

Om konsten att göra diamanter

Av Erik Lundblad

Diamant är jordens mest sällsynta ämne. Det har hittats endast på några få platser och är sparsamt förekommande även på fyndplatsen. Så finns det tex inte mer än en del diamant på femtio millioner delar bergart i den berömda Kimberleygruvan. Guld, som jämförelse, blir brytbart om koncentrationen är 1 del på 10 000 delar bergart. Vidare är diamant unikt i nästan alla sina egenskaper. Det är det hårdaste av alla ämnen, har execeptionellt högt brytningsindex, leder värme sex gånger bättre än koppar, är näst intill en perfekt isolator och har ofta en felfri kristallstruktur m m. Allt detta har också gjort diamant till något av det dyraste vi känner – och därmed också eftertraktat.

Magiska egenskaper

Diamant nämns redan i bibeln som en av de stenar som ingick i Arons bröstsköld. Den finns beskriven i Pliny's naturhistoria från 79 e Kr och i tidig kinesisk litteratur. Diamantens skönhet beskrevs, men också dess magiska egenskaper. I Mandeville's resor utgivna 1360 beskrivs hur diamant ökar manbarheten, skyddar mot skador och onda andar, bringar seger och lycka åt bäraren. Han beskriver också hur diamant kan fås att växa – den första diamantsyntesen – genom att lägga den mellan två stenar och bevattna den med dagg samlad under månaden maj.

Slipade diamanter ansågs kunna bota sjukdomar i magen, likaväl som krossade diamanter ansågs kunna döda om de svaldes. Alkemister använde diamant i sin jakt efter guld och medeltidens magiker ansåg diamant vara det eftersökta "femte elementet", quinta essentia, som skulle kunna ge de fyra andra elementen liv.

Fram till upptäckten av Kimberley i Syd-Afrika 1871 kom alla diamanter från Indien. De fanns där i alluviala gruslager, ofta i flodbäddar i djupa raviner och var därmed mycket svåråtkomliga. En metod att leta diamanter finns beskriven redan i Tusen och En Natt, där Sindbad Sjöfararen vid sin andra resa fördes ner av fågeln Rok i en djup ravin full med diamanter. Han fann snart att människor kastade ner stora köttstycken i ravinen, som örnar och gamar snabbt plockade upp och förde med sig till sina bon uppe bland bergen där de vidhäftade diamanterna lätt kunde tas om hand. Sindbad fyllde sin turban

med diamanter och rullade in sig i ett stort köttstycke och blev så småningom räddad av fågeln Rok. Nu dessutom rik.

Lycksökare

Ett ämne med sådana egenskaper, skönhet och sällsynthet förbehölls naturligtvis mest kungar, drottningar, härskare samt rika och mäktiga personer. Detta lockade naturligtvis också charlataner och lycksökare att på sina sätt efterapa naturen. Det finns en lång oavbruten kedja av berättelser från tidig medeltid fram till våra dagar över sådana försök. Ofta en spännande och intressant läsning som mera avslöjar de inblandade än diamantens hemlighet.

Några exempel från våra dagar är "Ludwig Erhard-diamanten" i Tyskland 1955: En tidigare dömd (Sic!) svindlare i Förbundsrepubliken Tyskland demonstrerade med hjälp av sin dotter en enkel metod att i vanliga kolvar göra diamanter. Ryktet därom spreds ända upp i regeringskretsarna där den tyske handelsministern såg detta som ett snabbt och effektivt sätt att få Tysklands ekonomi på fötter igen. Han utanordnade 700 000 Mark till svindlaren för fortsatta experiment. Detta mot alla sakkunnigas protester, även om dessa inte konkret kunde avslöja metoden. Tysk press var euforisk – landets ära var återupprättad.

Det visade sig snart att endast svindlaren och hans dotter fick fram diamanter. Alla andra misslyckades. Det visade sig också mycket riktigt att den vackra dottern gömde små diamanter under sina långa röda naglar och vid lämpliga tillfällen lät dessa ramla ner i bägaren. Tyskland klarade ju sig bra ändå!

I Sverige satsade STU under 60-talet 250 000 kronor på en cykelhandlare i Varberg som ansåg sig kunna göra diamanter. Ännu har inget resultat redovisats.

Svenska staten grundade år 1969 ett företag i Ystad, Carbox AB, och lät för många millioner kronor bygga en gigantisk press på 80 000 tons presskraft för att i samarbete med bl a Baltzar von Platen göra diamanter av minst Koh-i-Noor storlek. Idag finns endast pressen kvar som ett sorgligt monument över svensk industrihistoria. Drömmen rasade som ett korthus. Det blev inga diamanter – inte ens en liten en! De statliga satsningarna gjordes trots vetenskap om ASEA:s långvariga och kostsamma insatser inom samma område.

Diamant är kol

Kunskapen om ämnet diamant ökade i takt med vetenskapens allmänna utveckling. Isaac Newton studerade diamantens optiska egenskaper och kom fram till att diamant måste vara en koagulerad oljedroppe. Mer än ett halvt sekel senare visade A-L Lavoiser att diamant brann i luft och lämnade kvar en gas som nästan säkert var koldioxid. Detta bekräftades senare av flera forskare och därmed var den första viktiga milstolpen på vägen mot ett lyckat syntesförsök etablerad.

Tidiga syntes- försök

Seriösa forskare och vetenskapsmän började nu alltmer intressera sig för det gåtfulla ämnet. Hur kunde grundämnet kol anta så vitt skilda skepnader som diamant och grafit. Försök började göras med att överföra grafit till diamant. Ett vanligt sätt blev att försöka lösa grafit eller kolrika ämnen i ett lösningsmedel och sedan ändra förhållandena så att kol igen föll ut. Under senare hälften av 1800-talet gjordes många försök med att sönderdela kolväten med elektriska urladdningar.

Diamant är femtio procent tätare än grafit. Därmed väcktes tanken att tryck i någon form skulle kunna underlätta en omvandling. Många försök gjordes med olika grafitlösningar under tryck. Tryckets betydelse blev än mer uppenbar när diamantgruvorna i Sydafrika visade att de där funna diamanterna hade ett vulkaniskt ursprung.

Under första hälften av 1900-talet publicerades i den seriösa vetenskapliga litteraturen ett stort antal artiklar över diamantsyntesförsök. Ofta hävdade man lyckade resultat. Många mycket kända forskare var engagerade bl a nobelpristagarna H Moissan, C V Raman och P W Bridgman.

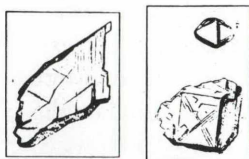
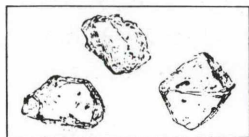
Sir Charles Parsons, ångturbinens uppfinnare och en av Englands stora industrialister ägnade trettio år av sitt liv åt diamantförsök. Hans forskning har blivit ihågkommen mest för det föredrag han höll vid 1918 års "Bakerian lecture" inför British Society. Han gick där kritiskt igenom både sina och andras försök – själv hade han gjort mer än 1000 experiment – och konstaterade med eftertryck att ingenting hittills talade för att någon hade lyckats göra diamanter. Han föredrag väckte stor uppmärksamhet och blev föremål för många kommentarer inte minst i Frankrike där H Moissan allmänt ansågs ha gjort diamant redan 1904.

H Moissan

Henry Moissan, professor i oorganisk kemi vid Sorbonne, fick 1906 års Nobelpris i kemi för upptäckten av fluor och för sin konstruktion av en elektrisk ljusbågsugn. Ingenting sades då om diamanter. I dag är han kanske dock mest hågkommen för sina diamantförsök.

Moissan gjorde många försök att mätta olika metallsmältor med grafit men fick alltid tillbaka grafit vid metallens stelning. Moissan, som också var geolog, undersökte vid ett tillfälle en järnmeteorit från Canyon Diablo i Arizona och fann efter att ha löst ut metallen två små diamanter. Moissan drog härav slutsatsen att dessa hade bildats i den smälta järnmassan när denna snabbt stelnade vid inträdet i jordatmosfären.

Järn mättat med grafit, gjutjärn, har ju den egenskapen att dess volym ökar när det stelnar. Om därför en kolmättad järnsmälta snabbt kylades t ex i vatten skulle ytterskalet först stelna och bilda ett tryckkärl mot vilket den mera långsamt stelnande innersmältan kunde expandera och därmed bygga upp ett tryck. Moissan började nu



1. Skiss av Moissans kristaller.

experimentera med olika järnsmältor, en del värmda ända upp till 3 000°C i den nykonstruerade elektriska ugnen, och olika kylsystem. Han utvecklade också en metod att kemiskt separera eventuella diamanter från järn-grafitmassan. En nog så knepig process. Grafit och diamant är ju kemiskt samma ämne – kol – och ingendera reagerar speciellt bra med kända lösningsmedel. Det enda som biter är upprepade kokningar i koncentrerad fluorväte-, svavel- och salpetersyra. Diamant reagerar härvidlag långsammare än grafit och kan därmed separeras.

Moissan gjorde allt detta och fick efter ett stort antal försök fram ett mindre antal kristaller som han ansåg vara diamant (fig 1). Han provade kristallerna genom att repa agat men framförallt genom att förbränna dem i syre och analysera återstoden.

Han fann att de brann utan att lämna någon rest och att den bildade gasen var koldioxid. Kristallerna måste vara diamant. Tyvärr finns inga av dessa kristaller kvar idag. Senare försök bl a av Parsons' att upprepa Moissans metod har inte gett positiva resultat.

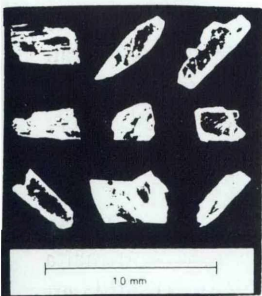
Så sent som 1963 gjorde M Seal om Moissans experiment med samma råvaror som denne använt. Seal fick också mycket riktigt kvar ett antal kristaller med liknande utseende och egenskaper som Moissan rapporterat. Modern röntgenanalys visade emellertid att kristallerna inte var diamant utan olika former av kisel och aluminiumkarbid. I dag vet vi också att det tryck Moissan kunde uppnå inte räcker till för att få diamant i ett järn-kol system.

J B Hannay

J B Hannay, en skotsk självlärd kemist, hade säkert förblivit okänd om man inte 1942 i mineralsamlingen i British Museum hade hittat ett preparatrör med påskriften: "Hannay's Synthetic Diamonds". Röret innehöll 12 små kristallfragment (fig 2) som först analyserades vid museet och sedan av professor Dame Kathleen Lonsdale. Röntgenanalys visade att 11 av de 12 kristallerna var diamant. Dessutom var en av kristallerna en s k typ 2 diamant. Större delen av naturdiamanterna tillhör typ 1 och endast en mindre del typ 2. Skillnaden ligger främst i förmåga att absorbera ljus av vissa våglängder. Typ 2 är dessutom näst intill perfekt kristalliserade. Att en av Hannays diamanter var av den sällsynta typ 2 stärkte Lonsdales' tilltro till att de verkligen var syntetiska. Många tvivlade dock.

Diamanterna var till formen splitter eller fragment av en större kristall och de uppvisade dessutom alla karaktäristika för en naturlig diamant. En livlig debatt uppstod och diamanterna har undersökts av många erkända experter inklusive författaren. Det mesta talar för att det verkligen är naturdiamanter, men frågan om hur de kommit dit och varför, kommer aldrig att kunna besvaras.

Hannay var känd som en seriös uppfinnare och forskare och innehade bl a 75 patent inom olika områden. Dock sökte han aldrig patent



2. Hannays diamanter (foto A T Collins).

för sina diamanter.

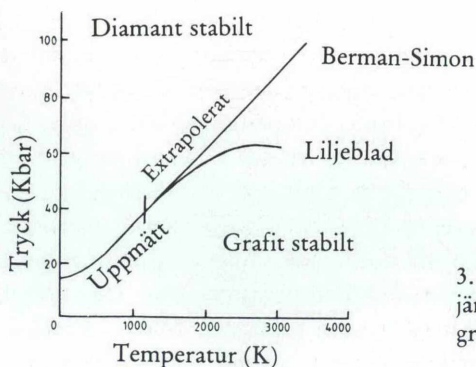
Hannay arbetade med vätskor vid höga tryck och temperaturer och hans mål för diamantsyntesen var att låta ett med kol mättat kolväte sönderdelas vid så högt tryck och hög temperatur som möjligt. Han fyllde därför gevärspipor och mindre kanonrör med en kolmättad olja erhållen genom destillation av ben. Nästa problem blev att tillsluta ändarna utan att innehållet sprutade ut. Han fann så småningom en skicklig smed som lyckades därmed. Allt som allt iordningsställde han 80 stycken rör. Rören var ca 50 cm långa och varierade i tjocklek från 3 till 10 cm. Hålet var alltid $1/2''$ i diameter. Nästa steg var att upphetta rören i en speciellt för ändamålet uppbyggd ugn. Första röret exploderade och demolerade även ugnen. Den byggdes upp på nytt. Samma sak hände igen, och igen, och igen. Av 80 rör exploderade alla utom 3! Hannay ger i sin artikel en mycket målande beskrivning av sina vedermödor. "The continous strain on the nerves . . . and in a state of tension in case of an explosion, induces a nervous state which is extremely weakening, and when the explosion occurs it sometimes shakes one so severely that sickness supervenes".

Något av detta känner jag igen från våra egna försök. I de tre lyckade försöken återfanns de kristaller som 1880 sändes till British Museum och där förklarades uppvisa alla tecken på att vara diamant. Flera försök gjordes att reproducera metoden. Ingen lyckades emellertid, och det hela glömdes bort tills diamanterna återfanns 1942.

Jämviktskurvan

I och med termodynamikens allmänna utveckling ökade möjligheten att ur gjorda mätningar beräkna under vilka tryck och temperaturer grafit och diamant är i jämvikt. Det visade sig att vid rumstemperatur diamant ej är en stabil form av kol vilket däremot grafit är. I dag vet vi att diamant är stabil först vid tryck över 22 000 bar. Att diamant bevisligen ändå förekommer vid atmosfärstryck beror naturligtvis på att reaktionshastigheten för omvandlingen diamant till grafit är mycket låg vid normala temperaturer. Upphettas diamanten i luft börjar den att brinna med en svagt blåfärgad låga vid ca 500°C. Diamant är ju en form av kol som vi vet. Värmer man diamanten i vacuum eller i en inert atmosfär omvandlas den snabbt till grafit vid omkring 800°C.

Ytterligare två milstolpar på vägen mot den hägrande diamantsyntesen var därmed givna. Det behövs ett högt tryck och kanske också en hög temperatur för att öka reaktionshastigheten. Nu visade emellertid mätningar att jämviktstrycket mellan de båda kristallformerna var proportionell mot temperaturen. Ju högre temperatur – desto högre tryck. Det var svårt av olika skäl att göra mätningar över 1 000°C varför jämviktskurvan däröver fick extrapoleras på lämpligt sätt. Detta var av vitalt intresse för en diamantsyntes och arbete därmed pågick långt in på 1950-talet. Två aktuella sådana extrapole-



3. Extrapoleringar av jämviktskurvan för grafrit och diamant.

ringar visas i fig 3. I skenet av vad vi i dag vet är Berman-Simon's kurva mer korrekt än Liljeblads.

Resultatet av de termodynamiska beräkningarna gav en förklaring till alla tidigare misslyckanden. Ingen hade arbetat i det diamantstabla området vid tillräckligt hög temperatur för att kunna ha lyckats. Samtidigt syntes en lyckad diamantsyntes allt mer fjärran. Hur skulle man kunna åstadkomma dessa enorma tryck och dessutom vid höga temperaturer? Alla kända konstruktionsmaterial, som metaller, stål och keramer har en gräns för vilka påkänningar de kan utsättas för utan att formförändras eller brista. Den gränsen sjunker dessutom vid högre temperaturer. Så t ex tål ett bra stål vid rumstemperatur dragpåkänningar om ca 9 000 bar utan att plastiskt förändras. Vid 900°C tål det nästan ingenting. Hårdmetall (volframkarbid) tål kanske 20 000 bar innan det brister.

Den som visade vägen ur detta dilemma var den amerikanske fysikern och nobelpristagaren (1946) P W Bridgman.

P W Bridgman

Bridgman var pionjär och i princip grundaren av högtrycksfysiken. Under 1900-talets första hälft var han professor vid Harvard och studerande och kartlade hur materia och material av olika slag uppför sig under tryck. Han utvecklade sina utrustningar att motstå allt högre tryck – från i början några tusen atmosfärer till upp till 400 000 atmosfärer. Volymen var emellertid mycket liten – bara några kubikmillimetrar, men de konstruktionsprinciper han angav och de mätmetoder han utvecklade är giltiga än i dag.

Bridgmans grundprincip var det så kallade stödtrycket, vilket innebär att allt material som utsätts för tryck över plastisitetsgränsen måste stödjas upp av ett mottryck av sådan storlek att materialet inte kan flyta. Det finns många varianter för hur detta kan göras i praktiken och vi skall här och i en kommande artikel visa några exempel.

Tryck kan definieras som kraft per ytenhet och det mäts i olika enheter. Med de stora tal vi här talar om och med den osäkerhet som har funnits och finns i de olika mätmetoderna för mycket höga tryck kan vi sätta de olika enheterna likvärda:

$1 \text{ at} \approx 1 \text{ atm} \approx 1 \text{ kp/cm}^2 \approx 10^5 \text{ N/m}^2 \approx 0,1 \text{ MPa} \approx 1 \text{ bar}$.

I vårt dagliga liv har vi mycket liten erfarenhet av större tryck och tryckändringar, trots att det, som Bridgman visat, påverkar materien lika drastiskt som tex höga temperaturer gör, fast i motsatt riktning. Trycket i en bilring är ca 2 bar, i en vattenledning ca 4 bar, i ångpannor i större kraftverk 400–600 bar, i en gevärspipa just när skottet gått ca 2 000 bar. När dynamit exploderar i ett borrhål kan tryck på några tiotusen bar byggas upp innan berget spricker. Militära sprängämnen som detoneras ger stöt- eller chockvågor där en tryckfront på flera hundra tusen bar bildas. Varaktigheten är emellertid endast bråkdelen av en sekund. Först när vi går ner i jordens inre får vi en naturlig miljö för mycket höga tryck. På havsbotten, där den är som djupast, är trycket ca 1 300 bar. I jordskorpan stiger både trycket och temperaturen och är vid jordens centrum 3,5 miljoner bar och temperaturen ca 10 000 grader.

P W Bridgman var naturligtvis även intresserad av diamantsyntesen och han gjorde ett stort antal försök att framför allt omvandla grafit direkt till diamant. Han utförde sådana försök vid rumstemperatur vid tryck ända upp till 400 000 bar men utan framgång. Han kunde inte samtidigt både värma och trycksätta sina prov men vid några beskrivna experiment försökte han förvärma grafiten. Han arbetade även med extrema kemiska reaktioner men utan större framgång.

1940-talet

Av en egendomlig slump började två av världens största elektrotekniska företag, ASEA i Sverige och General Electric i USA att ungefär samtidigt, under 1940-talets början, intressera sig för diamantsyntesen. Båda företagen var väl ägnade för uppgiften. Inga företag är som de elektrotekniska när det gäller teknisk bredd och mångsidighet och teknologiskt kunnande. Båda företagen löste också problemet – efter mer än 10 års insatser – helt oberoende av varandra och helt utan vetskap om vad den andre gjorde. Vad var då motivet? Knappast kommersiellt och ej heller betingat av ett reellt behov av produkten. Trots att diamant är sällsynt rådde ingen egentlig brist. Intresset låg nog på båda hållen i utmaningen att kunna göra något som ingen annan kunde och att därmed vinna än mer berömmelse för respektive företag. En viss betydelse hade kanske också inspiratörerna till projekten. I GE:s fall var det P W Bridgman, i ASEA:s fall Baltzar von Platen.

Baltzar von Platen

Baltzar von Platen var känd i Sverige som meduppfinnare tillsammans med Carl Munters av det termodynamiska kylskåpet. Arbetet med kylskåpet utfördes som examensarbete vid KTH redan 1922. Patenten köptes in av Electrolux och gav innehavarna betydande royaltyinkomster under åtskilliga år framåt. Efter en kortare anställning vid Electrolux bedrev von Platen under resten av sitt liv uppfinningsverk-

samhet i egen regi. Hans goda rykte som uppfinnare höll länge i sig och han hade sällan svårigheter att finna finansiärer till sina många uppfinnarprojekt.

Projekten var ofta fantasieggande och gav förhoppningar om stora rikedomar till dem som var med och satsade från början. Tyvärr blev verkligheten von Platens värsta fiende. Projekten kunde nästan aldrig fullföljas utan avvecklades i förtid eller begrovs i tystnad och finansiären hade blivit en erfarenhet rikare. I diamantprojektet var dock von Platen partiellt med ända till 1954.

Han började intressera sig för diamanter redan på 30-talet. Vid den tiden var tryck upp till 25 000 bar aktuella och han beslöt sig för att konstruera en lämplig utrustning som kunde åstadkomma tryck av minst den storleksordningen inom mycket stora volymer. Den tänkta högtrycksutrustningen skulle bestå av en regelbunden mångkörning där varje yta kunde påverkas av en stans, som tryckbelastades hydrostatiskt.

Den s k diamantmaskinen byggdes i slutet av 30-talet och bestod av en högtrycksdel i form av en sfär, en hydrostatisk cylindrisk tryckkammare, samt ett presstativ. För att nå de givna förutsättningarna kunde konventionell teknik ej användas. Tryckcylindern skulle arbeta vid ett hydrostatiskt tryck om 7 000 bar och ha en innerdiameter av 50 cm. Presstativet måste kunna ta upp krafter på ca 14 000 ton. Konventionell teknik var utesluten. Inga smiden skulle kunna göras i de dimensioner som här erfordras. Von Platen valde då en gammal teknik som på ett mycket originellt sätt tillämpades för det nya ändamålet, nämligen bandlindning. Han kunde därmed utnyttja material med helt överlägsna hållfasthetsegenskaper såsom plattvalsade band av pianotråd. Genom att linda cylinder och presstativ med ett stort antal lager av förspända pianotrådar med dimensionen 1×3 mm kunde han bygga den erforderliga utrustningen. Samma princip utnyttjas i dag i de s k QUINTUS-pressarna.

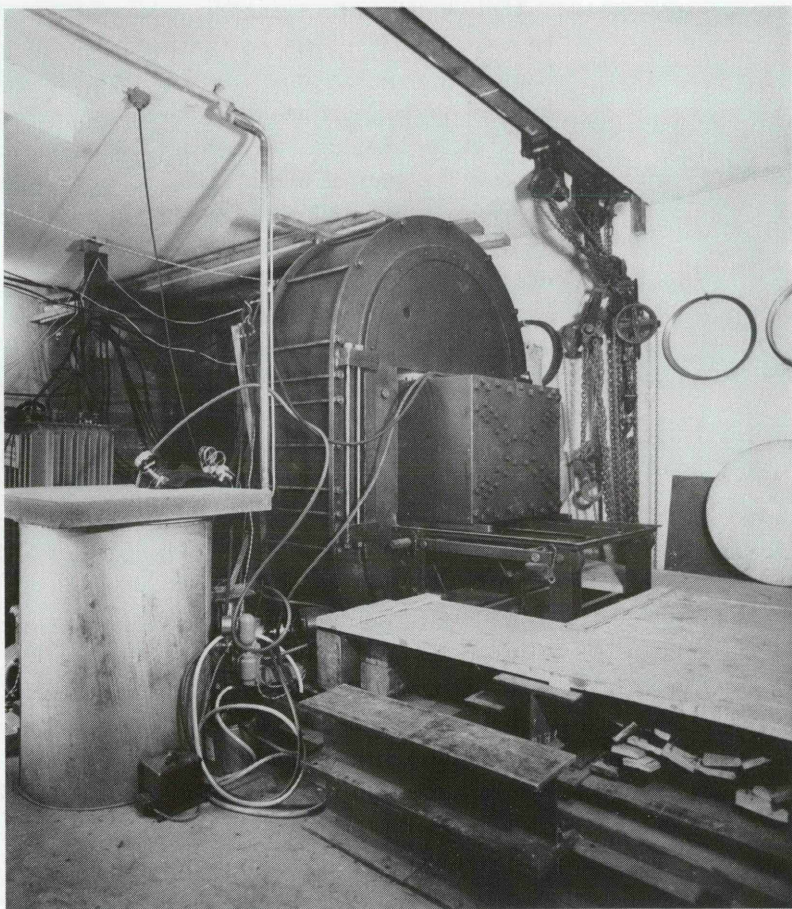
För själva högtryckskammaren provades ett flertal geometriska konstruktioner men efter en tid blev kuben den dominerande formen.

ASEA Von Platen sökte 1941 finansiellt stöd hos Asea och i juni 1942 skrevs ett avtal om ett gemensamt utvecklingsarbete. ASEA hyrde utrustningen och ställde forskningspersonal till förfogande. 1945 flyttades utrustningen till laboratoriet i Västerås, men placerades åter i Stockholm 1948 då i en nyinredd lokal i det av ASEA förhyrda Baltzar von Platens laboratorium vid Götgatan 16. Laboratoriet var inrett i det s k Ebba Brahes palats, en magnifik byggnad från 1600-talet som emellertid under århundrandens lopp förfallit djupt. Von Platen hade låtit inreda två plan i det gamla palatset, ett för laboratorium och ett för bostad. Hälften av "torrdasset" på gården byggdes om för högtrycksutrustningen (fig 4) den andra hälften användes för sitt ursprungliga

ändamål. Miljön var minst sagt originell men kanske den rätta för ett så okonventionellt projekt.

Arbetet gick sakta framåt. Högtrycksutrustningen förfinades och utvecklades för allt högre tryck och temperatur. De syntesförsök som gjordes var huvudsakligen inriktade på direktomvandling av grafit, men gav inte önskade resultat. Von Platen var starkt engagerad i ett flertal andra utvecklingsprojekt och ägnade tidvis mycket liten tid åt diamantprojektet. Även ASEA:s intresse och insatser varierade från tid till annan.

Vid årsskiftet 1949/1950 beslöts att göra en förnyad satsning. Bl a anställdes då författaren. ASEA övertog all utrustning och von Platen kvarstod som konsult. Inom ASEA ansvarade ända sedan starten Halvard Liander, först i egenskap av företagets laboratoriechef och sedan som dess tekniske chef, för diamantexperimenten. Han hade starkt stöd av sin företrädare som teknisk chef Ragnar Liljeblad. I



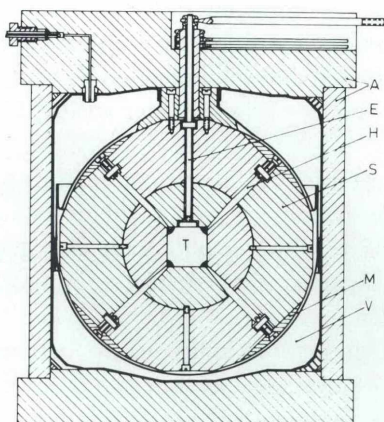
4. Interiör från högtryckslaboratoriet Götgatan 16. Bilden visar pressen med högtryckscylinde. Foto E Lundblad 1953.

laboratoriet fanns hela tiden verkmästare Fritz Wallin. Denne var en självlärd teknisk begåvning som kunde materialisera de flesta tekniska snilleblixtar. Vidare fanns där Gustav Eriksson som en mycket skicklig verktygsmakare och från 1949 även författaren.

Komplicerad utrustning

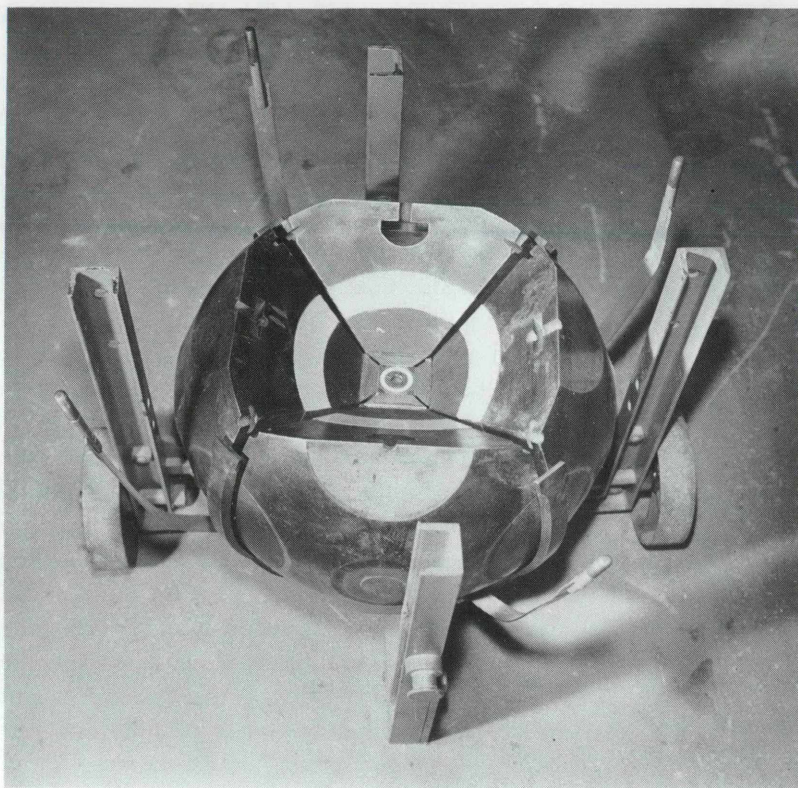
Högtrycksutrustningen bestod vid den här tiden av ett klot, som delats upp i sex sfäriska segment. I centrum låg själva tryckkammaren, som till sitt yttre hade formen av en kub (fig 5 o 6). Från början är kuben större än segmentens kvadratiska begränsningsytor, varför klotet hoplagt kom att ha spalter mellan de olika segmenten. Alla spalter avtätades med stålribbor och hela klotet omgavs av ett tätslutande metallskal. Det höga trycket i centrumkuben erhöles genom att klotet sänktes ner i en hydrostatisk tryckcylinder med bandlindande väggar. Toppen och botten bestod av plana lock. Den hopsatta cylindern sköts sedan in i det likaledes bandlidande stativet och blev därmed en sluten enhet helt omgiven av kraftupptagande band.

Det hopsatta presstativet syns i fig 4. Genom olika anordningar kunde mätkablar och elektrisk ström upp till 10 000 ampère tillförs den kubiska högtryckskammaren. Denna hade måtten $75 \times 75 \times 75$ mm och i dess inre byggdes de aktuella experimenten upp. För att få önskvärda tryck i kubens inre – vid den här tiden ca 80 000 bar – måste dennas volym komprimeras likformigt ca femtio procent. Detta åstadkoms genom att pumpa in vatten eller alkohol i tryckcylindern. Det uppkomna hydrostatiska trycket påverkade likformigt utsidan av de sfäriska stansarna som genom att de från början var åtskilda med spalter kunde röras in emot kuben och därmed krama ihop denna. Förhållandet mellan stansens sfäriska ytteryta och dess kvadratiska inneyta var 1:20 varför ett hydrostatiskt tryck om 4 000 bar teoretiskt gav ett tryck på kubens yta om 80 000 bar. Då trycket var



- A. Cylinderkärlets väggar. Den vertikala delen är bandlindad
- E. Tilledare för elektrisk ström
- H. Spalter
- S. Sfäriska segment
- M. Tätelement
- V. Hydrostatiskt medium

5. Tvärsnitt av "klotet" och den hydrostatiska tryckcylindern.



6. Klotet under montage. Stansarna var uppdelade i tre koncentriska skal, gjorda av material med olika egenskaper. I mitten syns den kubiska högtryckskammaren. Foto E Lundblad 1953.

hydrostatiskt fördelades det likformigt på kubens alla sex sidor. Kuben komprimerades och motsvarande tryck byggdes upp i dess inre.

Utrustningen var som framgått av beskrivningen mycket komplicerad och stor noggrannhet fordrades vid tillverkningen av alla komponenter och vid hopmonteringen. Valet av material för de olika delarna var kritiskt och mycket av framgångarna berodde på den snabba allmänna materialutvecklingen vid den tiden.

Ett experiment tog tre–fyra månader att förbereda.

Riskabla experiment

Själva experimentet med trycksättning, mätning och uppvärmning samt efterföljande demontage gick snabbare och kunde genomföras på en dag, såvida inte allting exploderade efter några minuter. Detta hände rätt ofta och jag har stark förståelse för de känslor som Hannay så målande beskrev.

Vi arbetade långt utanför känd teknik och normer. Någon beprövad praxis fanns inte. Inga olyckor hände emellertid, vilket kanske mest får tillskrivas försynens välvilja. Speciellt kritisk blev situationen

när vi sedermera övergick till energirika kemiska blandningar för uppvärmningen. Dessa var både explosiva och giftiga. Turligt nog kände inga skyddsinspektörer till vad vi sysslade med.

Ett flertal försök gjordes med olika grafit sorter bl a även med grafit orienterad i c-planet dock utan framgång. Stor möda lades också ner på kalibrering och mätning av tryckfördelningen i kuben. Dessa mätningar kunde endast göras vid rumstemperatur varför förhållandena vid högre temperaturer måste beräknas. Mätmetoderna var baserade på Bridgmans arbeten och har senare visat sig vara belastade med ett systematiskt fel som gav för höga värden. Vilka tryck vi verkligen hade vid de aktuella temperaturerna om drygt 2 000° C vet vi ej men de bör ha legat mellan 60 000 och 80 000 bar. När vi sedan övergick till kemisk uppvärmning blev hela kubens innehåll plastisk och fick därmed samma tryck som det nominella.

Nya försök

Framemot 1951 övergav vi tanken på direktomvandling av grafit. (I dag vet vi att tryck om 125 000 bar vid drygt 3 000° C behöves härför) och provade några kemiska reaktioner som friställde kol, även där utan framgång.

Under 1952 blev det aktuellt att prova lösningsmedel för kol. Tanken var att flera metaller skulle prövas och att dessa skulle mättas med kol vid temperaturer över metallens smältpunkt. Den mättade smältan skulle sedan sakta få svalna och stelna under så högt tryck att man var väl inne i den diamantstabila zonen av jämviktskurvan. Det utfällda överskottskolet skulle då endast kunna kristallisera i form av diamant. Som lösningsmedel valde vi järnkarbid för att få ett så tätpackat system som möjligt. För uppvärmning användes en termitblandning bestående av bariumsuperoxid och magnesium. Denna gav temperaturer upp till 2 200° C och en avsvälningstid på några minuter. Vid denna temperatur löser järn 11 % kol.

Vid några av de följande försöken reagerade järn-kolblandningen med termiten och inga positiva resultat erhöles.

I början av februari 1953 gjordes ett nytt försök, nu med järn-kolblandningen innesluten i ett skal av platina och tantal. För att kontrollera att reaktionsförhållandena var de rätta lades även in en diamant med 5 mm kantlängd samt 1 carat diamantpulver av en viss typ.

Trycksättningen gjordes den 16 februari och gick lugnt och stilla. Trycket var 83 000 bar och hölls konstant under en timmes tid. Vid den efterföljande demonteringen återfanns tantal-platina-kulan intakt och i denna de ilagda diamanterna. Den stora kristallen var nu icke längre transparent. Detta visade sig sedermera bero på ytsprickor.

Våra kristaller var diamanter

Vi var nu säkra på att experimentet genomförts i ett tryck-temperaturområde där diamant hela tiden var den stabila fasen. Hade så inte

varit fallet skulle de ilagda diamanterna snabbt ha grafitiserats. Tant- och platinaskalen var hopsmälta, vilket visade att de beräknade temperaturerna hade uppnåtts. Kvarvarande järn-grafit-blandning undersöktes nu mycket noggrann och i en fraktion återfanns ett 50-tal små kristaller som vid preliminära prov skulle kunna vara diamanter. Några av dessa lades i ett tunnt preparatrör, som förseglades, och sändes till Stockholms Högskola för röntgenanalys.

Våra diamantförsök hade av flera skäl hållits hemliga och endast en mycket begränsad krets kände till vad vi sysslade med. Projektet refererades alltid till med sitt kodnamn – QUINTUS och ingen på Högskolan kunde förstå min ohöljda glädje när det bekräftades att provet inte kunde vara något annat än diamant.

Ett nytt försök gjordes den 24 maj 1953, nu utan några ilagda diamanter. Resultatet blev detsamma – likaså vid ett försök utfört den 25 nov 1953. Denna gång gjordes röntgenundersökningen av en helt annan person än tidigare, men med samma besked – provat kunde bara vara diamant. Fig 7 visar några av de första diamanter som bevisligen gjorts artificiellt.

Publicering fördröjdes

Här skulle historien kunna vara slut men den visade sig få en än mer dramatisk fortsättning. När de lyckade resultaten var bekräftade bestämde ASEA:s styrelse att avvakta med såväl publicering som patentansökan.

De bestämde att våra försök skulle fortsätta med syftet att bättre klarlägga metoder och villkor för diamantsyntesen för att därmed kunna få ett bra underlag för en patentansökan. Vi var inte heller helt säkra på att det gick att patentera något som ju vår Skapare redan gjort. Under tiden skulle naturligtvis all publicitet undvikas. Att det inte var någon brådska underströks också av de informationer P W Bridgman lämnat vid ett besök 1951. Han sade sig då inte känna till någon annan som sysslade seriöst med diamantförsök.

Chocken blev därför stor när vi i morgontidningarna den 15 febr 1955 läste om General Electric i USA och deras lyckade diamantsyntes. Nyheten hade presenterats vid en stor presskonferens dagen innan och fick stor world-wide publicitet. De informationer som gavs preciserades den 9 juni 1955 i en artikel i Nature under rubriken "Man-Made Diamonds". Man visade bilder på de första diamanterna (fig 8), en bild av den hydrauliska pressen man använt samt fotografier på de inblandade forskarna F P Bundy, H T Hall, H M Strong och R H Wentorf. Vidare att diamanterna växte i det diamantstabila området och att de bildades spontant. Ingenting mera. Vi tolkade den bristande informationen som naturlig om deras patentansökningar ej var offentliggjorda eller under utarbetande.

Den 16 april samma år gick ASEA ut med ett pressmeddelande om ASEA:s försök två år tidigare. Mycket liten information gavs om hur

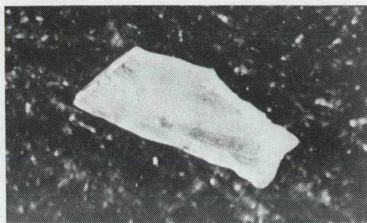


7. ASEA:s första syntetiska diamanter. Foto E Lundblad.

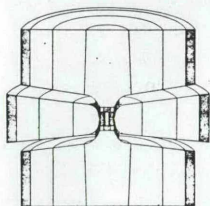
diamanterna gjorts, annat än vid höga tryck och temperaturer. De sparsamma informationerna som lämnades blev sedan en belastning för ASEA vid den kommande patentstriden. För patentstrid blev det, och det av en storleksordning som sällan förekommer i Sverige.

General Electric

Idag vet vi hur General Electric (GE) gjorde sina diamanter. De liksom ASEA startade vid 40-talets början bl a i samarbete med P W Bridgman. Arbetet låg sedan nere några år men togs upp igen 1951. Först studerades jämviktskurvan och reaktionshastigheten för diamanter till grafit, och detta resulterade i förvisningen om att tryck mellan 50 000 och 100 000 bar var nödvändiga och temperaturen över 1 700°C. För att nå dessa förhållanden utvecklades vidare några av Bridgmans apparater och efter några års arbete hade man den sk "Belt" apparaten färdig (fig 9). Konstruktionsmaterialet var där väsentligen hårdmetall. Apparatsens funktion möjliggjordes till stor del av tillgången av rätt tätningsmaterial. GE kom här fram till ett naturmineral "pyrophyllit" som än idag användes i all högtrycksutrustning. ASEA använde ett likartat material, täljsten eller talk, som emellertid har något sämre egenskaper. "Belt" apparaten hade en högtryckskammare om ca 1 cm³ och var lätt och snabb att arbeta



8. General Electrics första diamant.



9. "Belt" apparat.

med. Idag användes denna grundkonstruktion för all kommersiell diamantproduktion.

GE prövade alla de reaktioner och system vi tidigare nämnt. Direktomvandling lyckades aldrig, inte ens vid 100 000 bar och 4 000°C. Det första lyckade försöket gjordes med en ilagd groddiamant, känd till storlek och vikt. Denna omgavs av en järnfolie och en blandning av natrium- och bariumkarbonat. Denna blandning frigav kol när den upphettades. Ett försök gjordes vid 54 000 bar och resulterade i ett antal diamanter klart skilda från den ilagda.

Nästa försök gjordes också med groddar av diamanter lagda i rör av järnsulfid och grafit och tillslutna med tantalskivor. Man fick ett antal triangulära diamanter klart skilda från de ilagda groddarna. GE fortsatte sedan med ett flertal andra system som också gav diamanter, men det är intressant att se hur förbluffande lika ASEA:s de första lyckade försöken var. Ändå förekom, som nämnts, inget samarbete företagen emellan.

Vem var först?

Av många skäl, dock främst patentmässiga, avslöjades detaljerna i de använda processerna först mot slutet av 50-talet. GE kom då ut med ett antal patent och beskrev även i den vetenskapliga litteraturen ingående hur diamantsyntesen gått till. Det visade sig att GE även patenterat diamanterna som sådana och för att markera skillnaden mot naturens, kallade de dem "Man-Made Diamonds".

H Liander och E Lundblad beskrev 1960 ingående ASEA:s försök i en artikel i Kungl Vetenskapsakademiens serie ARKIV för Kemi häfte 16.

Frågan om vem som gjorde diamanter först är inte så lätt att besvara. Det är ingen tvekan om att de inom ASEA engagerade forskarna med stöd av von Platens högtrycksutrustningar kalendarriskt var först. Uppfinningar och upptäckter brukar emellertid av praxis tillerkännas den som först lämnar in en patentansökan eller på annat sätt först publicerar sina resultat. Helst skall även resultatet kunna reproduceras av någon utomstående.

I alla dessa avseenden var forskarna vid General Electric först. I litteraturen varierar allokeringen med övervikt mot GE. I skenet av vad som nu är känt om diamantsyntesen kan alla tidigare försök avfärdas. De första syntetiska diamanterna gjordes den 16 febr 1953.

Både ASEA och GE fortsatte sitt utvecklingsarbete fram till kommersiell produktion, och jag skall i en kommande artikel beskriva detta och inte minst den världsomfattande patentstriden som pågick under hela 60-talet.

On the art of making diamonds

Summary

Diamond is the hardest, the most refractive, the best insulator, the best heat conductor and also the rarest of all known materials. It is also unique in that it really should not exist—and despite all these properties diamond is nothing other than pure carbon—one of the most abundant elements on earth. Ever since this was discovered by Lavoisier 1792 man has been interested in converting carbon into its rare diamond form.

Up to the mid fifties many attempts were made by the most eminent scientists of their day to synthesize diamond. We recall names such as J B Hannay, H Moissan, Sir Charles Parsons and P W Bridgman. Many of them Nobel Prize Winners, however not for diamond making.

Hannay is known for that his diamonds really exist. A small sample labelled "Hannay's synthetic diamonds" was rediscovered at the British Museum shortly before the Second World War and aroused considerable interest in the scientific world. They were examined by famous crystallographers by X-ray analysis and proved without doubt to be diamonds.

He used for his experiments sealed gun barrels filled with bone distillate and heated red-hot in a furnace. Of altogether 80 experiments only 3 were successful. In most of the other both the tube and the furnace burst. His diamond sample has been reexamined over and over again and presently most evidence seems to be against him.

H Moissan was one of France's most honoured scientists. He was first to develop fluorine and he also invented the electric arc furnace. 1906 he was awarded the first Nobel Prize in chemistry. Today he is mainly remembered for his attempted diamond synthesis. Moissan's method was to make a solution of carbon in iron of very high temperatures and then to quench the melt in water. His idea was that the outer part of the molten iron should solidify and form a rigid skin that would help to build up a pressure at the central core when the metal there solidified and expanded.

Moissan found some crystals which tested were positive for diamond. No samples are, however, left for examination. Moissan's reputation was such that no one ever doubted his result. Later his work was repeated by others who all found the same type of crystals. Modern X-ray analysis, however, identified them to be carbides.

P W Bridgman, Nobel Prize in physics 1946 and founder of high pressure physics, made experiments to convert graphite by applying pressure of up to 400 000 bar, but without success. He also made many attempts to extend the pressure-temperature relationship of the equilibrium line of graphite and diamond.

Most famous became the extrapolation of this line by Berman and Simon, who found a linear relationship between temperature and pressure which has later been confirmed by experiment. Sufficient knowledge was now available of the true nature of carbon and its two crystalline forms to hope for a successful synthesis.

By coincidence and without knowledge of each others work this was done by two large electrical companies, ASEA in Sweden and General Electric (GE) in the USA.

In February 1955 GE announced at a press conference that they had succeeded in making diamond in the laboratory. They had used high pressures and temperatures and catalysts for the conversion.

All the modern technique of indification had been used and there was no doubt about the results. The process had been repeated many times and GE would now go into commercial production.

Shortly after the GE announcement, ASEA published a newsletter in which they stated that they had been engaged in diamond synthesis for more than a decade and that they had made their first diamonds as early as 1953 and that they would also be going into production. They had delayed their announcement only to sort out patent problems.

The break-through for both companies came with the successful development of suitable high pressure apparatuses and the use of solvents for graphite.

The ASEA apparatus was based on a design by Baltzar von Platen and the synthesis carried out by a team supervised by H. Liljeblad and including R. Liljeblad, F. Wallin and the author.

Active in the GE team were F. P. Bundy, H. T. Hall, H. N. Strong and R. H. Wentorf supervised by H. A. Nerd.

The first successful synthesis by ASEA was carried out on 16th February 1953 in a mixture of graphite, iron carbide and tantalum heated by a barium thermite reaction. Pressure around 80 000 bar and temperature around 2 400°C. Coincidentally the GE first synthesis also involved iron, tantalum and barium.

The high pressure apparatus used by ASEA is described in detail.

Patent applications were not published until 1959 when a couple of GE patents appeared shortly followed by ASEA's. GE was undoubtedly first in announcing their success and also first in applying for a patent. In many publications therefore the first successful diamond synthesis is credited GE although there is no doubt that the first diamond was made by ASEA on 16th February 1953.