



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 136352

(51) Int. Cl.² C 01 B 31/06

(21) Patentsøknad nr. 3168/72
(22) Inngitt 06.09.72
(23) Løpedag 06.09.72

(41) Alment tilgjengelig fra 07.03.74
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 16.05.77

(30) Prioritet begjært Ingen.

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til fremstilling av diamant.

(71)(73) Søker/Patenthaver DE BEERS INDUSTRIAL DIAMOND DIVISION LIMITED,
45 Main Street,
Johannesburg, Transvaal,
Sør-Afrika.

(72) Oppfinner GEOFFREY HARVEY GREENHALGH,
Crawley Down, Sussex, England,
PIETER WILLEM GIDEON DE JAGER,
Johannesburg, Transvaal,
ROGER JOHN WEDLAKE,
Johannesburg, Transvaal,
Sør-Afrika.

(74) Fullmektig Siv.ing. Rolf Dietrichson,
Onsagers Patentkontor, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner BRD off. skrift nr. 1906716 (12i-31/06)

Den foreliggende oppfinnelse angår harde stoffer og mer spesielt en fremgangsmåte til fremstilling av diamant.

Diamant har tidligere vært fremstilt syntetisk ved at karbonholdige stoffer som grafitt eller amorft karbon har vært utsatt for trykk og temperaturer i det diamantstabile område, dvs. tilstander hvor diamant er karbonets stabile form, i nærvær av metaller utvalgt fra grupper jern, kobolt, nikkel, ruthenium, palladium, osmium, iridium, platina, krom, tantal og mangan eller legeringer som inneholder en eller flere av disse metaller. Det er ikke fastslått med sikkerhet hvilken funksjon metallet eller legeringen har ved omdannelsen, men det er generelt akseptert at metallet eller legeringen virker som en katalysator eller oppløsningsmiddel. I den følgende beskrivelse vil uttrykket "konvensjonelle metalliske oppløsningsmidler for karbon" bli brukt for å beskrive disse metaller og legeringer.

Der kreves meget høye trykk og temperaturer for å gjennomføre omdannelsen av karbon som ikke er diamant, til diamant. Når et konvensjonelt metallisk oppløsningsmiddel brukes i omdannelsen, kreves trykk som er over 55 kilobar, og temperaturer i området 1200 - 2500°C. I denne forbindelse skal det henvises til U.S. patent-skrift nr. 2 947 609.

Hvilket som helst av en rekke forskjellige typer apparater kan brukes for å utføre diamantsyntesen. Et slikt apparat er det såkalte "belte"-apparat som er patentert i US patent nr. 2 941 248. Dette apparat består egentlig av et ringformet belte eller en matrisedel med en gjennomgående avsmalnende åpning og et par konsentriske stempler utformet som rettavkortede kjegler som kan beveges inn i åpningen for å avgrense et reaksjonskammer i denne. Et egnet pakningsmateriale som f.eks. pyrofyllit anvendes mellom stemplene og matrisedelen for tetningsformål og over den indre flate av matrisedelen som vender mot reaksjonssonen, for varmeisolasjon av dette parti av matrisedelen. Temperaturen i reaksjonskammeret kan

økes ved at stemplene forbindes med en elektrisk kraftkilde for å skape en motstandsvarmekrets gjennom stemplene og reaksjonsstoffene i reaksjonskammeret.

Foruten den ovennevnte metode er andre metoder blitt foreslått for å omdanne ikke-diamant til diamant. Et eksempel på en annen slik metode er beskrevet i U.S. patentskrift nr. 3 488 153. Denne metode består hovedsakelig i å omdanne karbonholdig materiale til diamant i fravær av konvensjonelle metalliske oppløsningsmidler for karbon ved å benytte ekstremt høye trykk og temperaturer, for eksempel trykk som overstiger 120 kilobar og temperaturer som overstiger 3500°C.

Ved alle de kjente fremgangsmåter til omdannelse av ikke-diamant-karbon til diamant er meget krevende forhold nødvendig, noe som reduserer den effektive levetid for det apparat som brukes.

Det er nå oppdaget, og denne oppdagelse danner grunnlaget for den foreliggende oppfinnelse, at dersom en ny klasse karbonholdige utgangsblandinger brukes som karbonkilde, er det mulig å fremstille diamanter ved meget lavere temperaturer og trykk enn de som brukes ved kjente fremgangsmåter.

I henhold til oppfinnelsen går en fremgangsmåte til fremstilling av diamant ut på at en karbonholdig forbindelse valgt blant heksahalogenbenzen, heksahalogenetan og tetrahalogenkinon utsettes for slike temperatur- og trykkforhold at der bevirkes en nedbrytning av den karbonholdige forbindelse hvorved karbonatomer eller grupper av karbonatomer frigjøres og de frigjorte karbonatomer eller grupper av karbonatomer omdannes til diamant, idet de anvendte temperatur- og trykkforhold er under henholdsvis 2000°C og 100 kilobar.

Betingelser og utgangsforbindelse kan velges slik at smelting og nedbrytning av forbindelsen vil finne sted.

Som angitt ovenfor er ifølge oppfinnelsen visse halogenerte forbindelser funnet å være særlig egnede karbonkilder. Disse halogenerte forbindelser er heksahalogenbenzener med formelen $C_6(Hal)_6$, heksahalogenetaner med formelen $C_2(Hal)_6$ og tetrahalogenkinoner med formelen $C_6O_2(Hal)_4$. I alle disse formler representerer "Hal" et halogenatom. Spesielt er klor-derivatene av disse forbindelser, dvs. heksaklorbenzen, heksaklorethan og tetraklorkinon (kloranil) funnet å være meget egnet.

Når disse halogenerte forbindelser brukes som karbonkilde, genereres et større volum av halogengass under nedbrytningen, og

eksplosjon kan forekomme. For å unngå eksplosjoner foretrekkes det å skaffe et getter for halogengassen. Passende kan der som getter anvendes et alkali- eller jordalkali-metall, spesielt litium.

Det er alminnelig akseptert innenfor den kjente teknikk at det er nødvendig at forholdene i det diamant-stabile område, dvs. over den såkalte Berman-Simon linje, må være fremherskende før diamant kan fremstilles. Et stykke av Berman-Simon linjen, tatt fra Berman and Simon, Zeitschrift für Elektrochemie, 59, 355 (1955) er vist som linje A på tegningen. På tegningen er temperaturen i grader celsius avsatt langs abscissen, og trykket i kilobar er avmerket langs ordinaten. I motsetning til hva som foreskrives ifølge den kjente teknikk, er det overraskende nok funnet at det ved anvendelse av de ovennevnte karbonkilder er mulig å fremstille diamant ved temperatur- og trykkforhold under Berman-Simon linjen. Det er således mulig å bruke betraktelig lavere temperaturer og trykk enn hva som var mulig med kjente fremgangsmåter.

De aktuelle forhold som benyttes, kan variere innen vide grenser. Generelt kan det imidlertid sies at temperaturer over 2000°C og trykk over 100 kilobar ikke vil bli brukt. Dersom det er ønskelig, kan fremgangsmåten utføres i nærvær av et konvensjonelt metallisk oppløsningsmiddel for karbon og under slike trykk- og temperaturforhold at metallet virker som et oppløsningsmiddel.

Dersom forhold over Berman-Simon linjen skal benyttes, bringes fortrinnsvis blandingen til disse tilstander ved rask heving av trykket til den ønskede verdi og deretter gradvis økning av temperaturen til den ønskede verdi, f.eks. med en hastighet på mellom 20°C og 30°C per minutt. Linjen B på tegningen illustrerer et eksempel på en slik kurve. Dersom de forhold som skal benyttes, ligger under Berman-Simon linjen, følges fortrinnsvis en trinnkurve som vist f.eks. ved linje C på tegningen.

Et hvilket som helst passende temperatur/trykk-apparat som kan fremskaffe de nødvendige temperaturer og trykk, vil være tilfredsstillende. Et slikt apparat er det belteapparat som er beskrevet i det ovennevnte US patentskrift nr. 2 941 248.

Eksempler som belyser oppfinnelsen, vil nå bli beskrevet.

Eksempel 1

Heksaklorbenzen-pulver ble presset til skiver, og disse skiver og litiumskiver ble plasert i en jernkopp i en vekslende anordning, dvs. først en litiumskive, så en heksaklorbenzenskive, så en litiumskive og så videre inntil koppen var full. Koppen ble

pakket inn i tantalfolie og anbragt i en høytrykkskapsel i et belte-apparat av den type som er beskrevet i US patentskrift nr. 2 841 248.

Apparatet ble brukt på vanlig måte for å bringe trykket i reaksjonssonen raskt til omkring 40 kilobar. Deretter ble temperaturen i reaksjonssonen øket gradvis med en økning på ca. 20 - 30°C per minutt til en verdi av ca. 700°C. De høye temperatur- og trykkforhold ble opprettholdt i mellom 15 - 30 minutter. Trykket ble så fjernet, og innholdet i kapselen ble tillatt å kjølnes til omgivelsestemperatur.

Innholdet ble fjernet fra kapselen, og under bruk av konvensjonell utvinningsteknikk ble der fra innholdet utvunnet et antall små krystaller som ved røntgenstråleanalyse ble identifisert som diamant.

Eksempel 2

Den samme fremgangsmåte som i eksempel 1 ble fulgt med unntagelse av at en pyrofyllit-kopp ble benyttet og ingen litiumskiver forelå. Temperaturen og trykket var henholdsvis 1600°C og 50 kilobar.

En undersøkelse av innholdet i kapselen avslørte en flerhet av små krystaller som ved røntgenstråleanalyse ble identifisert som diamant.

Eksempler 3 - 5

Den samme fremgangsmåte som i eksempel 1 ble benyttet med unntagelse av at de følgende temperatur- og trykkforhold ble brukt:

Eksempel	Trykk (kilobar)	Temperatur (°C)
3	42.0	900
4	25.0	300
5	50.0	1150

I hvert tilfelle ble diamantkrystaller, identifisert ved røntgenstråleanalyse, gjenvunnet fra innholdet i reaksjonskapselen.

Eksempel 6 - 8

Den samme fremgangsmåte som i eksempel 2 ble benyttet med unntak av at følgende temperatur- og trykkforhold ble brukt og en trinnvis kurve som er vist ved linje C på tegningen, ble fulgt for å bringe reaksjonssonen til de angitte tilstander.

Eksempel	Trykk (kilobar)	Temperatur (°C)
6	25	800
7	30	1000
8	40	1100

I hvert tilfelle ble diamantkrystaller, identifisert ved røntgenstråleanalyse, utvunnet fra innholdet i reaksjonskapselen.

Eksempel 9

Den samme fremgangsmåte som i eksempel 1 ble benyttet med unntagelse av at den anvendte forbindelse var heksakloretan og de anvendte temperatur- og trykkforhold var henholdsvis 900°C og 45 kilobar.

Diamantkrystaller, identifisert ved røntgenstråleanalyse, ble gjenvunnet fra innholdet i reaksjonskapselen.

Eksempel 10

Den samme fremgangsmåte som i eksempel 1 ble benyttet med unntagelse av at den anvendte forbindelse var kloranil og temperatur- og trykkforholdene var henholdsvis 900°C og 45 kilobar.

Diamantkrystaller, identifisert ved røntgenstråleanalyse, ble gjenvunnet fra innholdet av reaksjonskapselen.

Punkter som representerer temperatur og trykkforhold for hvert av de ovennevnte eksempler, er inntegnet på tegningen.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåte til fremstilling av diamant, k a r a k t e r i s e r t v e d at en karbonholdig forbindelse valgt blant heksahalogenbenzener, heksahalogenetaner og tetrahalogenkinoner utsettes for slike temperatur- og trykkforhold at der bevirkes en nedbrytning av den karbonholdige forbindelse hvorved karbonatomer eller grupper av karbonatomer frigjøres, og de frigjorte karbonatomer eller grupper av karbonatomer omdannes til diamant, idet de anvendte temperatur- og trykkforhold er under henholdsvis 2000°C og 100 kilobar.
2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at der anvendes en karbonholdig forbindelse hvor halogenet er klor.
3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at der skaffes et getter for halogengass

136352

6

— som dannes ved nedbrytningen av den karbonholdige forbindelse.

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 3, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at der som getter anvendes et alkali- eller et jorda-
kalimetall.

5. Fremgangsmåte som angitt i krav 4, k a r a k t e r i s e r t
v e d at der som getter anvendes litium.

136352

