido totalmente por grafito si se desea. Cuando se mezcla con diamante, el grafito ocupa cualquier espacio vacío. Es preferible que el elemento nutritivo contenga principalmente diamante con el objeto de reducir la contracción de volumen que podría producirse durante la realización de la operación. Durante la realización del proceso, el grafito presente a las temperaturas y presiones de funcionamiento se transforma en diamante antes de formar una solución en el metal catalizador-solvente. Por tanto, la pérdida de presión debida al cambio de volumen del grafito que

se transforma en diamante es reducida y por tanto la presión total permanece en la región estable de formación de diamante a la temperatura de utilización. La dimensión vertical del tapón 43 afecta también el gradiente de temperatura.

5                    Los elementos de transmisión de presión, 36, 37, 38 y 46 están hechos de un material que satisface los mismos criterios que el material del cilindro 33. Todas las piezas 33, 36, 37, 38 y 46 se secan en el vacío, por lo menos durante 24 horas a 100-200°C, por ejemplo a 124°C, antes de su montaje. Otras combinaciones y formas para los elementos de transmisión de presión 36, 37, 38 y 46, pueden, naturalmente, ser utilizadas. Sin embargo, la disposición de estas piezas que se ilustra en la figura 2 es la que su preparación y ensamblado ha demostrado ser más adecuada. Por ejemplo, puede ser más sencillo realizar el cilindro 37 con una longitud justo suficiente para contener los elementos 38, 42, 43 y 44 y en este caso el elemento 44 se hará con un diámetro justo suficiente para que se adapte íntimamente en el tubo 34 del calentador.

10

15

                  La capa de supresión de nucleación 42 está constituida por un material diferente del catalizador-solvente utilizado, y se elige entre el grupo que consiste en cobalto, hierro, manganeso, titanio, cromo, tungsteno, vanadio, niobio, tántalo, circonio, aleaciones de los metales anteriores, mica natural, alumina policristalina de alta densidad, alumina pulverizada, cuarzo, vidrio de silice, cristales de nitruro de boro hexagonales, cristales de nitruro de boro cúbicos, cristales de nitruro de boro con estructura de wurtzita, y carburo de silicio protegido con uno de los metales de la familia del platino. Las partículas de carburo y silicio se mezclan preferentemente con un material inerte tal como el cloruro de sodio y se le da la forma de un disco macizo, cuya superficie superior (en contacto con la cara inferior del tapón 43) está cubierta

20

25

30

con una capa fina de un metal de la familia del platino. El espesor de la capa de supresión de nucleación, estará incluido entre 0,0254 y 0,254 mm (1 y 10 milésimas de pulgada). La mica natural, por ejemplo muscovita, se calentará en primer lugar aproximadamente a 800°C durante 12-15 horas. El espesor preferido de la mica es de 0,0508-0,0762 mm aproximadamente (2-3 milésimas de pulgada).

Se cubre con la capa 42 una extensión suficiente de la superficie de la cara inferior del tapón 43 de metal catalizador-solvente, para obtener en la proximidad del cristal iniciador de formación de diamante 39, un ambiente capaz de suprimir la nucleación espontánea de diamantes a una distancia considerable, alrededor del cristal iniciador de formación de diamante 39. Preferentemente, toda la cara inferior del tapón 43 está cubierta con la capa 42, pero si no se cubre toda la superficie, la capa 42 debe extenderse en todas las direcciones a partir del cristal iniciador de formación de diamante a una distancia superior en un 50% a la dimensión de crecimiento lateral deseada para el diamante. Si la capa 42 está hecha de uno de los materiales metálicos enumerados más arriba, deberá existir un espacio entre el cristal iniciador de formación de diamante 39 y la pared del agujero 41, en el cual está situado el material del disco 38. Esta relación se ilustra más claramente en la figura 3. En el disco metálico, la relación entre el diámetro del agujero y la mayor dimensión del cristal iniciador de formación de diamante, debe incluirse en la gama de 1,5:1 - 5:1, cuando el agujero 41 está destinado a rodear el cristal iniciador de formación de diamante.

El mecanismo exacto (o los mecanismos exactos) por medio de los cuales los discos, o las capas de estos materiales de supresión de nucleación de diamantes situados de la manera descrita más arriba, actúan para reducir o eliminar la nucleación del diamante en la proximidad del cristal iniciador de formación de diamante

39, no se conoce con seguridad. Sin embargo, se ha comprobado que de este modo es posible demorar la nucleación del diamante por lo menos hasta que el crecimiento a partir del cristal iniciador de formación de diamante se haya efectuado en grado bastante importante, dando lugar a un diamante perfectamente formado y capaz de aceptar la totalidad del flujo de carbono que se le presenta durante la operación a diferenciales de temperatura, las cuales, en sistemas idénticos desprovistos de disco de supresión de nucleación, dan lugar a una nucleación parásita del diamante en una masa de diamantes que se forman en grupos.

Como se ilustra en la figura 4, el diamante recién desarrollado sobresale en el baño 43 (la figura 4 ilustra un dispositivo en el cual la capa 42 está disuelta por el metal catalizador-solvente) mientras se desarrolla. Después de terminar la operación y reducir la temperatura y la presión para permitir la extracción del recipiente de reacción 30, el diamante recién formado empotrado en el catalizador-solvente metálico 43 ahora solidificado, se separa fácilmente del emplazamiento donde estaba situado el cristal iniciador de formación de diamante. El diamante o los diamantes así preparados se extraen fácilmente rompiendo la masa 43. Cualquier rugosidad superficial puede ser eliminada mediante pulimentación.

Las operaciones realizadas en un aparato de este tipo se ilustran en los ejemplos 1-5 que se describen más adelante.

#### SUPRESION DE LA NUCLEACION Y EXTENSION DEL CATALIZADOR-SOLVENTE

En un segundo modo de realización preferido, el procedimiento y el aparato según el invento utilizan una barrera de nucleación dotada por lo menos de un orificio y existe por lo menos un pequeño bloque de material catalizador-solvente que se extiende a través del orificio para interconectar la masa de catalizador-solvente y un volumen que contiene el material constituido por el cris

tal iniciador de formación de diamante. Haciendo referencia a la fi  
gura 5, el recipiente de reacción tiene ciertas características de  
construcción comunes con las que se han descrito más arriba con re-  
ferencia a la figura 2. Las técnicas operacionales son también las  
5 mismas. En las descripciones que siguen, los elementos que corres-  
ponden a los que han sido descritos anteriormente llevan designacio-  
nes numéricas correspondientes.

En la figura 5, la capa de supresión de nucleación  
42 está dispuesta en contacto con la parte inferior de la masa 43  
10 de catalizador-solvente metálico y entre la masa 43 y el disco 38.  
Un fragmento 43' de la masa 43 sobresale a través del agujero 41 for-  
mado en la capa 42 y penetra en el disco 38 para establecer contac-  
to con una superficie descubierta (preferentemente una cara del cubo)  
del cristal iniciador de formación de diamante 39. El cristal inicia  
15 dor de formación de diamante 39 está empotrado en el disco 38 debajo  
de la superficie principal del disco, con una superficie descubierta  
por el agujero 38' en la superficie principal.

Es posible utilizar más de un fragmento 43' de este  
tipo, si se desea, y en este caso se utilizará para cada fragmento  
20 43' un cristal iniciador de formación de diamante separado. Preferen-  
temente, los agujeros 38' y 41 son coaxiales y tienen el mismo diáme-  
tro. Esta disposición de las piezas se ve más claramente en la figura  
6.

La diferencial de temperatura entre la parte calien-  
25 te de la célula (aproximadamente a la mitad de la altura de la célu-  
la) y el receptáculo del diamante, está incluida preferentemente en  
la gama de 20-30°C. Esta diferencial depende de la construcción de  
la célula, es decir del emplazamiento y de la profundidad de la ma-  
sa de catalizador-solvente metálico, de la resistencia diferencial  
30 en el tubo calentador, de la conductividad térmica de los discos de

extremidad, etc. Por tanto, el espesor y la situación vertical del tapón 42 facilita la determinación de la diferencial de temperatura que reina en el recipiente de reacción. Con una masa más gruesa de catalizador-solvente, la diferencial de temperatura es más importante.

5

La construcción del recipiente de reacción que se ilustra en las figuras 5 y 6 sirve simultáneamente para suprimir la nucleación de diamantes espontánea y reducir el contenido de grietas en el cuerpo principal del diamante formado a partir de un cristal iniciador de formación de diamante. Los criterios de dimensión para la capa o disco 42 son los mismos que los que se han indicado más arriba en el apartado Supresión de Nucleación, salvo que el fragmento 43' no está cubierto por la capa 42. En la construcción de las figuras 5 y 6, si el disco 42 está hecho de uno de los materiales metálicos enumerados más arriba, debe existir un espacio suficiente entre el cristal iniciador de formación de diamante 39 y la porción más próxima al disco 42 para que el "material del disco 38" se extienda en este espacio.

10

15

Los experimentos realizados con diferentes construcciones del recipiente de reacción, han permitido verificar la excelente capacidad de supresión de nucleación del cobalto y de la mica natural y las útiles capacidades de supresión de nucleación del tungsteno. De la misma manera, se ha demostrado la inutilidad de la mica sintética, del platino y del níquel (lo mismo que el molibdeno, véase figura 6) como materiales de supresión de nucleación.

20

25

Respecto a las grietas que se forman durante el crecimiento del diamante, se ha comprobado que situando el pequeño fragmento o bloque de catalizador-solvente metálico 43' con el material constituido por el cristal iniciador de formación de diamante, las grietas iniciales que se producen durante este crecimiento se acumu-

30

lan en este pequeño saliente. Cuando el diamante se ha desarrollado a través del fragmento 43' y ha alcanzado la extensión principal de metal catalizador-solvente 43, se establece la configuración de crecimiento adecuada y se produce un crecimiento exento de grietas (o sustancialmente exento de grietas) a partir de este punto mientras el desarrollo del diamante continúa, dando lugar a su ensachamiento y a que sobresalga en la extensión 43.

Si el fragmento 43' está hecho bajo la forma de un cilindro circular, el diámetro del mismo está incluido en una gama igual o superior a 0,508 - 2,54 mm (0,020 - 0,100 pulgada). Para fragmentos preparados con otras configuraciones, la superficie transversal el eje del recipiente de reacción 30 en algún punto del fragmento, será equivalente a una sección transversal circular de un diámetro incluido entre 0,058 y 2,54 mm (0,020 - 0,100 pulgada) o superior. Cuando se utilizan fragmentos cilíndricos con un diámetro superior a 0,762 mm (30 milésimas de pulgada) un saliente de diamante firmemente sujeto en el diamante recién formado se desarrolla a partir del antiguo fragmento. Este saliente contiene las grietas de crecimiento iniciales y habrá de ser eliminado por pulimentación a la hora de transformar el diamante recién formado en cualquier configuración deseada, por ejemplo, en una gema tallada.

La altura (desde el cristal iniciador de formación de diamante 39 hasta la masa 43) del fragmento 43' debe estar incluida entre 0,762 y 1,52 mm (30 y 60 milésimas de pulgada), aproximadamente. A título de ejemplo de un fragmento no cilíndrico, este fragmento 43' puede tener una forma cónica con su punta en contacto con el cristal iniciador de formación de diamante 39. Igualmente, el fragmento 43' no necesita formar parte integrante de la masa 43, sino que inicialmente puede estar constituido por un bloque separado del mismo y en contacto directo con él, siempre y cuando esté hecho

de catalizador-solvente o contenga una cantidad suficiente del mismo. Por ejemplo, un bloque de catalizador metálico que interconecta la masa 43 y el cristal iniciador de formación de diamante 39, puede tener la forma de un cubo, de una esfera, o puede tener otra forma y estar hecho de níquel o de ciertas aleaciones de níquel-hierro siempre y cuando se utilice una cantidad suficiente de cristal iniciador de formación de diamante para sobrevivir a la pérdida de carbono en el bloque. El catalizador-solvente, con el cual dicho fragmento separado 43' está hecho (o que lo contiene) en una construcción de recipiente de reacción dada, debe tener un punto de fusión, cuando está en contacto con el diamante, superior al punto de fusión de metal catalizador 43 cuando está en contacto con el diamante.

Debido a esta capacidad del fragmento 43' para recoger las grietas del crecimiento inicial, si se utiliza un cristal iniciador de formación de diamante de tamaño suficiente, puede tolerarse un cierto grado de ataque del diamante por el metal del fragmento a cambio de la ganancia de tiempo permitida por esta construcción. El procedimiento efectuado en un aparato de este tipo se ilustra en el ejemplo 7.

#### 20 SUPRESION DE LA NUCLEACION CON LINEA DE CRECIMIENTO CONTROLADA

En un tercer modo de realización preferido, el recipiente de reacción y el procedimiento utilizado con éste incluyen un orificio formado en la capa de barrera de supresión de nucleación adaptada para incluir una línea limitada de crecimiento de diamante que se extiende a través de la barrera y que interconecta la masa de catalizador-solvente y un volumen que contiene el material iniciador de formación de diamante. Haciendo referencia a la figura 7, el recipiente de reacción 30 es del tipo general y de la construcción que se describen más arriba. Las técnicas de utilización para aplicar las presiones elevadas y las temperaturas elevadas en

este aparato se describen más arriba.

Haciendo referencia a las figuras 7 y 8, el tapón de sal 38 que contiene el receptáculo 39' de cristales de diamante (o un solo diamante si se desea) está situado dentro del manguito de sal 37 que descansa sobre el tapón de sal 36. Directamente encima está dispuesto el disco de barrera inerte 42 que tiene por lo menos un alambre fino que se extiende a través de él y cuya extremidad inferior está en contacto con el receptáculo 39' de cristales de diamante mientras que su extremidad superior está en contacto con la superficie inferior de la masa principal de catalizador-solvente 43 para servir como línea o líneas limitadas de crecimiento del diamante. El disco de barrera inerte 42' está hecho de un material insoluble en el catalizador-solvente fundido, preferentemente cloruro de sodio. Sin embargo, este disco puede hacerse de  $\text{CaF}_2$  (siempre y cuando el recipiente de reacción adyacente esté hecho con materiales compatibles con esta sustancia); de óxidos refractarios, tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  y  $\text{BeO}$ , por ejemplo, mica natural, vidrio de silicato con punto de fusión elevado (por ejemplo, borosilicato) no reducido por carbono caliente; porcelana o silicatos (por ejemplo  $\text{MgSiO}_3$  o pirofilita calentada a  $750^\circ\text{C}$  para eliminar el agua). El espesor del disco 42 debe estar incluido en la gama de 2,5 mm y 0,762 mm (0,01 y 0,03 milésimas de pulgada).

Los alambres 47, 48, tales como los que se ilustran en la figura 8, o los agujeros 49, 50 que se representan en la figura 9 pueden extenderse directamente a través del disco 42, pueden tener una configuración en zig-zag, o pueden situarse en una dirección diferente de la perpendicular. En el modo de realización de la figura 8, los hilos 47, 48 tienen preferentemente un diámetro incluido entre 0,0254 y 0,0508 mm (0,001 y 0,020 pulgada) o una sección transversal equivalente en caso de hilos no circulares, y, cuando

sea factible, se moldean en el tapón. La extremidad superior (más caliente) de los alambres 47, 48 debe estar en contacto con el catalizador-solvente metálico 43, y la extremidad inferior del alambre debe estar en contacto con el diamante contenido en el receptáculo 39' (o con el grafito situado en el receptáculo 39' y que ha de transformarse en diamante.

El receptáculo 39' contendrá por lo menos un cristal de diamante y puede contener hasta un 30% en peso de grafito. Es preferible tener una pequeña concentración de metal-catalizador solvente, en el receptáculo 39' para reducir la erosión de los hilos, tales como los hilos 47, 48. Este metal puede estar presente bajo la forma de un disco dispuesto entre el contenido del receptáculo 39' y las extremidades de los hilos. La cantidad de metal catalizador-solvente utilizada puede variar entre 10 y 50% en peso, cuando se emplea.

La línea o las líneas de crecimiento de diamante están constituidas por un metal catalizador-solvente (o en el caso de los agujeros 49, 50 éstos están llenos con este metal) dotado de un punto de fusión cuando está en contacto con el diamante, comparable con el punto de fusión de la masa de catalizador-solvente 43 en contacto con el diamante. Es posible prever una sola línea de crecimiento de diamante o una pluralidad de las mismas, según el tamaño del baño de catalizador-solvente y el tamaño del diamante que se desea obtener.

El material nutritivo 44 puede estar constituido por una fuente de carbono del tipo descrito más arriba.

Cuando se alcanzan la presión y la temperatura de funcionamiento, el catalizador-solvente metálico 43 en contacto con el diamante de la capa nutritiva 44 funde en primer lugar. La fusión se opera desde la parte superior hacia la parte inferior, el

grafito contenido en la masa 44 de elemento nutritivo se convierte en diamante, y el diamante se disuelve en el catalizador-solvente. Los hilos 47, 48 funden y finalmente el catalizador-solvente fundido rico en carbono comunica con el receptáculo de diamantes 39' y el carbono empieza a salir de la solución bajo la forma de diamante utilizando la superficie de diamante en contacto con la extremidad más fría de los "hilos fundidos" 47, 48, como "plantilla". El crecimiento del diamante continúa hacia arriba a lo largo de los hilos fundidos 47, 48 hacia el baño 43 de catalizador metálico, presentando cada hilo en su extremidad superior, una zona iniciadora de formación de diamante única, que permite iniciar el crecimiento del cristal de grandes dimensiones que sobresale en el baño 43, conforme se va desarrollando. El tamaño con el cual se desarrollan los cristales de grandes dimensiones (no representados) depende del volumen disponible en el baño 43 para su ensanchamiento y el tiempo dedicado a la operación. Si se prepara más de un cristal de grandes dimensiones, el tiempo requerido para la operación se terminará antes de que se produzca una colisión entre los cristales formados.

En el caso del modo de realización de la figura 9, los canales abiertos 49, 50 con diámetros incluidos en la misma gama que los hilos 47, 48 se utilizan en lugar de los hilos como en la figura 8. Su funcionamiento es sustancialmente el mismo, ya que a las presiones y temperaturas de funcionamiento (si se utiliza un material fuerte, tal como mica natural) los canales permanecen abiertos en grado suficiente para dar paso al catalizador solvente fundido 43, hasta el receptáculo de diamante 39'. Este catalizador-situado de este modo crea unos "hilos" fundidos in situ que facilitan el transporte del carbono hasta la extremidad fría, con lo cual el crecimiento del diamante puede iniciarse y continuar a través de los canales 49, 50 hasta el lado superior del disco 42' proporcionan

do así un solo cristal iniciador de formación de diamante por cada agujero o canal utilizado.

Las líneas de crecimiento de diamante (hilos 47, 48 o agujeros 49, 50) sobreviven bajo la forma de largas fibras finas de diamante, por ejemplo, bigotes de diamante. Después de terminar la operación y reducir la temperatura y la presión para permitir extraer el recipiente de reacción 30, el diamante nuevamente formado empotrado en el catalizador-solvente metálico solidificado 43, se retira fácilmente rompiendo la masa 43. Si se desea, los bigotes de diamante pueden ser recuperados mediante la disolución del disco de sal 38.

Durante la decompresión, la conexión se interrumpe generalmente entre el bigote de diamante de cada línea de crecimiento y el diamante formado a partir del cristal iniciador utilizado, aparentemente en razón de la concentración de fuerzas en este punto. Según la superficie de la sección transversal de la línea de crecimiento, se rompe una cierta cantidad del diamante recién formado dejando una cara mellada rugosa. Tanto más pequeña es la superficie de la sección transversal de la línea de crecimiento, cuanto menos profunda es la porción rota. En el caso de diamantes de calidad gema, esta cara deteriorada ha de ser pulida y los deterioros de este tipo más pequeños permitirán obtener gemas pulidas de mayor tamaño. El diámetro máximo de 0,0508 mm (0,020 pulgada) (o su equivalente en sección transversal) de cualquier línea de crecimiento, permite al mismo tiempo utilizar cristales múltiples de iniciación de formación de diamantes en el receptáculo 39', (asegurando sin embargo la presentación de un solo cristal iniciador de formación, a la masa 43 a través de cada línea de crecimiento) y reduce también el desperfecto mencionado más arriba.

En el montaje del recipiente de reacción del inven-

to, deberán tomarse precauciones. Un fracaso en la obtención del crecimiento del diamante tendrá en muchos casos por motivo, un montaje defectuoso de la célula en la cual se ha producido un desplazamiento de los hilos haciendo que no estén en contacto con el contenido del receptáculo 39'.

La formación de los materiales a base de diamante por esta característica preferida del invento, se ilustra en los ejemplos 8 a 16 que se dan a continuación.

SUPRESION DE LA NUCLEACION Y SUPRESION DE LA EROSION DEL  
CRISTAL INICIADOR

En un cuarto modo de realización preferido del invento, el aparato incluye una barrera aislante que tiene un punto de fusión, cuando está en contacto con el diamante, que es superior al punto de fusión de la masa de catalizador-solvente, cuando la masa está saturada con carbono disuelto. Haciendo referencia a la figura 10, el recipiente de reacción 30 es del tipo y la construcción generales que se describen más arriba. Las técnicas de operación que permiten aplicar las presiones y temperaturas elevadas en este aparato, son las que se describen más arriba.

Haciendo referencia a la figura 10, la extremidad inferior del cilindro 37 contiene el disco de soporte 38 que tiene por lo menos, un cristal iniciador de formación de diamante 39 empujado en él. En el caso de utilizar una multiplicidad de cristales iniciadores de formación de diamante, éstos se situarán en emplazamientos separados uno en cada emplazamiento. Los cristales iniciadores de formación de diamante tienen preferentemente un tamaño de 1/4 a 1/2 mm y tienen una cara cúbica, pero el diamante puede formarse a partir de cualquier cara. Preferentemente, toda la parte inferior del tapón 43 de catalizador-solvente metálico, está cubierta con un dispositivo para suprimir la nucleación del

diamante en una zona predeterminada (por ejemplo un disco o capa 42), salvo, eventualmente, un agujero que la atraviesa según se representa en las figuras 12-16. El dispositivo aislante 51 está dispuesto inicialmente entre el cristal iniciador de formación de diamante 39 y el catalizador-solvente, con el objeto de impedir el contacto prematuro entre estos elementos, que podría dar lugar a la disolución (parcial o completa) del cristal iniciador de formación de diamante 39. La superficie superior del material constituido por el cristal iniciador de formación de diamante 39 debe orientarse con una cara perfectamente formada, por ejemplo una cara cúbica, en contacto con la parte inferior del disco 51.

El disco de aislamiento de cristal iniciador de formación de diamante (capa de barrera) 51 está hecho preferentemente de platino, pero puede hacerse con un metal elegido en cualquiera de los metales del grupo que contiene el platino, molibdeno, titanio, tántalo, tungsteno, iridio, osmio, rodio, paladio, vanadio, rutenio, cromo, hafnio, renio, niobio y circonio y aleaciones de estos metales. Impidiendo los desperfectos en la cara descubierta del cristal iniciador de formación de diamante, el metal aislante o de barrera impide que el crecimiento del diamante se produzca en más de un lugar de la cara del cristal iniciador de formación. Cuando no se prevé esta protección, se produce la erosión del material constituido por el cristal iniciador de formación de diamante. Considerando un cristal iniciador de formación de diamante dado, la erosión puede destruir completa o parcialmente el cristal iniciador de formación de diamante. En el primer caso, la nucleación del diamante puede producirse en emplazamientos separados de la superficie inferior de la masa de catalizador-solvente y, en el último caso, el crecimiento del diamante se efectúa usualmente a partir de diferentes emplazamientos sobre el cristal iniciador erosionado. El creci-

miento resultante del nuevo diamante carece en cualquier caso de coordinación entre los múltiples crecimientos y se forman numerosas grietas en las superficies de separación cuando estos diamantes separados se encuentran.

5                               | En cualquier construcción dada del recipiente de reacción se utilizan diferentes materiales para cada uno de los elementos siguientes: a) material del catalizador-solvente, b) capa de barrera y c) capa de supresión de nucleación. La capa de supresión de nucleación 42 está constituida por los materiales definidos más arriba. Cuando el disco 42 está hecho de mica, de alumina policristalina de alta densidad, cuarzo, vidrio de sílice u otro material que presenta una capa con la cual el sistema de catalizador-solvente fundido no puede alearse y/o no puede penetrar, es necesario prever el agujero 41 (según se ve en las figuras 12-14) a través del disco 10 42, para asegurar el contacto entre el baño fundido de catalizador-solvente y el disco 51 para un contacto eventual con el cristal iniciador de formación de diamante 39. Naturalmente, el disco 42 puede 15 dotarse de un agujero cuando está hecho de metal, si se desea.

                              En el caso del dispositivo aislante, para el material constituido por el cristal iniciador de formación de diamante 20 (disco 51), el contacto físico entre el metal catalizador-solvente y el cristal iniciador de formación de diamante, se impide hasta después de que el metal catalizador-solvente 43 se haya fundido y se haya saturado con el carbono procedente de la masa de elemento 25 nutritivo 44. La programación es tal que esta saturación de carbono se produzca después de que la capa de barrera 51 ha sido disuelta por el catalizador-solvente fundido. Cuando la capa de barrera 51 ha sido disuelta en el catalizador-solvente fundido, la cara descubierta del cristal iniciador de formación de diamante 39 determina la configuración del crecimiento y el desarrollo del nuevo diamante que se forma puede tener lugar. 30

Incluso, aquellos materiales utilizados para el disco de aislamiento que están enumerados y que forman carburos estables respecto al diamante a las presiones y temperaturas utilizadas, funcionan perfectamente ya que el proceso de formación de carburo es  
5 lento en comparación con la velocidad a la cual la extensión de metal catalizador-solvente se satura con el carbón. Cualquier carburo que se forme eventualmente se disuelve en la extensión de metal catalizador-solvente. No hay prueba de que el platino forme un carburo más estable que el diamante.

10 En cada una de las figuras 12 y 13, una porción saliente del disco de soporte 38 presenta la capa de barrera 51 en contacto con la cara inferior de la masa 43 de catalizador-solvente. El cristal iniciador de formación de diamante 39 empotrado está dispuesto directamente debajo del disco 51 con una sola cara en contacto  
15 directo con el disco 51. En la figura 12, el material con el cual está hecho el disco 38 debe separar el cristal iniciador de formación de diamante 39 de la pared o de las paredes del agujero 41. Por tanto, en el caso de las disposiciones de las figuras 12 y 13, cuando el disco de supresión de nucleación 42 no es metálico (y cuando  
20 se presenta una cara cúbica del cristal iniciador de formación 39 como "plantilla" para la formación del nuevo diamante) la relación entre el cristal iniciador de formación de diamante y el diamante recién formado 54 será la que se ilustra en la figura 17. Es ventajoso  
25 que el diamante recién formado no envuelva de ninguna manera el cristal iniciador de formación de diamante, porque de este modo se necesitará unir una cantidad muy inferior del nuevo diamante para eliminar las grietas.

30 La disposición ilustrada en las figuras 11 y 14 permite producir diamantes de la manera ilustrada en la figura 17, cuando la capa de supresión de nucleación 42 es metálica disolviéndola así

por medio del catalizador-solvente fundido. Como se ha indicado más arriba, la configuración de crecimiento que se ilustra se obtiene cuando una cara cúbica del cristal iniciador de formación de diamante 39 está en contacto con la capa de barrera 51. El saliente 43' del catalizador-solvente se adapta íntimamente a la pared o a las paredes del agujero 41 y sobresale a través del agujero 42' entrando en contacto con la capa de barrera 51 encima del cristal iniciador de formación de diamante 39.

La ventaja de la utilización simultánea de la capa de barrera y de la capa de supresión de nucleación puede determinarse de la siguiente manera. Cuando se utiliza solamente la capa de barrera, aproximadamente el 70% de los intentos de formación de diamantes únicos de alta calidad y de grandes dimensiones, tropiezan con una nucleación espontánea de diamantes y con una interferencia con el diamante formado a partir del cristal iniciador. A veces, esta interferencia no es grave, pero muy a menudo, el crecimiento a partir del cristal iniciador se ve seriamente mermado. Cuando se utiliza una capa de supresión de nucleación, la mejora es tan extraordinaria que solamente un 30% aproximadamente de los intentos de fabricación de diamantes únicos de alta calidad y de grandes dimensiones tropieza con una nucleación espontánea del diamante. De hecho, desde que se ha comenzado a utilizar mica natural, no se ha producido un solo caso de nucleación espontánea del diamante.

Las disposiciones ilustradas en las figuras 15 y 16 son útiles cuando se utilizan materiales de capas de supresión de nucleación no metálicas sólidas, tales como mica o alumina mecanizable. En cada caso, se perfora o se troquela un pequeño agujero 52 a través del disco 42. Este agujero tiene un diámetro incluido preferentemente entre 0,0254 y 0,0508 mm (0,001 y 0,020 pulgada). En la disposición de la figura 15, cuando el material catalizador-solven-

te 43 funde, atraviesa el agujero 52, y después de un cierto tiempo, se alea con el disco aislante 51 y funde con él, alcanzando así el cristal iniciador de formación de diamante 39 para comenzar la formación del diamante a través del agujero 52 con el objeto de consti-  
5 tuir el cristal iniciador de formación de diamante encima de la capa 42. En la disposición de la figura 16, un hilo 53 ocupa el agujero 52. El hilo puede, por ejemplo, ser de níquel, de una aleación de Fe-Al, o de Fe-Ni y se extiende a través del disco 42 entrando en contacto al mismo tiempo con el tapón 43 y la barrera de aisla-  
10 miento 51. Cuando el material catalizador-solvente 43 y a continuación el material del hilo 53 se funden y el carbón se disuelve en ellos, la barrera aislante 51 forma una aleación y el diamante formado suministra un cristal iniciador en la parte superior de la capa 42.

15 El dispositivo utilizado para mantener la diferencial de temperatura entre la parte caliente de la célula (aproximadamente a la mitad de la altura de la célula) y el receptáculo de diamante, es el que se describe más arriba. En los ejemplos 17 a 24 que siguen se describen unos ejemplos ilustrativos de procedimientos  
20 relacionados con esta característica preferida.

#### COLORACION Y CONFORMACION

En un quinto modo de realización preferido, el recipiente de reacción y el procedimiento de utilización del mismo, incluyen, por lo menos, una barrera en combinación con un componen-  
25 te adicional elegido entre elementos de dopado, sustancias de absorción de gases residuales, compensadores, mezclas de estos elementos y sustancias parecidas, para formar en el diamante fabricado los co-  
lores, las configuraciones, las zonas coloreadas, etc. Haciendo referencia a la figura 18, el recipiente de reacción 30 es del tipo  
30 general y de la construcción descritos más arriba.

Haciendo referencia a la figura 18, el cilindro 37, conjuntamente con el tapón 36 y el tapón cilíndrico 46, definen el volumen 55 adaptado para contener un conjunto de carga cilíndrico, tal como por ejemplo el que se representa en cada una de las figuras 19-22. Estos conjuntos de carga permiten a) la introducción de cantidades de boro y aluminio para permitir la formación de un diamante único, tipo "star" y/o b) la introducción sucesiva en el diamante en curso de formación, de una coloración variable en un solo cristal de diamante de grandes dimensiones. Cualquiera de los elementos y combinaciones descritos más arriba, pueden utilizarse para formar dichos conjuntos de carga.

Introduciendo simultáneamente en el diamante en curso de desarrollo, por lo menos una parte por millón de boro y 2.500 partes por millón de aluminio, con relación al peso del catalizador-solvente utilizado y orientando adecuadamente el cristal iniciador de formación de diamante, es posible formar una gema de cristal de diamante simétricamente alrededor de un eje cúbico estando dicho diamante desprovisto de color o dotado de un par de cintas tridimensionales orientadas linealmente y cruzadas cuando se observa el cristal a lo largo del eje de simetría dado, teniendo el resto del cristal un color azul. El aspecto general de la configuración parece simétrico.

Además, puede formarse un cristal en el cual el diamante coloreado que ha sido formado, está contenido en el interior de un diamante incoloro. De la misma manera, el primer diamante coloreado puede estar contenido en un segundo diamante coloreado. Es posible obtener una variedad de combinaciones de color de acuerdo con la elección de elementos de dopado, sustancias de absorción de gases residuales y/o materiales compensadores. Por ejemplo, el nitrógeno producirá diamantes desde amarillo a verde, el boro permi-

tirá obtener diamantes de un color azul profundo y el aluminio, el titanio y el circonio favorecen cada uno la formación de diamantes incoloros.

5 Normalmente, existe nitrógeno en cantidad suficiente en el metal catalizador-solvente y en todos los componentes de recipientes de reacción para colorear fuertemente el diamante en amarillo, ya esté producido por el método de capa fina o por el método de gradiente de temperatura. El contenido de nitrógeno típico es de aproximadamente 30-40 partes por millón. Por tanto, en la  
10 práctica del invento, en la cual los diamantes obtenidos por el método de la película fina se utilizan típicamente en la masa de elemento nutritivo, el diamante resultante será de color amarillo (rico en nitrógeno), en ausencia de adición de sustancias de absorción de gases residuales, compensador y/o agente dopante en el sistema.

15 El boro (y naturalmente el nitrógeno) funciona como agente de dopado. El aluminio sirve como sustancia de absorción de gases residuales para nitrógeno, y si están presentes cantidades suficientes de aluminio, penetrará en el retículo del diamante en formación y actuará como compensador para el nitrógeno que pueda penetrar en el retículo. El titanio y el circonio funcionan cada uno  
20 como sustancias de absorción de gases residuales.

Contrariamente a las enseñanzas de la técnica anterior, se ha comprobado que el boro no da fácilmente al diamante un color azul, si no se le ayuda. Por tanto, si una cantidad pequeña  
25 de aluminio de aproximadamente 100 partes por millón está presente en el catalizador-solvente fundido, 20 microgramos de boro dan al diamante un color azul profundo. Sin la presencia del aluminio, el diamante formado será amarillo-verde, a no ser que grandes cantidades (superiores a 20 mg) estén presentes en el baño de catalizador-solvente. Ya que los boros comerciales contienen hasta 900 partes  
30



formación de diamante incoloro (o la formación de un diamante de color diferente si se desea) alrededor del diamante inicial coloreado, en una secuencia ininterrumpida.

El conjunto de carga 40 (representado en la figura 19) ha sido utilizado satisfactoriamente para la producción de diamantes "star" de color azul oscuro. Sin embargo, utilizando una capa de material de supresión de nucleación no metálica, por ejemplo de mica, (según se describe con relación a la figura 20) la disposición ilustrada en la figura 19 puede utilizarse de manera más segura. El cristal iniciador de formación de diamante 19 está protegido por el disco de aislamiento de cristal de iniciación (capa de barrera) 51, que está hecho preferentemente de platino, pero que puede hacerse de cualquier metal descrito más arriba, a este efecto.

Utilizando el disco aislante 51, el contacto físico entre la extensión fundida de metal catalizador-solvente y el cristal iniciador de formación de diamante se evita hasta después de que la extensión de metal catalizador-solvente 43 haya sido saturada con el carbono procedente de la masa nutritiva 44. La programación es tal que esta saturación con carbono se produce después de que la capa de barrera 51 ha sido disuelta mediante aleación con el catalizador-solvente fundido. Cuando no se utiliza esta protección, la erosión del material constituido por el cristal iniciador de formación de diamante se produce de la manera descrita más arriba.

El cristal de iniciación de formación de diamante 39 está empotrado en la capa de soporte 38 con una cara cúbica descubierta y en contacto con el disco 51 para constituir la "plantilla" adecuada para el diamante que se desea formar. La masa 43 de catalizador-solvente metálico está dispuesta encima estando el disco 51 en contacto con su cara inferior, y una capa 44 de material nutritivo (tal como una fuente de carbono descrita más arriba, por

ejemplo diamante más una pequeña cantidad de grafito encima del catalizador-solvente) que contiene boro.

El diamante que contiene boro para la capa 44 puede prepararse fácilmente de la manera indicada en la patente a nombre de Wentorf, Jr y socios mencionada más arriba, que contiene una cantidad suficiente de aluminio. La utilización de diamante dopado con boro es preferible, ya que se necesitan pequeñas concentraciones de boro (superiores a una parte por millón del peso del catalizador-solvente), pero sin embargo el boro puede suministrarse de otra manera. Por tanto, puede situarse en la capa 44 un pequeño cristal de boro o de carburo de boro.

El contenido de aluminio necesario (por lo menos 0,25% del peso del catalizador-solvente) se obtendrá preferentemente utilizando una aleación de aluminio de los metales catalizadores, por ejemplo Fe + 3% en peso de aluminio.

Además del contenido de boro previsto, el material nutritivo 44 puede estar constituido por una fuente de carbono del tipo descrito más arriba.

Cuando se alcanzan la presión y la temperatura de funcionamiento, el catalizador-solvente metálico 43 en contacto con el grafito contenido en la sustancia nutritiva 44 se funde y este grafito se transforma en diamante. El catalizador-solvente en contacto con el diamante de la capa 44 se funde a temperaturas ligeramente superiores y disuelve el diamante. El catalizador-solvente en fusión se desplaza en la capa 44 y la fusión continúa desde la parte superior hasta la parte inferior en la capa 43. De este modo, cuando el catalizador-solvente fundido rico en carbono alcanza la capa 51 y forma una aleación con ella, contiene ya boro y aluminio dispuestos para penetrar en el diamante recién formado que se inicia cuando el metal catalizador fundido alcanza el cristal de ini-

ciación de formación de diamante 39 más frío y deposita el carbono  
procedente de la solución. Una parte del aluminio absorbe una cier  
ta cantidad del nitrógeno contenido en el sistema, mientras que o  
tra parte del aluminio penetra en el retículo del diamante. Una  
5 parte del aluminio que entra en el retículo actúa como compensador  
para cualquier cantidad de nitrógeno presente en el retículo, unien  
do los electrones de los átomos de nitrógeno, con lo cual estos áto  
mos de nitrógeno quedan ópticamente inactivos. El resto del alumi  
nio no está compensado y por algún motivo desconocido se acumula  
10 en forma de zonas planas alargadas y finas situadas verticalmente  
y cruzadas las unas respecto a las otras. Estas zonas parecen blan  
cas sobre el fondo azul oscuro del resto del diamante formado. Cuan  
do se observa en la dirección del eje cúbico decimétrico (es decir,  
desde la parte superior del diamante formado en la capa 43) estas  
15 zonas aparecen bajo la forma de bandas cruzadas perpendiculares las  
unas a las otras y que se extienden hacia las esquinas opuestas del  
cristal.

Los conjuntos de carga de las figuras 20-22, sirven  
para producir los sucesivos colores durante el crecimiento ininte  
20 rrumpido de un solo cristal. En cada uno de estos conjuntos de cé  
lulas, el cristal de iniciación de formación de diamante 39 está  
protegido por el disco de aislamiento 51 y está empotrado en la ca  
pa 38 con alguna orientación deseada. El elemento nutritivo (salvo  
las adiciones de agentes de dopado, sustancias de absorción de ga  
25 ses residuales y/o compensador) es el mismo que el que se ha des  
crito para la capa 44. Igualmente, cada uno de estos conjuntos de  
carga utiliza la capa de supresión de nucleación de diamante 42 (o  
42').

La capa de supresión de nucleación 42 está consti  
30 tuida por un material diferente, tanto del catalizador-solvente uti

lizado y del disco aislante empleado en cualquier conjunto de carga dado y se elige en el grupo de materiales descrito más arriba. La ventaja de la utilización simultánea de la capa de barrera y de la capa de supresión de nucleación ha sido descrita más arriba.

5 En la figura 20, los dispositivos que permiten producir las sucesivas zonas de coloración, son los tapones separados 43, 56 de catalizador-solvente, las capas dobles de elementos nutritivos 44, 57 y las sustancias de absorción de gases residuales y/o el disco compensador 58.

10 Gracias a esta disposición, para preparar un cristal de diamante que tiene un núcleo amarillo o verde cubierto con una formación incolora, el tapón de capa de catalizador-solvente metálico 43 debe estar sustancialmente exento de aluminio, titanio, circonio y manganeso, pero puede estar constituido por uno cualquiera de los metales catalizadores y aleaciones mencionadas. Para obtener un núcleo amarillo, la capa nutritiva 44 deberá incluir un contenido de nitrógeno no corregido. De manera similar, la capa de catalizador-solvente 43 contendrá la contaminación de nitrógeno que se presenta normalmente. Por tanto, en ausencia de un intento particular de compensar el nitrógeno normalmente presente, este contenido de nitrógeno actuará como agente de dopado del diamante formado inicialmente a partir del cristal de iniciación de formación de diamante 39 y dará a este diamante inicial un color amarillo profundo. A continuación, es posible hacer que el diamante formado sea incoloro utilizando un tapón de catalizador-solvente 56 que no contiene aluminio, en combinación con un disco 58 de aluminio, titanio o circonio. Una elevada concentración de aluminio (de 1 a 10% en peso del catalizador-solvente metálico) permitirá obtener la formación de diamante incoloro después de gastarse el elemento nutritivo de la capa 44.

15

20

25

30

Si se desea desarrollar el color amarillo inicial, se tomarán precauciones para asegurar una entrada retardada por difusión de cualquier cantidad notable de aluminio, titanio o circonio en la masa fundida antes de que se haya obtenido satisfactoriamente la formación de diamante amarillo. Cuando el disco 58 se ha aleado con la capa 56 de catalizador-solvente y ha atravesado el circuito de difusión facilitado por la capa nutritiva 44, existe un retardo de tiempo suficiente para la formación del núcleo amarillo.

Para desarrollar un núcleo verde, se necesitan concentraciones de nitrógeno muy importantes. Estas pueden obtenerse introduciendo compuestos de nitrógeno, por ejemplo nitruro de hierro, que se descomponen y que liberan una cantidad suplementaria de nitrógeno en el sistema de catalizador-solvente (capa 43).

Varios dispositivos pueden ser utilizados para aumentar el retardo de tiempo antes de la entrada de la sustancia de absorción de gases residuales y/o del compensador en el medio de formación de diamante. Por ejemplo, la sustancia de absorción de gases residuales y/o el compensador pueden alojarse en el tapón de transmisión de presión 38 o en el tapón 46 bajo la forma de un hilo, de una barra o de un lingote, o pueden estar separado del catalizador-solvente por una fina capa de un metal con punto de fusión elevado, tal como el platino, el iridio o el tungsteno.

Con el objeto de obtener un núcleo de diamante azul cubierto por un diamante incoloro, se tomarán precauciones para que el boro y el aluminio estén presentes al mismo tiempo para la formación inicial del diamante y que todo el boro sea agotado antes de que el tapón de catalizador-solvente 56 pueda ser contaminado. El catalizador-solvente para ambas capas 43 y 56 contendrá aluminio, (por ejemplo, hierro + 1-8% en peso de aluminio). El elemento de dopado a base de boro, estará totalmente situado en la región infe-

rrior de la capa nutritiva 44. Para la capa 42, se utilizarán materiales de supresión de nucleación no metálicos, tales como mica. Las disposiciones para la formación ulterior del diamante incoloro serán las mismas que las que se han descrito para la combinación  
5 de diamante amarillo y diamante incoloro.

La figura 21 representa de manera muy parecida a la figura 20 la preparación de un núcleo amarillo o verde. Se utiliza una sola capa de catalizador 43 en combinación con capas nutritivas separadas 44, 57 con una sustancia de absorción de gases  
10 residuales y/o un disco compensador 58 dispuesto entre ellas. La composición de la capa de catalizador-solvente 43 y de la capa nutritiva 44 determinará si el núcleo del nuevo diamante formado será amarillo o verde, según se describe con relación a la figura 20.

La figura 22 se refiere particularmente a la preparación de un diamante de núcleo azul utilizando una concentración  
15 localizada de átomos de boro situados en el disco 59 constituido por una aleación o un compuesto de boro.

El diamante formado a continuación (después de que se han agotado los átomos de boro) puede ser incoloro, amarillo pálido o verde pálido, si se desea. La capa metálica de catalizador-solvente 43 contiene preferentemente aluminio para dar una coloración azul por medio del boro. La capa de supresión de nucleación 42 ha de ser no metálica. La capa nutritiva 44, en combinación con la  
20 cantidad de aluminio contenida en la capa 43, determinará si el diamante formado ulteriormente será incoloro, amarillo pálido o verde pálido. Igualmente, si una concentración de aluminio bastante importante está presente en la capa de catalizador-solvente 43, el diamante formado inicialmente puede ser una gema "star".

Los medios utilizados para conseguir la diferencial  
30 de temperatura de la célula (aproximadamente a la mitad de la altura

de la célula) y el receptáculo de diamantes, son los que se han descrito más arriba.

Los catalizadores-solvente preferidos para la puesta en práctica de las características de coloración del invento son Fe, FeNi, FeNiCo, Fe-Al, Ni-Al, Fe-Ni-Al y Fe-Ni-Co-Al. Los elementos de supresión de nucleación preferidos son la mica natural y el cobalto y la barrera de aislamiento preferida está constituida por platino. Cuando se utiliza mica natural se someterá en primer lugar a la acción del fuego de la manera descrita más arriba. Cuando se utilizan aleaciones con un contenido de hierro más elevado, los diamantes obtenidos tienen un color amarillo más claro. Con mayores cantidades de Ni y/o Co, los diamantes resultantes tienen un color amarillo más profundo.

Para la construcción de recipientes de reacción descrita, la gama de presiones preferida se extiende desde 55 a 57 kilobars (kb) y las temperaturas preferidas están incluidas en la gama de 1330-1430°C.

#### EJEMPLOS

En cada uno de los siguientes ejemplos 1-5, la configuración de recipientes de reacción proporcionaba una diferencial de temperatura incluida entre 20 y 30°C, el elemento nutritivo consistía en una parte en peso de grafito SP-1 y tres partes en peso de diamante de malla 325 preparado por el método de película fina, los cristales iniciadores de formación de diamante tenían de 1/4 a 1/2 mm, el catalizador-solvente era 70Ni30Fe y se midieron las temperaturas utilizando un termopar Pt/Pt 10 Rh.

#### EJEMPLO 1

Presión	57 kb
Temperatura (14,0-14,2 mv)	1430-1450°C
Elemento nutritivo	210 mg

Capa de supresión de nucleación	ninguna
Tiempo	24 horas.

Se formaron conjuntamente por lo menos 10 cristales de diamante amarillo. El cristal iniciador de formación de diamante de 1/2 mm se disolvió un poco y había disminuido. Los cristales eran de forma octaédrica o cubo-octaédrica.

EJEMPLO 2

Presión	57 kb
Temperatura (14,0-14,2 mv)	1.430-1.450°C
Elemento nutritivo	210 mg
Capa de supresión de nucleación	Disco de Fe de 0,127 mm (5 milésimas de pulgada) con un agujero de 2,03 mm (80 milésimas de pulgada) (como en figura 2)
Tiempo	5 horas, 40 minutos

Se formó a partir del cristal iniciador de formación de diamante un solo cristal de diamante amarillo. No hubo nucleación parásita de diamante. El cristal era octaédrico con pequeñas superficies cúbicas en las puntas.

EJEMPLO 3

Presión	57 kb
Temperatura (14,0-14,2 mv)	1.430-1.450°C
Elemento nutritivo	210 mg
Capa de supresión de nucleación	como en el ejemplo 2, pero de diámetro ligeramente inferior al tapón 43
Tiempo	31,5 horas
Peso del diamante obtenido a partir	

del cristal iniciador

43,7 mg

Se formó un solo cristal, bien conformado, simétrico y relativamente exento de grietas. El cristal era un octaedro amarillo con pequeñas superficies cúbicas en las puntas. Se desarrolló un pequeño cristal de diamante en la parte inferior del tapón 43 no cubierta con el disco 42 de Fe. Este experimento confirmó la capacidad de supresión de nucleación del Fe. Sin embargo, se produjo una disolución parcial del cristal iniciador antes de empezar el nuevo crecimiento.

10 EJEMPLO 4

La presión, la temperatura y el peso del elemento nutritivo eran los mismos que en el ejemplo 1 y no se utilizó ninguna capa de supresión de nucleación. El tiempo fue de 24,5 horas. Como en el ejemplo 1, se formó un grupo de cristales amarillos por nucleación espontánea.

El cristal iniciador creció hasta aproximadamente 2 x 2 mm con un diamante "percebe" sujeto en él. Igualmente, se formaron otros cinco pequeños cristales individuales por nucleación espontánea.

20 EJEMPLO 5

Presión	58 kb
Temperatura (14,0-14,2 mv)	1.430-1.450°C
Elemento nutritivo	200 mg
Capa de supresión de nucleación	disco de Ti de 0,0254 mm (1 milésima de pulgada) como en la figura 2
Tiempo	43 horas
Peso del diamante formado a partir del cristal iniciador	147,6 mg

Se formó a partir del cristal iniciador un solo cristal amarillo claro. No se produjo nucleación espontánea del diamante. El contenido de grietas era menor. El cristal tenía un contenido de nitrógeno muy pequeño.

5 Los experimentos efectuados con diferentes construcciones de recipientes de reacción han confirmado las excelentes capacidades de supresión de nucleación del cobalto y de la mica natural y las útiles capacidades de supresión de nucleación del tungsteno. De la misma manera, se ha demostrado la inutilidad de la mica sintética, del platino, del níquel y del molibdeno como materiales de supresión de nucleación.

10 En cada uno de los siguientes ejemplos 6 y 7, la configuración del recipiente de reacción facilitó una diferencial de temperatura en la gama de 20-30°C, el elemento nutritivo consistía en una parte en peso de grafito SP-1 (National Carbon Company) y 3 partes en peso de diamante de malla 325 preparado por el método de película fina, los cristales iniciadores de formación de diamante utilizados tenía un tamaño de 1/4 a 1/2 mm, el catalizador-solvente era el 70Ni30Fe y se midieron las temperatura utilizando un termopar Pt/Pt 10 Rh.

20 EJEMPLO 6

	Presión	56 kb
	Temperatura (14,2 mv)	1.430-1.450°C
	Elemento nutritivo	210 mg
25	Capa de supresión de nucleación	disco de Mo de 0,254 mm (10 milésimas de pulgada con un agujero para el fragmento como en la fi gura 5.
30	Descripción del fragmento	diámetro de 1,01 mm

5 (40 milésimas de pulgada) con una altura de 0,254 mm (10 milésimas de pulgada; formando parte integrante de la masa 43

Tiempo 45 2/3 horas

Peso del diamante formado a partir del cristal iniciador Aproximadamente 60 mg

10 A pesar del fallo del disco de Mo como material de supresión de nucleación, se desarrolló a partir del cristal de iniciación un bonito diamante amarillo claro. Otros cuatro cristales de diamante se formaron espontáneamente, chocando e interfiriendo con el crecimiento óptimo del cristal iniciador. El fragmento actuó

15 perfectamente para impedir la formación de grietas en el diamante que se formó en el baño 43. El diamante formado a partir del cristal iniciador tenía la forma de un octaedro truncado con caras cúbicas modificadas.

EJEMPLO 7

20 Presión 57 kb  
Temperatura (14,1 mv) 1.420-1.440°C  
Elemento nutritivo 210 mg  
Capa de supresión de nucleación discos de Fe de 0,05-0,127 mm (2-5 milésimas de pulgada) el uno sobre el otro, con un agujero de 1,01 mm (40 milésimas de pulgada) en su centro para el fragmento como en la figura 5

25

30

5	Descripción del fragmento	diámetro de 1,01 mm (40 milésimas de pulgada) con una altura de 0,254 mm (10 milésimas de pulgada) de una sola pieza con la masa 43
	Tiempo	41 1/4 horas
	Peso del diamante formado a partir del cristal iniciador	96 mg

10                    Se formó a partir del cristal iniciador un bonito cristal amarillo claro y límpido. No se produjo ninguna nucleación de diamante espontánea. El cristal tenía la forma de un octaedro truncado con caras cúbicas modificadas. El fragmento 43' impidió con éxito la formación de grietas significativas en el crecimiento inicial del cristal.

15                    Por tanto, disponiendo a la vez de la capacidad de supresión de nucleación del diamante y de eliminación de las grietas del cuerpo del cristal del diamante nuevamente formado, se ha obtenido una mejora muy importante en el crecimiento controlado de diamantes de gran tamaño a partir del material constituido por un cristal iniciador de formación de diamante.

20                    Cada uno de los siguientes ejemplos representativo del crecimiento de gemas de calidad. En cada uno de los ejemplos 8-12, la presión de funcionamiento era de 57 kilobars; la temperatura de funcionamiento era de 1.500°C, y la capa nutritiva 44 estaba constituida por una mezcla de grafito y diamante con una relación de 1:3 (salvo la adición de pequeñas cantidades de otros materiales en los ejemplos 8, 10 y 11).

EJEMPLO 8

30                    Catalizador                    700 mg (98% de hierro, 1% de alumi-

nio, 1% de fósforo)

Disco de soporte 42      espesor 0,508 mm (0,020 pulgada),  
NaCl  
Hilo      hilo de níquel de 0,254 mm (0,010  
5      pulgada)  
Receptáculo de diamante 39'      25 mg (75% de diamante, 25%  
de grafito)  
Tiempo      23 horas  
Peso del diamante formado      14 mg

10      Se formó a partir del cristal iniciador de diamante  
conducido por hilo, un solo diamante claro (casi transparente como  
el agua) con pocas grietas internas. El cristal era un octaedro trun-  
cado con caras cúbicas modificadas.

EJEMPLO 9

15      Catalizador      700 mg (97,5% de hierro y 2,5% de  
aluminio)  
Disco de soporte 42      espesor 0,508 mm (0,20 pulgada),  
NaCl  
Hilo      Hilo de níquel único de 0,762 mm  
20      de diámetro (0,003 pulgada)  
Receptáculo de diamante 39'      25 mg (75% de diamante, 25%  
de grafito)  
Tiempo      25,5 horas  
Peso del diamante formado      16,6 mg

25      El diamante único obtenido a partir del cristal ini-  
ciador de formación de diamante inducido por hilo, era un diamante  
amarillo muy pálido con solamente muy pocas grietas pequeñas. Este  
cristal presentaba un efecto de fosforescencia dando una luz azula-  
da bajo el efecto de una iluminación de 2537 Å. Este diamante no era  
30      semiconductor, tenía un bajo contenido de nitrógeno y tenía la for-

ma de un octaedro truncado con caras cúbicas modificadas.

EJEMPLO 10

	Catalizador	700 mg (92,5% de hierro, 7,5% de aluminio) más aproximadamente 10 ppm de boro bajo la forma de $B_4C$
5		
	Disco de soporte 42	0,508 mm de espesor (0,020 pulgada), NaCl
	Hilos	Hilo de níquel de 0,127 mm de diámetro (0,005 pulgada) y un hilo de invar de 0,177 mm de diámetro (7 milésimas de pulgada)
10		
	Receptáculo de diamante 39'	25 mg (75% de diamante, 25% de grafito) más un disco de níquel de 0,050 mm (2 milésimas de pulgada con un diámetro de 4,74 mm (187 milésimas de pulgada)
15		
	Tiempo	aproximadamente 43 horas
20	Peso del diamante formado	18 mg (solamente a partir del hilo de níquel)

El único cristal de diamante se obtuvo a partir del hilo de níquel. El examen permitió descubrir que el hilo de invar no había entrado en contacto adecuadamente con el receptáculo de diamante 39'. El cristal era azul profundo, semiconductor, presentaba un débil efecto de fosforescencia y tenía la forma de un octaedro truncado con caras cúbicas modificadas.

EJEMPLO 11

30	Catalizador	700 mg (97% de hierro, 3% de aluminio) más 5 ppm de boro
----	-------------	--

	Disco de soporte 42	0,508 mm de espesor (0,020 pulgada), NaCl
	Hilo	un solo hilo de níquel de 0,127 mm de diámetro (0,005 pulgada)
5	Receptáculo de diamante 39'	25 mg (75% de diamante, 25% de grafito) más un disco de níquel de 0,05 mm (2 milésimas de pulgada) con un diámetro de 3,47 mm (137 milésimas de pulgada)
10	Tiempo	93 horas
	Peso del diamante formado	52 mg

El único cristal formado a partir del cristal iniciador inducido por hilo era de color azul pálido, era semiconductor y tenía un efecto de fosforescencia brillante bajo el efecto de luz ultravioleta de 2537 Å. Este cristal tenía la forma de un octaedro truncado con caras cúbicas modificada.

EJEMPLO 12

	Catalizador	700 mg (97% de hierro, 3% de aluminio)
20	Disco de soporte 42	0,508 mm de espesor (0,020 pulgada), NaCl
	Hilos	6 hilos de níquel de 0,127 mm de diámetro (0,005 pulgada)
25	Receptáculo de diamante 39'	se utilizó un solo cristal iniciador de diamante de 2-3 mm, orientado con su cara octaédrica hacia arriba en contacto con los hilos
	Tiempo	52 horas
30	Peso del diamante formado	6 cristales con un peso medio

de 14 mg

Se produjeron 6 cristales de diamante incoloros (uno a partir de cada cristal inducido por hilo). Los seis diamantes se formaron con una orientación cristalográfica paralela y con una cara octaédrica orientada hacia arriba.

En cada uno de los siguientes ejemplos 13-17, la presión de funcionamiento era de 55 kilobars; la temperatura de funcionamiento estaba incluida en la gama de 1.450-1.500°C, y la duración de la operación era de 5 horas. La capa de sustancia nutritiva 44 estaba constituida por una mezcla de grafito y de diamante con una relación de 1:3 y la masa de catalizador estaba hecha de una aleación de níquel-hierro (51% de Ni y 49% de Fe). En todos los ejemplos en los cuales el hilo ha sido utilizado como línea de crecimiento, se empleó hilo de níquel y un disco de aleación de Férrico (FeNiCo) (espesor de 0,050 mm -0,002 pulgada-; diámetro de 4,74 mm -0,187 pulgada-) se situó en contacto y entre las líneas de crecimiento y el diamante contenido en el receptáculo de cristal iniciador de formación 39'. En algunos casos, no se efectuó el contacto necesario durante la operación de carga de la célula y no se produjo formación de diamante. El receptáculo de cristal iniciador de formación 39' consistía en 0,025 g de una mezcla de diamante y grafito con una relación ponderal de 3:1. En todos los ejemplos, los cristales obtenidos a partir de las líneas de crecimiento de diamante limitadas, tenían un tamaño variable entre 3/4 y 1 mm y eran de color amarillo claro.

EJEMPLO 13

Disco de soporte 42

Espesor de 0,711 mm (0,028 pulgada), NaCl

Líneas de crecimiento

un hilo de 0,127 mm de diámetro (0,005 pulgada)

- un hilo de 0,254 mm de diámetro  
(0,010 pulgada)
- un hilo de 0,50 mm de diámetro  
(0,020 pulgada)
- 5                    Formación de diamante    se obtuvo un solo cristal a partir  
de los dos hilos de mayor diámetro;  
no se obtuvo ningún cristal a partir  
del hilo de 0,127 mm de diámetro  
(0,005 pulgada)
- 10                    EJEMPLO 14
- Disco de soporte 42    Pirofirita (silicato de alúmina) de  
0,517 mm de espesor (0,023 pulgada)  
calentada a 750°C
- Líneas de formación de  
15                    diamante                    un hilo de 0,127 mm de diámetro  
(0,005 pulgada)  
un hilo de 0,245 mm de diámetro  
(0,010 pulgada)  
un hilo de 0,50 mm de diámetro  
20                    (0,020 pulgada)
- Formación de diamantes: cada hilo de crecimiento dio lugar a  
la formación de un cristal único
- EJEMPLO 15
- Disco de soporte 42    Alúmina mecanizable de 0,528 mm de  
25                    espesor (0,028 pulgada)
- Líneas de formación    un hilo de 0,127 mm de diámetro  
(0,005 pulgada)  
un hilo de 0,254 mm de diámetro  
(0,010 pulgada)  
30                    un hilo de 0,50 mm de diámetro



gama de 0,508-1,016 mm (20-40 milésimas de pulgada).

En cada uno de los ejemplos 17-24, la configuración del recipiente de reacción facilitó una diferencial de temperatura incluida en la gama de 20-30°C, el elemento nutritivo consistía en una parte en peso de grafito SP-1 (National Carbon Company) y tres partes en peso de diamante de malla 325 preparado por el método de película fina, los cristales iniciadores tenían dimensiones de 1/4 a 1/2 mm y se midieron las temperaturas utilizando un termopar Pt/Pt 10 Rh.

EJEMPLO 17

	Presión	57 kb
	Temperatura (13,2 mv)	1.340-1.360°C
	Catalizador	51Ni49Fe
	Elemento nutritivo	210 mg
15	Capa de supresión de nucleación	Disco de Fe de 0,127 mm (5 milésimas de pulgada) cubriendo la totalidad de la parte inferior de la masa de catalizador-solvente
20	Barrera aislante	Disco de Ta de 0,127 mm (5 milésimas de pulgada) extendiéndose sobre toda la superficie del disco de Fe y contiguo al mismo.
25	Disposición de los cristales iniciadores	5 cristales iniciadores separados, en contacto con el disco de Ta
30	Duración	22 horas 40 minutos

Se produjeron 4 cristales amarillos, cada uno a partir de cada uno de cuatro de los cristales iniciadores. Un cristal iniciador dió lugar a la formación de un grupo de diamantes. Los diamantes formados tenían un tamaño variable entre 10 y 20 mg (1/20-1/10 quilate). Los cristales tenían pequeñas inclusiones cerca de una cara, pero por lo demás eran transparentes. En cada caso, la forma de un cristal era de un cubo octaédrico con caras cúbicas modificadas.

EJEMPLO 18

10	Presión	54 lb
	Temperatura (13,9 mv)	1.400-1.420°C
	Catalizador	51Ni49Fe
	Elemento nutritivo	210 mg
	Capa de supresión de nucleación	ninguna
15	Barrera de aislamiento	un disco de W de 0,0254 mm (1 milésima de pulgada) cubriendo toda la parte inferior de la masa de catalizador-solvente
20	Disposición de los cristales iniciadores	5 cristales iniciadores separados, en contacto con el disco de TW
25	Duración	5 horas

Se obtuvieron 5 cristales de color amarillo claro, uno en cada cristal iniciador. Los diamantes formados tenían un tamaño medio de 1,52 mg y cada uno medía aproximadamente un mm a lo largo de una cara cúbica. Los cristales estaban perfectamente formados, transparentes, y relativamente exentos de inclusiones.

30

En cada caso, el cristal tenía una forma cúbica-octaédrica con caras cúbicas modificadas.

Con la utilización de múltiples cristales de iniciación de formación de diamantes, se reduce la necesidad de suprimir la nucleación y con unas condiciones de funcionamiento adecuadas y una densidad de cristales iniciadores de un cristal iniciador por cada 8-10 mm<sup>2</sup> es posible dispensarse de la utilización del disco de nucleación.

EJEMPLO 19

10	Presión	56 kb
	Temperatura (13,4 mv)	1.360-1.380°C
	Catalizador	51Ni49Fe
	Elemento nutritivo	450 mg
15	Capa de supresión de nucleación	disco de Co de 0,127 mm (5 milésimas de pulgada) con un agujero de 0,381 mm (150 milésimas de pulgada) de diámetro
20	Barrera de aislamiento	disco de Pt de 0,0254 mm (1 milésima de pulgada), como en la figura 12
	Disposición de los cristales iniciadores	Como en la figura 12
	Tiempo	67 horas
25	Peso del diamante formado	213 mg

Los diamantes formados tenían un color amarillo y eran de calidad gema. Otros tres cristales muy pequeños se formaron en la región ocupada por los diamantes obtenidos a partir de los cristales iniciadores. La forma de los cristales era la de un octaedro truncado con caras cúbicas modificadas.

EJEMPLO 20

	Presión	57 kb
	Temperatura (13,3-13,6 mv)	1.360-1.400°C
	Catalizador	51Ni49Fe
5	Elemento nutritivo	400 mg
	Capa de supresión de nucleación	disco de Fe de 0,127 mm (5 milésimas de pulgada) (figura 11)
	Barrera de aislamiento	disco de Mo de 0,127 mm (5 milésimas de pulgada) (figura 11)
10	Disposición de los cristales iniciadores	como en la figura 11
	Duración	85 horas
15	Peso de diamante formado	190,4 mg

Se formó un bonito cristal único de calidad gema y de color amarillo. La forma del cristal era octaédrica cúbica.

EJEMPLO 21

	Presión	56 Kb
20	Temperatura (13,7 mv)	1.390-1.405°C
	Catalizador	51Ni49Fe
	Elemento nutritivo	400 mg
	Capa de supresión de nucleación	Disco de Co de 0,228 mm (9 milésimas de pulgada) con un agujero de 0,381 mm de diámetro (150 mi- lésimas de pulgada)
25	Barrera de aislamiento	Disco de Pt de 0,0254 mm (1 milésima de pulgada) en el agujero de 0,381
30		

mm de diámetro (150 milésimas de pulgada)

Disposición de los cristales iniciadores como en la figura 12  
5 Duración 68 3/4 horas  
Peso del diamante formado 156 mg

Se obtuvo una única gema de bonito color amarillo dorado de forma octaédrica cúbica con bordes octaédricos modificados.

EJEMPLO 22

10 Presión 56,5 kb  
Temperatura (13,2 mv) 1.345-1.360°C  
Catalizador Fe + 3% en peso de Al  
Elemento nutritivo 500 mg  
Capa de supresión de nucleación ninguna  
15 Barrera de aislamiento Disco de Pt de 0,025 x 0,50 x 0,50 mm (1 x 20 x 20 milésimas de pulgada)  
Disposición de los cristales iniciadores Como en la figura 12  
20 Duración 160 horas  
Peso de diamante formado 206 mg

Se obtuvo un solo cristal bonito y casi incoloro. La forma del cristal era de un octaedro cúbico truncado con caras cúbicas modificadas; este cristal presenta un efecto de fosforescencia durante más de una hora de exposición a una luz de 2537 Å; 25 permite una transmisión elevada y sustancialmente uniforme de luz ultravioleta desde aproximadamente 2250 Å - 3,30 μ y desde 6,00 μ hasta 50 μ; es semiconductor y termoluminiscente. La conductividad térmica del cristal a 80°K era de por lo menos 180 watio/cm°K.

EJEMPLO 23

	Presión	Como en el ejemplo 22
	Temperatura (13,2 mv)	como en el ejemplo 22
	Catalizador	como en el ejemplo 22
5.	Elemento nutritivo	como en el ejemplo 22
	Capa de supresión de nucleación	ninguna
	Barrera de aislamiento	disco de Pt de 0,025 x 0,50 x 0,50 mm (1 x 20 x 20 milésimas de pulgada)
10	Disposición de los cristales iniciadores	Como en la figura 12
	Duración	161 horas
	Peso de diamante formado	256 mg

Además del diamante formado a partir del cristal iniciador se formó otro pequeño cristal de diamante (22 mg) que interfería ligeramente con el crecimiento del diamante obtenido a partir del cristal iniciador y que era incoloro y de calidad gema. Se pulieron las grietas para obtener un cristal de 194 mg. Este cristal tenía propiedades de fosforescencia, transmisión de radiaciones ultravioletas, conductividad eléctrica, conductividad térmica y termoluminiscencia como en el ejemplo 22. La resistencia a la abrasión era muy elevada. Ya que se retiran muy pequeñas cantidades de diamante para efectuar la prueba de abrasión con esmeriladora, las mediciones son difíciles de realizar con precisión cuando se retiran grandes cantidades de corindón. Los resultados de las pruebas indicaron relaciones de esmerilado variables entre 120.000 a 168.000 en tres gramos de cristales iniciadores de formación de diamante.

EJEMPLO 24

30                      Presión                      55 kb

	Temperatura	1.300°C
	Catalizador	95Fe5Al (precaleado)
	Elemento nutritivo	500 mg
5	Capa de supresión de nucleación	Mica natural (tratada al fuego) de 0,054 mm (2 milésimas de pulgada) en forma de disco con un agujero de 0,177 mm de diámetro (7 milésimas de pulgada)
10	Barrera aislante	Disco de Pt de 0,025 x 0,50 x 0,50 mm (1 x 20 x 20 milésimas de pulgada)
15	Disposición de los cristales iniciadores	Como en la figura 15
	Duración	190 horas
	Peso de diamante formado	140 mg

Se formó un solo cristal casi totalmente exento de grietas. El cristal tenía una forma de un octaedro truncado. Además de las caras (111) el cristal tenía caras cúbicas (100), caras dodecaédricas (110) y caras (113)

Los experimentos han demostrado la falta de utilidad de la mica sintética, del platino, del níquel y del molibdeno como materiales de supresión de nucleación.

Después de terminar cada operación y después de reducir la temperatura y la presión para permitir la extracción del recipiente de reacción 30, el diamante formado que está empujado en el catalizador-solvente metálico 43 solidificado, se separa fácilmente del emplazamiento de formación. El diamante o los diamantes así preparados pueden retirarse fácilmente rompiendo la

masa 43. Las designaciones de los cristales iniciadores de formación de diamante son esquemáticas y no pretenden representar la disposición preferida.

5 Los cristales resultantes de la práctica del invento desarrollan simetrías determinadas por la cara del cristal iniciador de formación de diamante, seleccionada como patrón. Por tanto, un cristal de diamante formado a partir de una cara cúbica (100) del cristal iniciador, será simétrico alrededor del eje del cubo, y en el caso de diamantes casi incoloros, dicho cristal producirá  
10 la propiedad única de fosforescencia descrita más arriba. Aunque puedan encontrarse cristales simétricos alrededor de otros ejes utilizando otras caras del cristal iniciador de supresión de diamante [ por ejemplo (110), (111), (113)] para determinar la configuración de desarrollo del diamante, los diamantes simétricos alrededor del eje del cubo proporcionan la mayoría de los cristales  
15 y son de la mejor calidad por un volumen de célula de reacción dado durante un tiempo de crecimiento dado.

Una característica importante del invento consiste en que el cristal iniciador de formación determina la configuración de crecimiento del nuevo diamante, pero no forma parte de  
20 éste, asegurando así un crecimiento simétrico sin que su interior sea oscurecido por la presencia del cristal iniciador.

En cada uno de los ejemplos siguientes 25-29, la configuración del recipiente de reacción facilitó una diferencial de temperatura incluida en la gama de 20-30°C, el elemento nutritivo consistía en una parte en peso de grafito SP-1 y tres partes  
25 en peso de diamante de malla 325 preparado por el método de película fina, los cristales iniciadores utilizados tenían un tamaño de 1/4 a 1/2 mm y se midieron las temperaturas utilizando un termopar de Pt/Pt 10 Rh.  
30

EJEMPLO 25

	Presión	56 kb
	Temperatura (13,3-13,3 mv)	1.340-1.370°C
	Catalizador	Fe + 3% en peso de Al
5	Elemento nutritivo	500 mg + 0,05 mg de cristal B <sub>4</sub> C
	Capa de supresión de nucleación	Ninguna
	Barrera de aislamiento	Disco de Pt de 0,025 mm (1 milésima) como en la figura 19
10	Disposición de los cristales iniciadores	Como en la figura 19
	Duración	- 165 horas
	Peso de diamante formado	287,5 mg

15 El diamante formado a partir del cristal inicia-  
dor era azul oscuro con unas bandas o zonas crizadas característi-  
cas descritas más arriba. El cristal de alta calidad tenía pocas  
grietas internas, presentaba un cierto efecto de fosforescencia  
después de someterlo a una luz de 2537 Å y era fuertemente semicon-  
20 ductor. Un segundo pequeño cristal se formó en el campo de forma-  
ción del cristal de grandes dimensiones obtenido a partir del cris-  
tal iniciador. El diamante de grandes dimensiones era un octaedro  
truncado con caras cúbicas modificadas y simétrico alrededor del  
eje del cubo paralelo al eje vertical del recipiente 30.

25 EJEMPLO 26

	Presión	Como en el ejemplo 25
	Temperatura (13,2-13,3 mv)	Como en el ejemplo 25
	Catalizador	Como en el ejemplo 25
	Elemento nutritivo	500 mg + 0,05 mg B <sup>10</sup>
30	Capa de supresión de nucleación	Ninguna

Barrera de aislamiento Disco de Pt de 0,0254 mm (1 milésima de pulgada) como en la figura 19

Disposición de los cristales

5 iniciadores como en la figura 19

Duración 163,2/3 horas

Peso de diamante formado 194,7 mg

10 Se obtuvo un solo cristal relativamente exento de grietas con una ampliación de 15X. El color era azul oscuro con una banda cruzada blanca todavía más distinta que en el diamante producido en el ejemplo 25. Este cristal presentaba también un ejemplo de fosforescencia en cierto grado a partir de la totalidad de su masa salvo las bandas que parecían oscuras y la piedra presentaba una elevada semiconductividad. El diamante tenía la forma  
15 de un octaedro truncado con caras cúbicas modificadas.

Haciendo experimentos similares con un sistema sustancialmente exento de aluminio el diamante obtenido a partir del cristal iniciador resultó ser de color amarillo-verde.

EJEMPLO 27

20 Presión 57 kb  
Temperatura (aproximadamente 14,1 mv) 1.420-1.440°C  
Catalizador 30Fe70Ni conteniendo aproximadamente 10 ppm de Al  
25 Elemento nutritivo 200 mg + 2,4 mg B<sub>4</sub>C  
Capa de supresión de nucleación Disco de Co de 0,127 mm (5 milésimas de pulgada) con en su centro, un agujero de 0,203 mm (80 milésimas de pulgada)  
30

	Barrera de aislamiento	Disco de Pt de 0,0127 mm (1/2 milésima de pulgada)
5	Disposición de los cristales iniciadores	los cristales cubiertos con Pt sobresalen en el agujero formado en el disco de Co
	Duración	46 horas
	Peso del diamante formado	66,5 mg

10 Se formó un diamante de color amarillo-verde a  
partir del cristal iniciador, con forma de octaedro dotado de pe-  
queñas caras cúbicas en sus puntas. Se comprobó que el contenido  
de boro era importante y no uniforme y que el cristal era fuerte-  
mente semiconductor. El cristal no presentó ninguna evidencia de  
15 absorción en la región infrarroja con longitudes de onda de 2800  
cm<sup>-1</sup>, indicando que no contenía aluminio no ionizado (no compensa-  
do).

EJEMPLO 28

	Presión	Como en el ejemplo 27
	Temperatura (aproximadamente 14,1 mv)	Como en el ejemplo 27
20	Catalizador	Como en el ejemplo 27
	Elemento nutritivo	200 mg + 5 mg B <sup>10</sup>
	Capa de supresión de nucleación	Disco de Co de 0,127 mm (5 milésimas de pulgada) con un agujero de 0,203 mm 25 (80 milésimas de pulgada) en su centro
	Barrera de aislamiento	Disco de Pt de 0,025 mm (1 milésima de pulgada)
30	Disposición de los cristales ini- ciadores	Como en el ejemplo 27

Duración 78 horas  
Peso de diamante formado 114 mg

5 Se obtuvo un solo diamante de color amarillo-verde con estrias azul-verde oscuras. El contenido del boro (del orden de 500 ppm) era elevado, aunque no uniforme. La forma del cristal, la conductividad eléctrica y la absorción de radiaciones infrarrojas eran similares a las del producto del ejemplo 27.

10 Los diamantes amarillo-verde que se encuentran en la naturaleza no son semiconductores. Estos cristales presentan la combinación única de tamaño, semiconductividad, resistencia y ausencia de absorción en la banda de absorción de 3,30 - 3,75. Por este motivo, estos cristales pueden ser empleados como ventanas en recipientes de reacción de alta presión con el objeto de supervisar las bandas de absorción de materiales, bajo presión y tensión más  
15 elevada.

EJEMPLO 29

Presión 56 kb  
Temperatura (13,3-13,4 mv) 1.360-1.380°C  
Catalizador 16,7 Co, 41,3 Fe,  
20 42 Ni  
Elemento nutritivo (como en la figura 5) 120 mg para la capa 57 y 340 mg para la capa 58.  
Sustancia de absorción de gases residuales Disco de 0,254 mm  
25 (10 milésimas de pulgada) para Zr  
Capa de supresión de nucleación disco de Co de 0,127 mm (5 milésimas de pulgada)  
30 Barrera de aislamiento Disco de Pt de 0,025.

mm (1 milésima de pulgada).

Disposición de los cristales  
iniciadores

Cristal iniciador de 1/2  
mm como en la figura 21

5

Duración

Aproximadamente 20 horas

10

Debido a la utilización de una temperatura demasia  
do baja se obtuvo la formación de un grupo. Algunos cristales eran  
incoloros. Algunos eran amarillos y un solo cristal tenía una por-  
ción incolora adyacente a una porción amarilla. La formación ini-  
cial era de color amarillo. Todos los diamantes eran pequeños con  
un tamaño de aproximadamente 1 mm.

15

Los diamantes de calidad gema han sido obtenidos  
en la práctica de este invento bajo la forma de piedras casi inco-  
loras, piedras amarillo claro transparentes y amarillo claro oscu-  
ras. La expresión "incoloro" se utiliza de manera intercambiable  
con la expresión "blanco" o la expresión "transparente como el  
agua". Los cristales casi incoloros son típicamente octaedros trun-  
cados con caras cúbicas modificadas, mientras que las piedras ama-  
rillas son octaedros perfectamente formados con zonas truncadas me-  
nores y con una punta reducida. Esta última forma es excelente pa-  
ra obtener un peso elevado cuando se cortan bajo la forma de un  
diamante redondo.

20

25

Las piedras casi incoloras tenían una valoración  
variable entre H y J en la escala de valoración GIA que tiene va-  
lores que se extienden desde D (incoloro) hasta N (amarillo). Se  
producen ocasionalmente inclusiones de catalizador-solvente en los  
cristales extraídos del aparato, pero muchas de estas inclusiones  
pueden ser cortadas en la preparación de un diamante tallado. Bajo  
ampliación de 45% estos cristales pueden presentar diminutas inclu-  
siones blancas no visibles con una ampliación normal de 10X que se

30

utiliza en la calificación de los diamantes. Estas inclusiones diminutas no afectan el brillo de los cristales y no se consideran como grietas.

Los diamantes casi incoloros obtenidos a partir de una cara cúbica presentan un efecto de fosforescencia después de su excitación con luz ultravioleta ( $2537 \text{ \AA}$ ) con un dibujo característico en el cual un par de bandas lineales no fosforescentes cruzadas aparecen en contraste con el resto del cristal que fosforesce. Contrariamente a los diamantes naturales que presentan un efecto de fosforescencia, estos diamantes casi incoloros presentan este efecto de fosforescencia durante un tiempo muy largo, por ejemplo del orden de una hora. Los diamantes fosforescentes tienen un bajo contenido de nitrógeno.

Aunque todas las piedras naturales que tienen una puntuación de G o inferior (progresando hacia N) en el sistema de puntuación de color GIA tienen una amplia banda de absorción de radiaciones ultravioleta aproximadamente en  $4155 \text{ \AA}$ , ninguno de los diamantes casi incoloros con calificación H-J preparados de acuerdo con el invento, presenta esta banda de absorción de radiaciones ultravioletas, es decir que estos cristales presentan una respuesta sustancialmente plana desde  $2250 \text{ \AA}$  hasta más de  $4500 \text{ \AA}$ . Este fenómeno hace que estas piedras sean particularmente útiles como cristales para espectrómetros destinados a controlar radiaciones en la gama que se extiende desde las radiaciones visibles hasta las radiaciones ultravioletas.

Además, los diamantes incoloros de la gama H-J (escala GIA) preparados de acuerdo con el invento son buenos semiconductores cuando presentan trazas de boro. Una cantidad más importante de boro (aproximadamente  $1/4 \text{ ppm}$  o más) da lugar a una coloración azul del cristal. La combinación del tamaño del cristal

(superior a 1/20 quilate, en particular los que tienen un tamaño superior a 1/5 quilate), la semiconductividad y la claridad casi incolora permitida por estos diamantes y que no se observa en los diamantes naturales proporciona una excelente capacidad para construir células de alta presión destinadas a controlar las bandas de absorción de materiales sometidos a la aplicación simultánea de presión elevada y de una tensión. Por tanto, estos diamantes de cristal único de gran tamaño y casi incoloros pueden utilizarse en ventanas para células de alta presión que permiten realizar observaciones durante operaciones de alta presión.

Igualmente, aparentemente debido a: a) la diferencia en el contenido de nitrógeno y b) la manera con la cual el nitrógeno está presente, los diamantes casi incoloros producidos de acuerdo con el invento presentan una conductividad térmica muy superior a las incluidas en la gama de aproximadamente 10-100°K y una resistencia a la abrasión superior a la que se encuentra en los diamantes naturales de cristal único sometidos a la prueba de abrasión. El contenido de nitrógeno inferior a 10<sup>16</sup> átomos de nitrógeno por cm<sup>3</sup> (inferior a 20 ppm de N) de los diamantes según el invento, es particularmente eficaz para aumentar tanto la conductividad térmica como la resistencia a la abrasión.

Si bien la conductividad térmica del diamante natural no rebasa aproximadamente 120 wátios/cm<sup>2</sup>K (a 80°K) el diamante incoloro según el invento tiene un valor de 180 wátios/cm<sup>2</sup>K a la misma temperatura.

Para determinar la calidad de resistencia a la abrasión en la prueba de abrasión con muela abrasiva (relación de esmerilado) se tiene en cuenta el volumen de corindón (retirado de una muela abrasiva de partículas de tamaño 60) en pulgadas cúbicas, retirado por cada gramo de diamante consumido. Durante esta prueba se orienta el diamante de modo que la dirección mas re-

sistente a la abrasión sea orientada hacia la rueda (dirección (110) en la cara cúbica). Durante la prueba, el avance de la muela abrasiva ha sido de 0,025 mm (0,001 pulgada) a cada pasada. El diamante casi incoloro según el invento (contenido de N inferior a 20 ppm) presentó relaciones de abrasión variables entre 32.000 y 200.000 pulgada cúbica/gramo de diamante, mientras que el diamante natural incoloro dió lugar a relaciones de abrasión incluidas entre 12.000 y 64.000 pulgadas cúbicas/gramo de diamante.

Los diamantes casi incoloros según el invento no presentan efecto de fluorescencia bajo el efecto de la luz ultravioleta de longitud de onda larga (3660 Å). Sin embargo, bajo el efecto de luz ultravioleta de onda corta (2537 Å) estos diamantes presentan un fuerte efecto de fluorescencia en tonalidades amarillas y verdes.

Por tanto, puede concluirse que los diamantes casi incoloros (H a J en la escala de valoración GIA) con reducido contenido de nitrógeno, según el invento, son superiores al diamante natural para ser utilizados como radiadores térmicos a temperaturas criogénicas y proporcionan piedras más resistentes a la abrasión (y por tanto más duraderas).

En resumen, la presente patente de invención que se solicita deberá recaer en las siguientes:

25

30

1

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de material cons-  
tituido por diamante que incluye las operaciones que consisten  
en: someter a presión un recipiente de reacción que contiene  
5 un material constituido por un cristal iniciador de formación  
de diamante y un material que incluye una fuente de carbono o  
una fuente de carbono que contiene una impureza para colorear  
el diamante durante su formación, separados por una masa de ma-  
terial que incluye un catalizador-solvente o un catalizador-  
10 solvente que contiene una impureza para colorear el diamante  
durante su formación, hasta conseguir una presión situada en  
la región estable de formación de diamante del diagrama de  
fase del carbono; calentando simultáneamente dicho recipiente  
de reacción de tal manera que el material constituido por el  
15 cristal iniciador de formación de diamante esté sometido a una  
temperatura próxima a la temperatura mínima de dicha región  
y de tal manera que dicha fuente de carbono esté a una tempe-  
ratura próxima a la temperatura máxima de dicha región, con  
lo cual se crea un gradiente de temperatura entre dicho mate-  
20 rial constituido por un cristal iniciador de formación de dia-  
mante y la fuente de carbono; caracterizado porque se inhibe  
el crecimiento del diamante por lo menos en uno de los siguien-  
tes grupos de emplazamientos (a) en el material constituido  
por el cristal iniciador de formación de diamante hasta que  
25 el material catalizador-solvente haya sido saturado con car-  
bono, (b) en la proximidad del material constituido por dia-  
mante y (c) en una combinación de dichos desplazamientos,  
en las condiciones de funcionamiento, hasta que se haya for-  
mado a partir de dicho material constituido por el cristal  
30 iniciador de formación de diamante, un perfil sustancial de

1 crecimiento del diamante.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha fase de inhibición incluye la operación que consiste en suprimir la nucleación espontánea en la proximidad de dicho material constituido por el cristal iniciador de formación de diamante.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicha fase de inhibición incluye además la operación que consiste en suprimir la nucleación espontánea en la mayor parte de dicho material constituido por un cristal iniciador de formación de diamante, permitiendo sin embargo, el crecimiento del diamante a lo largo de un eje predeterminado.

4. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicha fase de inhibición incluye además la operación que consiste en aislar dicho material constituido por un cristal iniciador de formación de diamante, con relación a dicho catalizador-solvente hasta que dicho catalizador-solvente haya sido saturado con carbono, con lo cual se impide la erosión del material constituido por el cristal iniciador de formación de diamante.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha fase de inhibición incluye la operación que consiste en aislar dicho material constituido por un cristal iniciador de formación de diamante con relación a dicho catalizador-solvente hasta que dicho catalizador-solvente haya sido saturado con carbono, con lo cual se evita la erosión de dicho material constituido por un cristal iniciador de formación de diamante.

6. Procedimiento según la cualquiera de las reivin-

1           dicaciones 1 a 5, caracterizado porque dicho material consti-  
tuido por un cristal iniciador de formación de diamante es un  
cristal único.

5           7. Procedimiento según las reivindicaciones 1-5,  
caracterizado porque dicho material constituido por un cris-  
tal iniciador de formación de diamante incluye una pluralidad  
de cristales.

10           8. Procedimiento según una cualquiera de las ante-  
riores reivindicaciones, caracterizado porque la impureza se  
elige en el grupo que consiste en un material de dopado, un  
material de absorción de gases residuales, un material compen-  
sador y una mezcla de cualesquiera de los materiales anteriores,  
en una cantidad por lo menos suficiente para dar al producto  
a base de diamante un color, unos dibujos coloreados o una  
15           coloración en zonas predeterminadas.

          . 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivin-  
dicaciones anteriores, caracterizado porque dicho material  
constituido por un cristal iniciador de formación de diamante,  
dicha fuente de carbono y dicho catalizador-solvente se sitúan  
20           en una pila plana en el interior de dicho recipiente de reac-  
tor.

          10. Procedimiento según la reivindicación 9, carac-  
terizado porque dicha fase de inhibición se realiza interpo-  
niendo en el recipiente de reacción, entre dicho material cons-  
tituido por un cristal iniciador de formación de diamante y  
25           dicha masa de catalizador-solvente, antes de las operaciones  
de presurización y calentamiento, una capa inhibidora de la  
reacción.

30           11. Procedimiento según la reivindicación 1, -

1        caracterizado porque incluye la operación que consiste en in  
terponer en el recipiente de reacción, entre dicho material  
constituido por un cristal iniciador de formación de diamante  
5        y dicha masa de catalizador-solvente, antes de introducir el  
recipiente de reacción en dicho dispositivo para aplicar una  
temperatura elevada y una presión elevada, por lo menos uno  
de los siguientes grupos de capas:

10        a. una capa de supresión de nucleación sustancial-  
mente inerte al recipiente de reacción y a su contenido en  
dichas condiciones de funcionamiento y que tiene por lo menos  
un orificio en dicha capa entre dicho material constituido  
por un cristal iniciador de formación de diamante y dicha ma  
sa de catalizador-solvente en dichas condiciones de funciona  
miento.

15        b. una capa de supresión de nucleación que funde a  
una temperatura superior a la de dicha masa de catalizador-  
solvente y constituida por un material diferente de dicha ma-  
sa;

20        c. una capa aislante que tiene un punto de fusión,  
cuando está en contacto con el diamante, que es superior al  
punto de fusión de dicha masa de catalizador-solvente cuando  
dicha masa está saturada con carbón disuelto.

25        12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 11,  
caracterizada porque dicha capa es una barrera de supresión  
de nucleación sustancialmente inerte al recipiente de reacción  
y a su contenido en dichas condiciones de funcionamiento, y  
que tiene por lo menos un orificio en dicha capa entre dicho  
material constituido por un cristal iniciador de formación de  
diamante y dicha masa de catalizador-solvente en dichas condi  
30        ciones de funcionamiento.

1                   13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracte-  
terizado porque el material catalizador-solvente incluye por  
lo menos un pequeño bloque que se extiende a través de un ori-  
ficio formado en dicha capa de barrera de supresión de nuclea-  
5                   ción para interconectar dicha masa de dicho material cataliza-  
dor-solvente y dicho material constituido por un cristal ini-  
ciador de formación de diamante.

                  14. Procedimiento según la reivindicación 12, caracte-  
terizado porque por lo menos uno de dicho orificio está adap-  
10                   tado para incluir un recorrido limitado de crecimiento de dia-  
mante que se extiende a través de dicha barrera y que interco-  
necta dicha masa de dicho material catalizador-solvente y un  
volumen que contiene dicho material constituido por un cristal  
iniciador de formación de diamante.

15                   15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracte-  
terizado porque, dispuesto en dicho orificio, se encuentra un  
alambre macizo de material catalizador-solvente para la reac-  
ción de fabricación de diamante.

                  16. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 11,  
20                   caracterizado porque dicha capa es una capa de supresión de nu-  
cleación que funde a una temperatura superior a la de dicha ma-  
sa de catalizador-solvente y que está constituida por un mate-  
rial diferente del material de dicha masa.

25                   17. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 11,  
caracterizado porque dicha capa es una capa aislante que tiene  
un punto de fusión, cuando está en contacto con el diamante,  
que es superior al punto de fusión de dicha masa catalizador-  
solvente cuando dicha masa está saturada con carbono disuelto.

30                   18. Procedimiento según la reivindicación 11, caracte-  
terizado porque se utilizan dos capas diferentes en una combi-

1 nación que incluye:

a. una capa de supresión de nucleación sustancialmente inerte al recipiente de reacción y a su contenido en dichas condiciones de funcionamiento y que está en contacto con dicha masa de material catalizador-solvente; y

b. una capa aislante que tiene un punto de fusión, cuando está en contacto con el diamante, que es superior al punto de fusión de dicha masa de catalizador-solvente cuando dicha masa está saturada con carbón disuelto y que está dispuesta entre dicho material constituido por un cristal iniciador de formación de diamante y dicha masa de material catalizador-solvente.

19. Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque dicha capa aislante está separada de dicha masa de catalizador-solvente por dicha capa de supresión de nucleación y porque dicha capa de supresión de nucleación incluye por lo menos un orificio que la atraviesa en dichas condiciones de funcionamiento.

20. Procedimiento según las reivindicaciones 19, caracterizado porque dicha capa aislante está separada de dicha masa de catalizador-solvente por dicha capa de supresión de nucleación y dicha capa de supresión de nucleación funde a una temperatura superior a dicha masa de catalizador-solvente y está constituida por un material diferente de dicha masa.

21. Procedimiento según las reivindicaciones 11-20, caracterizado por la mejora que incluye la operación que consiste en añadir al contenido del recipiente de reacción, antes de someterlo a dichas condiciones de temperatura y presión de funcionamiento, un componente elegido en el grupo que consiste en un material de dopado, un material de absorción de gases residuales, un material compensador y una mezcla de cualesquiera de los ma

1     teriales anteriores en una cantidad suficiente por lo menos pa  
ra dotar el diamante producido de un color predeterminado, de  
una configuración de colores o de una coloración de zonas.

5     22. Procedimiento según las reivindicaciones 11-21,  
caracterizado porque dicho material constituido por un cristal  
iniciador de formación de diamante es un solo cristal.

10    23. Procedimiento según la reivindicación 22, carac-  
terizado porque el material constituido por un cristal inicia-  
dor de formación de diamante está orientado de tal manera que  
una fase de su cubo esté en contacto con dicha capa de barrera  
o con la masa de catalizador-solvente.

15    24. Se reivindica por último como objeto sobre el que  
ha de recaer la patente de invención que se solicita: PROCEDI-  
MIENTO PARA LA PRODUCCION DE MATERIAL CONSTITUIDO POR DIAMANTE.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre  
sente memoria descriptiva que consta de setenta y cinco páginas  
mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 2 Marzo de 1976

BERNARDO UNGRIA

P.º



20

25

30



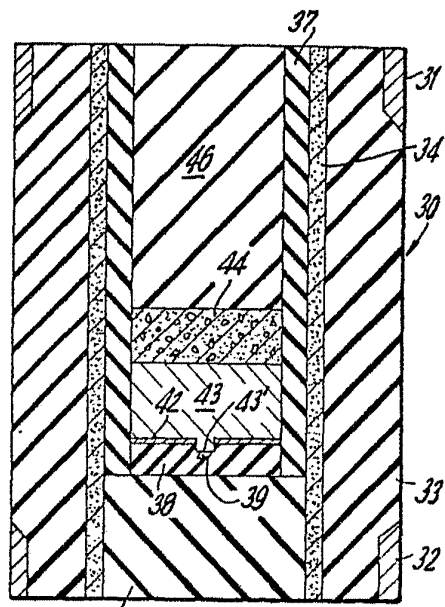


FIG. 5

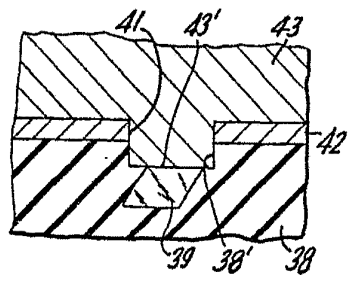


FIG. 6

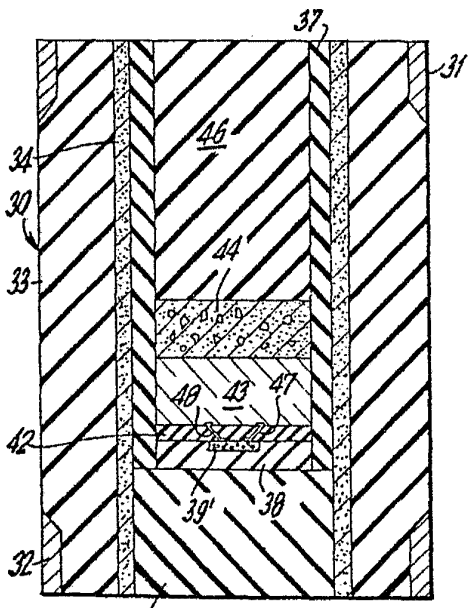


FIG. 7

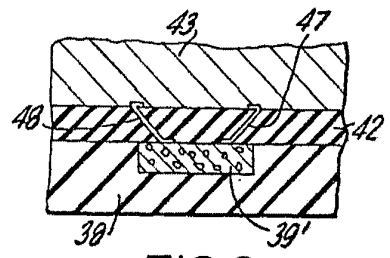


FIG. 8

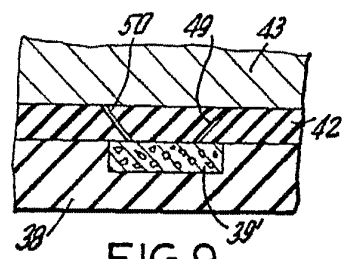


FIG. 9

ESCALA VARIABLE  
Madrid, 2 marzo 1976  
BERNARDO UNGRIA  
P. I.

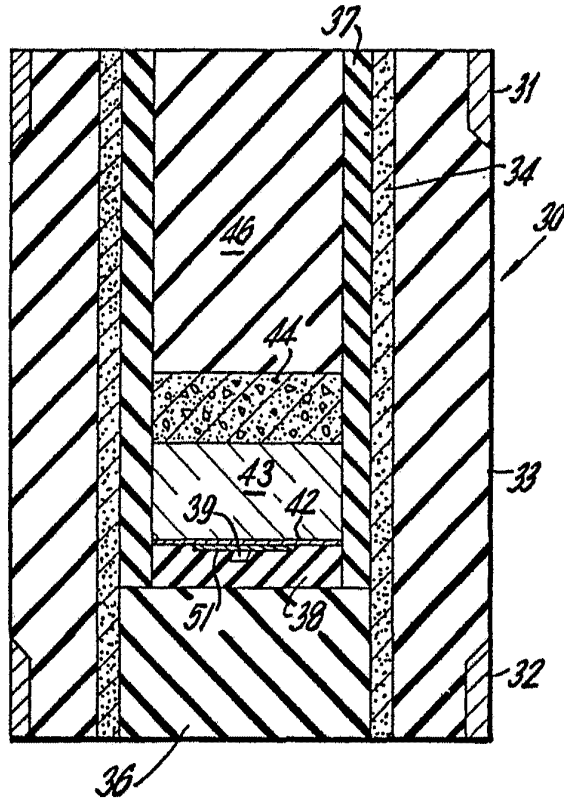


FIG. 10

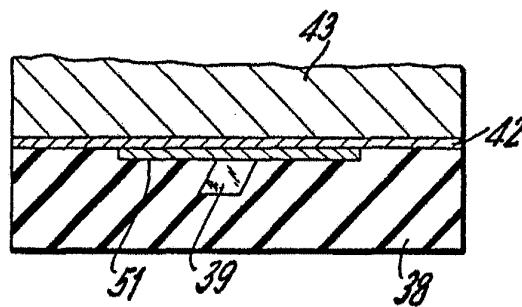


FIG. 11

ESCALA VARIABLE  
Madrid, 2 marzo 1.976  
BERNARDO UNGRIA  
P. P.

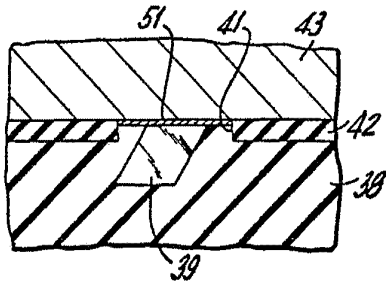


FIG. 12

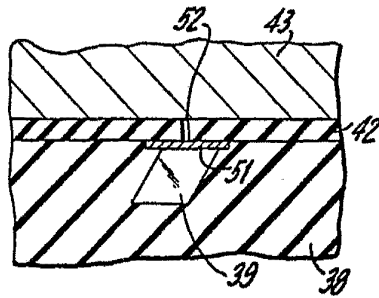


FIG. 15

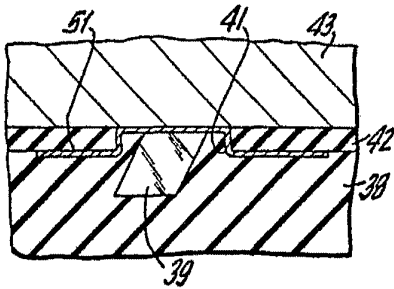


FIG. 13

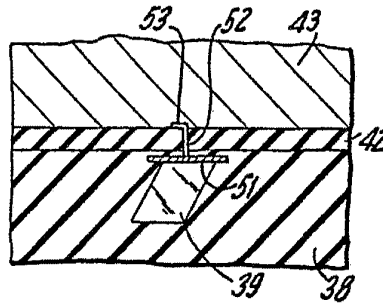


FIG. 16

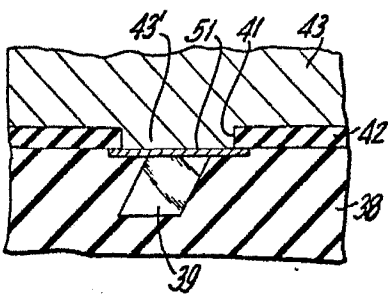


FIG. 14

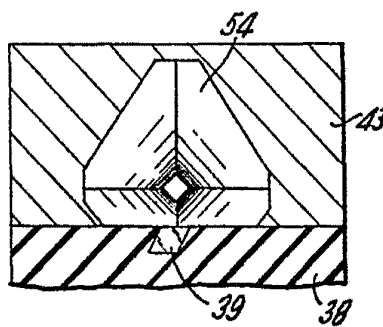


FIG. 17

ESCALA VARIABLE  
Madrid, 2 marzo 1.976  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.

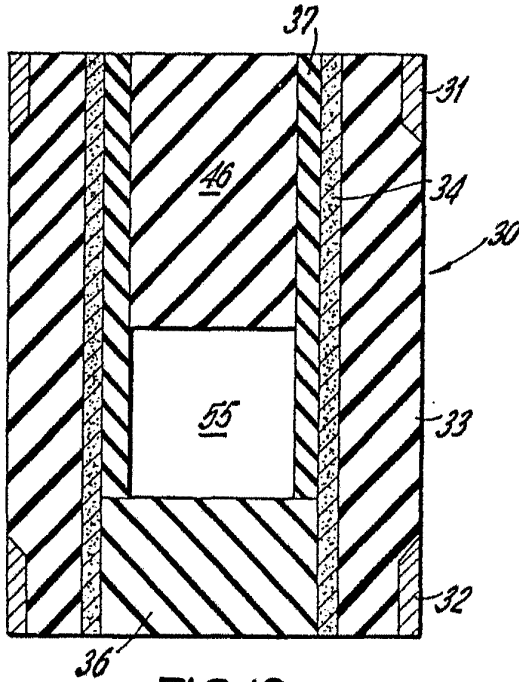


FIG.18

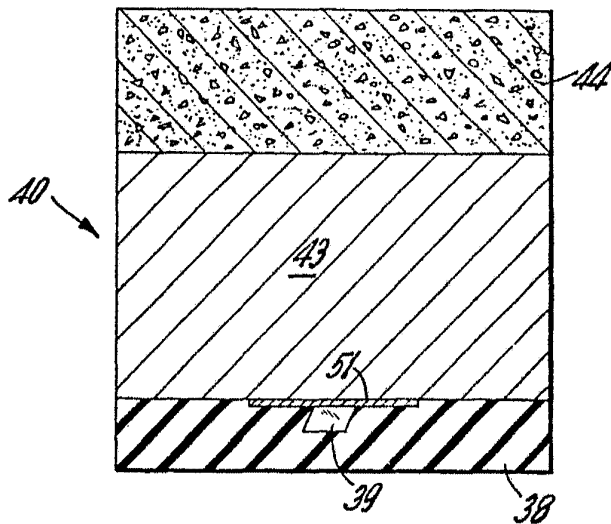


FIG.19

ESCALA VARIABLE  
Madrid, 2 marzo 1.976  
BERNARDO UNGRIA  
p.p.

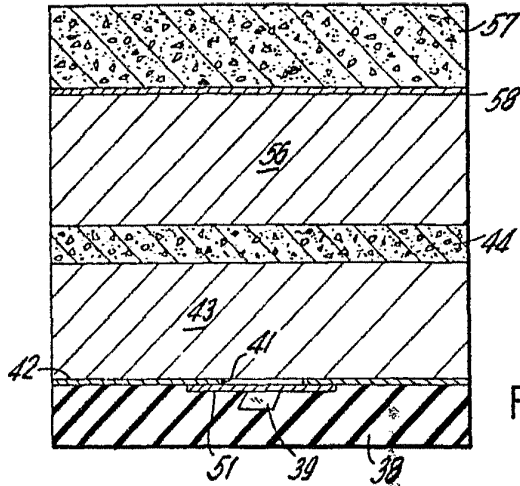


FIG. 20

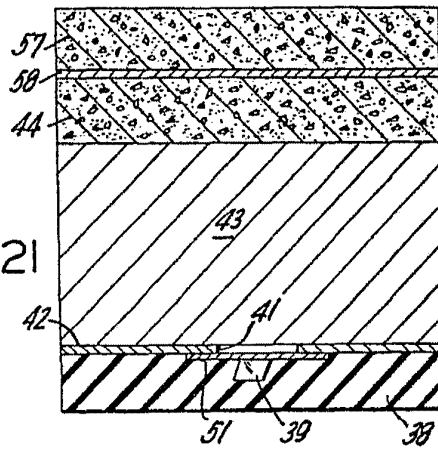


FIG. 21

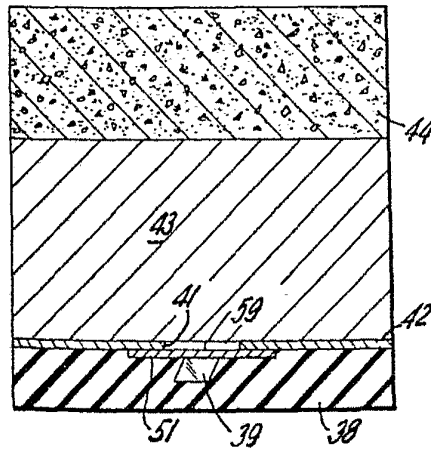


FIG. 22

ESCALA VARIABLE  
Madrid, 2 marzo 1.976  
BERNARDO UNGRÍA  
P. P.