

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Januar 2002 (31.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/07871 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 3/00**
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/02661
- (22) Internationales Anmeldedatum:
20. Juli 2001 (20.07.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
2000074416 21. Juli 2000 (21.07.2000) UA
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **CARBO-GET GMBH** [DE/DE]; Arnold-Sommer-
feld-Ring, 52499 Baesweiler (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PADALKO, Volodymyr** [UA/UA]; Viborgskaya 31, Apartment 27, Kiev 03056 (UA). **KIRILIN, Kostyantyn** [UA/UA]; Verhovnoye Soveta 14, Kiev, 03100 (UA).
- (74) Anwälte: **CASTELL, Klaus** usw.; Liermann-Castell, Gutenbergstrasse 12, 52349 Düren (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF DIAMOND-LIKE MATERIAL, DIAMOND-LIKE MATERIAL AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DIAMANTARTIGER STOFFE, DIAMANTARTIGE STOFFE UND VERWENDUNGEN DERARTIGER STOFFE

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of diamond-like material, whereby a mixture of carbon, oxygen, hydrogen, nitrogen and non-flammable adjuncts are subjected to a detonative reaction of explosives with a negative oxygen balance in a closed volume in inert gas atmospheres. The reaction products are cooled and purified and sintered at pressures of 4 to 12 Gpa and temperatures of 1000 °C to 3000 °C. A diamond-like polycrystalline material is thus obtained, suitable, amongst other things, for surface working, for purification of fluids and for absorption of radio frequencies.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zur Herstellung diamantartiger Stoffe wird ein Gemisch mit Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und unverbrennbaren Beimengungen mittels detonativer Umsetzung von Explosivstoffen mit negativer Sauerstoffbilanz in einem geschlossenen Volumen in Inertgasatmosphäre behandelt und die Reaktionsprodukte werden abgekühlt und gereinigt und bei Drücken von 4 bis 12 Gpa und Temperaturen von 1000°C bis 3000°C gesintert. Dadurch entsteht ein diamantartiger polykristalliner Stoff, der unter anderem zur Oberflächenbearbeitung, zur Reinigung von Flüssigkeiten und zur Absorption von Funkfrequenzen geeignet ist.



WO 02/07871 A2

Verfahren zur Herstellung diamantartiger Stoffe, diamantartige Stoffe und
Verwendungen derartiger Stoffe

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung diamantartiger Stoffe, verschiedene diamantartige Stoffe und Verwendungen derartiger diamantartiger
5 Stoffe.

Aus Jonan Notura and Razuro Kavamura. Carbon 1984, vol.22, N2, pp. 189; Van Triel, Mand Ree, F.H.J. Appl. Phys. 1987, vol.62, pp.1761-1767; Roy Greiner and all Nature, 1988, vol.333, 2nd June, pp.440-442 sind diamanthaltige Stoffe bekannt, die kondensierte Detonationsprodukte enthalten,
10 die aus Kohlenstoff diamantartiger und nichtdiamantartiger Modifikation bestehen. Bei diesen diamanthaltigen Stoffen enthalten die kristallinen und roentgenamorphen Kohlenstoffphasen kompakte Sphäroide mit Durchmesserwerten von etwa 7 nm sowie Tubes mit einem Durchmesser von 7 nm. Die Roentgenogramme der nichtdiamantartigen Kohlenstoffmodifikation
15 sind dabei durch Abstände der Zwischenebenen in Größenordnungen von 0,35 nm bei Reflexionen (002) bestimmt. Diese Abstände sind für reine amorphe oder stochastisch desorientierte Formen des Graphit charakteristisch. Die Diamant-Phase des Kohlenstoffs stellt sich dabei als kompakte Sphäroide mit einem Durchmesser von etwa 7 nm dar. Elektronenfrakto-

metrische Untersuchungen lieferten folgende Reflexionswerte in den Zwischenebenen:

$d = 0,2058; 0,1266; 0,1075; 0,8840$ und $0,636$ nm,

5 welche den Flächenreflexionswerten des Diamants bei (111), (220), (311), (400) und (440) entsprechen.

Diese Verfahren sind jedoch für eine industrielle Anwendung nicht geeignet.

Aus der WO 00/78674 A1 sind diamanthaltige Stoffe bekannt, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und nichtverbrennbaren Beimengungen bestehen. Das Massenverhältnis in Massen-% des Kohlenstoffs
10 in kubischer Modifikation liegt bei diesen diamanthaltigen Stoffen vorzugsweise bei 30,0 bis 75,0, während die roentgenamorphe Kohlenstoff-Phase bei 10,0 bis 15,0 liegt. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Oberfläche dieser Stoffe mit Methyl-, Carboxyl-, Chinon-, Lakton-, Aldehyd- und Ester-
15 Gruppen besetzt ist. Die Herstellung erfolgt durch reaktive Umsetzungen von Explosivstoffen mit negativer Sauerstoffbilanz in geschlossenen Volumen (Reaktionsgefäß) sowie in einer Inertgasatmosphäre.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, verbesserte Verfahren zur Herstellung derartiger diamantartiger Stoffe sowie neue diamantartige Stoffe und neue Verwendungen derartiger Stoffe bereitzustellen.

20 Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren zur Herstellung diamantartiger Stoffe gelöst, bei dem ein Gemisch mit Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff,

Stickstoff und unverbrennbaren Beimengungen mittels detonativer Umsetzungen von Explosivstoffen mit negativer Sauerstoffbilanz in einem geschlossenen Volumen in Inertgasatmosphäre behandelt wird und die Reaktionsprodukte abgekühlt und gereinigt werden und bei Drücken von 4 bis 12
5 Gpa und Temperaturen von 1000 bis 3000 °C gesintert werden.

Durch das beschriebene Verfahren ergeben sich diamantartige Stoffe mit unterschiedlichen Charakteristika, die für verschiedenartigste Verwendungen vorteilhaft sind. Das entstehende Material ist ein Pulver mit dunkelgrauer Farbe.

- 10 Das Ausgangsgemisch weist vorzugsweise 86 bis 96 Massen-% Kohlenstoff, 1 bis 6 Massen-% Sauerstoff, 0,1 bis 1 Massen-% Wasserstoff, 0,5 bis 2 Massen-% Stickstoff und bis zu 2 Massen-% Beimengungen auf. Die Reaktionsprodukte werden vor der Sinterung gemäß einer bevorzugten Ausführungsvariante chemisch gereinigt. Je nach Anwendung werden die Reaktionsprodukte nach der Sinterung zerkleinert. Vorteilhaft ist es, wenn nach der
15 Zerkleinerung die Teilchen Abmessungen im Mikrometerbereich besitzen und die Reaktionsprodukte nach der Sinterung nochmals chemisch gereinigt werden. Letztlich können die Reaktionsprodukte in geteilte Korngrößen klassiert werden.
- 20 Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird auch mit einem diamantartigen Stoff gelöst, der mindestens zu 85 % eine polykristalline Struktur aufweist.

Außerdem wird die Aufgabe mit einem derartigen, vorzugsweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten, diamantartigen Stoff gelöst, der eine poröse Struktur und vorzugsweise ein spezifisches Gewicht von unter 3 g/cm^3 .

- 5 Vorteilhaft ist es, wenn ein diamantartiger Stoff Porenabmaße von 12 bis 100 A aufweist. Bei dem beschriebenen Herstellungsverfahren besitzen die Materialteilchen gerundete Formen, auf deren Oberfläche sich offene Poren lokalisieren. Die Abmessungen der Poren wurden durch BET ermittelt. Das spezifische Gewicht liegt bei $2,3$ bis 3 g/cm^3 , was dem Wert von 65 bis 85
10 % des spezifischen Gewichts von Diamant entspricht.

Die Mikroelektronogramme eines erfindungsgemäßen Materials unterscheiden sich dabei von denen, des bei der Detonationssynthese erzeugten ultradispersen Diamantsystems durch eine verbreiterte Linie (111), aber auch durch die Anwesenheit gut entwickelter lokaler Reflexe, was daraufhin deutet, dass der Sinterprozess mittels teilweiser Rekristallisation erfolgt, worauf
15 vereinzelte Graphitphasen verweisen.

Zu den herausragenden Eigenschaften des Diamantmaterials gehören die außerordentlich hohen Werte der spezifischen Oberfläche, die sich in einem Intervall von 50 bis $200 \text{ m}^2/\text{g}$ befinden. Die spezifischen Oberflächenwerte
20 z. B. eines Diamantpulvers (Korngröße 0 bis $1 \mu\text{m}$) aus der klassischen statischen Synthese betragen im Vergleich etwa $13,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

Diese Werte der spezifischen Oberfläche sind durch spezielle Oberflächenreliefs der einzelnen Teilchen begründet, durch die ausgeprägte Porösität sowie durch die Erhaltung einer aktiven Hyperstruktur, an der funktionale Gruppen angelagert sind, die charakteristisch für das Ausgangsprodukt der Detonationssysteme sind.

Die Teilchengröße des diamantartigen Stoffes liegt vorzugsweise im Intervall zwischen 1 und 100 μm . Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ergaben sich Diamantteilchen mit Korngrößen von bis zu 100 μm . Vorteilhaft ist es daher, wenn die Korngrößen zwischen 20 und 100 μm liegen.

10 Die Röntgenphasenanalyse fixiert einen einzigen Phasenpeak, den der kubischen Modifikation des Kohlenstoffs (Diamant).

Die Elementaranalyse des erzeugten polykristallinen Diamantsystems weist nachstehende Werte in Massen-% auf: Kohlenstoff 89-96, Sauerstoff 1 bis 6, Wasserstoff 0,1 bis 1,0, Stickstoff 0,5 bis 2,0 sowie unverbrennbare Beimengungen bis 2,0. Darüber hinaus befinden sich im Elementarbestand neben organischen Beimengungen gleichermaßen Spuren von Metallanteilen, wie Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, W, K, Ca und Nichtmetallen, wie P und S. Die durchgeführten IR-Spektralanalysen zeigen die Anlagerung von Carboxyl-, Carbonyl- und Hydroxyl-Gruppen auf der Oberfläche.

20 Die beschriebenen Eigenschaften diamantartiger Stoffe zeichnen unterschiedliche diamantartige Stoffe aus. Aber auch diamantartige Stoffe mit

verschiedenen Kombinationen dieser Eigenschaften sind Gegenstand der Erfindung.

Die Teilchen des polykristallinen Diamantmaterials weisen bei der Anwendung für Oberflächenbearbeitungen einen lateralen Spallationsmechanismus (Mikrorissbildung) sowie eine Vielzahl von richtungsunabhängigen Schnei-
5 den mit minimalen Schneidkanten auf, die eine in allen Richtungen gleiche Festigkeit, Härte und Druckbeständigkeit haben. Im Unterschied zu herkömmlichen Diamant-Polierkörnungen erfolgt während des Polierprozesses eine Selbstschärfung der Teilchen, da sich bei Belastung nur winzige
10 Mikrokristallite abspalten, die weitere Schneidkanten freilegen. Auf diese Weise ist eine ultrapräzise Bearbeitung harter und superharter Materialien möglich. Daher wird die Verwendung eines derartigen Stoffes zur Oberflächenbearbeitung von Werkstoffen, insbesondere zum Polieren, vorgeschla-
gen.

15 Darüber hinaus gestattet die hyperstrukturierte Oberfläche sowie die Anwesenheit innerer Oberflächen (Poren), die für eine Materialfraktion von 0 bis $1\ \mu\text{m}$ Werte bis zu $450\ \text{J/g}$ einnehmen können, eine Anwendung in Form von aktiven Filtern oder Sorbenten. Es wird daher die Verwendung eines diamantartigen Stoffes zum Reinigen von Flüssigkeiten oder Gasen vorgeschla-
20 gen.

Neben verschiedenartigsten Einsätzen in Kombination mit chemischen Prozessen der Oberflächenbearbeitung spezieller Werkstoffe wird die Verwendung eines diamantartigen Stoffes zur Reflexion oder Absorbtion von Funk-

frequenzen vorgeschlagen. Die Dipole des Materials eignen sich zur Reflexion und zur aktiven Absorption von Funkfrequenzen unterschiedlicher Art.

Eine besonders vorteilhafte Verwendung diamantartiger Stoffe gemäß der WO 00/78674 A1 oder der vorliegenden Anmeldung liegt in der Anwendung dieses Materials als Komponente von Verbundwerkstoffen, insbesondere in der Zugabe zu Gummimischungen. In der Funktion als Additiv eignen sich derartige diamantartige Stoffe zur Verbesserung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften von Gummimischungen.

Insbesondere, wenn eine Abkühlung der Detonationsprodukte mit Geschwindigkeiten von 200⁰ bis 6000⁰ pro Minute vorgenommen wird, zeigen derartig hergestellte diamanthaltige Stoffe folgenden Teilchenaufbau: Im Zentrum des Teilchens ist ein Diamantkern positioniert, um den sich eine roentgenamorphe Kohlenstoff-Phase gruppiert, die in die kristalline Kohlenstoff-Phase übergeht. Auf der Oberfläche der kristallinen Kohlenstoff-Phase befinden sich dabei chemische Restgruppen. Die durch die schnelle Abkühlung erzeugten Verhältnisse zwischen den einzelnen Phasen des Kohlenstoffs sowie den angelagerten chemischen Gruppen auf der Oberfläche ermöglichen die Anwendung dieses Materials als Komponente von hocheffektiven Verbundwerkstoffen, vor allem in der Funktion als Additiv zur Verbesserung der physikalisch-mechanischen und sonstigen Anwendungscharakteristika von Gummimischungen.

Die Zugabe von beispielsweise 1 bis 3 % dieses Materials in hochgefüllte Gummimischungen führt zur Verbesserung des Abriebverhaltens um das 1,2

bis 1,4-fache und bei schwach gefüllten Mischungen um das 2,0 bis 5,0-fache. Auch beim Einsetzen dieses Materials in Schmierstoffen sowie als Zusatz zu anderen Materialien führte zu einer Verbesserung der charakteristischen Werte der Produkte.

- 5 Darüber hinaus werden verbesserte Charakteristika dieser Materialien auch beim Einsatz dieses Materials in Schmierstoffen sowie in einer Vielzahl an Kompositionsmaterialien erzielt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung diamantartiger Stoffe, bei dem ein Gemisch mit Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und unverbrennbaren Beimengungen mittels detonativer Umsetzung von Explosivstoffen mit negativer Sauerstoffbilanz in einem geschlossenen Volumen in Inertgasatmosphäre behandelt wird, die Reaktionsprodukte abgekühlt und gereinigt werden und bei Drücken von 4 bis 12 Gpa und Temperaturen von 1000 °C bis 3000 °C gesintert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet, dass* das Gemisch 86 bis 96 Massen-% Kohlenstoff aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, *dadurch gekennzeichnet, dass* das Gemisch 1 bis 6 Massen-% Sauerstoff aufweist.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet, dass* das Gemisch 0,1 bis 1 % Wasserstoff aufweist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet, dass* das Gemisch 0,5 bis 2 % Stickstoff aufweist.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet, dass* das Gemisch bis 2 % Beimengungen aufweist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet, dass* die Reaktionsprodukte vor der Sinterung chemisch gereinigt werden.
- 5 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet, dass* die Reaktionsprodukte nach der Sinterung zerkleinert werden.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet, dass* die Reaktionsprodukte nach der Sinterung chemisch gereinigt werden.
- 10 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet, dass* die Reaktionsprodukte nach der Sinterung klassiert werden.
- 15 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet, dass* die Abkühlungsrate bei 200 bis 6000⁰ pro Minute liegt.
12. Diamantartiger Stoff, *dadurch gekennzeichnet, dass* er mindestens zu 85 % eine polykristalline Struktur aufweist.
13. Diamantartiger Stoff, *dadurch gekennzeichnet, dass* er ein spezifisches Gewicht von unter 3 g/m³ aufweist.
- 20 14. Diamantartiger Stoff, *dadurch gekennzeichnet, dass* er Porenabmaße von unter 100 A und vorzugsweise über 12 A aufweist.

15. Diamantartiger Stoff, *dadurch gekennzeichnet, dass* er spezifische Oberflächenwerte von über $50 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.
16. Diamantartiger Stoff, *dadurch gekennzeichnet, dass* er Teilchengrößen von über $20 \text{ }\mu\text{m}$ aufweist.
- 5 17. Diamantartiger Stoff, *dadurch gekennzeichnet, dass* er bei einer Roentgenphasenanalyse einen einzigen Peak aufweist.
18. Verwendung eines diamantartigen Stoffes nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Oberflächenbearbeitung von Werkstoffen.
19. Verwendung eines diamantartigen Stoffes zum Reinigen von Flüssigkeiten oder Gasen.
10
20. Verwendung eines diamantartigen Stoffes zur Reflexion oder Absorption von Funkfrequenzen.
21. Verwendung eines diamantartigen Stoffes als Komponente von Verbundwerkstoffen, insbesondere als Zugabe zu Gummimischungen.
- 15 22. Verwendung eines diamantartigen Stoffes als Zusatz zu Schmierstoffen.