

Neues über die Diamantsynthese der General Electric Co.*

Von HANS J. RODEWALD

Forschungsinstitut der AIAG, Neuhausen

Zusammenfassung

Nach der Bekanntgabe näherer Einzelheiten über die Diamantsynthese der General Electric Co. ist festzustellen, daß es sich dabei um eine Hochdruckvariante des Moissan-Verfahrens handelt, die mit stationärem Temperaturgefälle anstatt isothermer Abkühlung arbeitet, also schon wesentliche Merkmale eines Züchtungsverfahrens aufweist. So ist es nicht verwunderlich, daß die Maximalgröße der GE-Diamanten die der Moissan-Diamanten übertrifft.

Die Rolle des flüssigen Katalysatormetalls ist leicht durchschaubar und steht in Parallele zu der des Quecksilbers bei der Niederdruckherstellung von schwarzem Phosphor nach KREBS und der des noch geheimgehaltenen flüssigen Metalls bei der ebenfalls von der GE entwickelten Borazonsynthese. Auf die thermodynamischen Ansichten der Theoretiker wird nicht eingegangen, da es, wie an anderer Stelle näher ausgeführt wurde, sehr zweifelhaft ist, ob die klassischen Polymorphiebegriffe bei derart extrem artfremde Gitter bildenden Modifikationen überhaupt noch anwendbar sind.

1. Einleitung

Überraschenderweise hat sich die General Electric Co. vor kurzem entschlossen, nähere Einzelheiten über die von ihr im Jahre 1955 entwickelte Diamantsynthese¹ bekanntzugeben, wobei sie gleichzeitig weitere Veröffentlichungen ankündigte². Vermutlich ist kurz vorher eine Patentanmeldung des bisher unpatentierten Verfahrens erfolgt. Der Marktanteil der synthetischen GE-Diamanten, von denen Mitte 1957 schon 12 kg der Öffentlichkeit präsentiert werden konnten, ist inzwischen in den USA schon auf 10% gestiegen, obwohl sie nur eine Länge von maximal 1,5 mm und ein Höchstgewicht von 20 mg erreichen. In vielen europäischen Ländern – so auch in der Schweiz – sind schon spezielle Verkaufsorganisationen gegründet worden, was auf eine größere Produktionsausweitung schließen läßt.

Für diesen schnellen Aufstieg gibt es vor allem zwei Gründe: Einmal ist es dem USA-Konzern gelungen, die Synthese aus dem Laborstadium heraus – beinahe unter Überspringung des zeitraubenden halbertechnischen Stadiums – produktionsreif zu gestalten und den Preis der synthetischen Produkte schon nach drei Jahren bis dicht an den Preis für Naturdiamanten gleicher Größe zu drücken. Zweitens hat sich bei vergleichenden Schleifversuchen ergeben, daß die GE-Diamanten – in Kunstharz- oder Keramikbinder eingebettet – wegen ihrer größeren Sprödigkeit und Oberflächenrauigkeit natürlichen

Bortkristallen deutlich überlegen sind³, eine Tatsache, die für die interessierten Kunden von ungleich größerer Bedeutung ist als der hohe Aschengehalt, die geringe Größe und die unregelmäßige Form der Kristalle. Die früher überall feststellbare, anfängliche Voreingenommenheit gegenüber Kunstprodukten ist auf diesem Sektor kaum in Erscheinung getreten. Die augenblickliche Beschränkung in der Größe stellt kein prinzipielles Hindernis dar, da ein großer Teil aller Industriediamanten ohnehin in feingekörnter Form als Schleif- oder Läppmittel zum Einsatz kommt.

2. Das GE-Verfahren

Typisch für diese atemberaubende Entwicklung ist der Umstand, daß sie nicht von den zahlreichen theoretischen Untersuchungen über das «Gleichgewicht» Graphit–Diamant, sondern ausschließlich von hochdrucktechnischen Fortschritten ausgelöst wurde und daß sich der erzielte Erfolg auch heute noch nicht exakt-wissenschaftlich begründen läßt. Die auf geringfügige Variationen der Versuchsbedingungen sehr empfindliche Bildung der GE-Diamanten ist nach dem Eingeständnis der an der Entwicklung beteiligten GE-Forscher «von hartnäckig festgehaltenen Geheimnissen unwittert».

Die zur Diamantsynthese benutzte hydraulische 1000-t-Vertikalpresse der GE bietet gegenüber bekannten Konstruktionen⁴ nicht viel Neues. Die technische Leistung besteht vor allem in der Konstruktion einer Druckkammer mit *Hochtemperatur-Dauerbelastbarkeit*. Dem Hochdruckpionier P. W. BRIDGMAN ist es zwar vorher schon gelungen, ebenso hohe und noch höhere Drucke zu erzeugen wie die GE, hohe Temperaturen konnten seine Kammern aber nur bei Stoßbelastung, d. h. Bruchteile einer Sekunde bis einige Sekunden lang aushalten. Diese kurzen Zeiten reichen für ein Diamantwachstum bei weitem nicht aus.

Abb. 1 zeigt schematisch die genial-einfache, rotations-symmetrische Versuchsanordnung der GE. Der erste Fortschritt besteht in der Entwicklung eines neuen Hartstoffs mit wesentlich erhöhter Druckfestigkeit. Es handelt sich dabei vermutlich um ein «Super-Widia» auf Basis TaC und/oder ZrC mit einem hochschmelzenden Metall als Binder.

Der zweite Fortschritt besteht in der Formgebung der aus diesem Hartstoff bestehenden Druckkammer (in Abb. 1 schraffiert), die ebenso elegant wie zweckmäßig ist, denn sie dürfte gegenüber den bekannten Amboß-

* Bei der Schriftleitung eingegangen am 18. März 1960.

¹ «Man-Made Diamonds», General Electric Research Laboratories, The Knolls, Schenectady (New York), März 1955. – F. P. BUNDY, H. T. HALL, H. M. STRONG und R. H. WENTORF, *Nature* 176 (1955) 51.

² H. P. BOVENKERK, F. P. BUNDY, H. T. HALL, H. M. STRONG und R. H. WENTORF, *Nature* 184 (1959) 1094. – Anonym, *Chem. Eng. News* 37 (1959) No. 47, S. 24.

³ N. A. MATTHEWS und N. LEVENTHAL, *Machinery* 64 (1958) No. 8, S. 122. – G. PAHLITZSCH, *Umschau* 59 (1959) 602.

⁴ Siehe z. B.: C. M. SCHWARTZ und W. B. WILSON, *Battelle Techn. Rev.* 8 (1959) No. 6, S. 3.

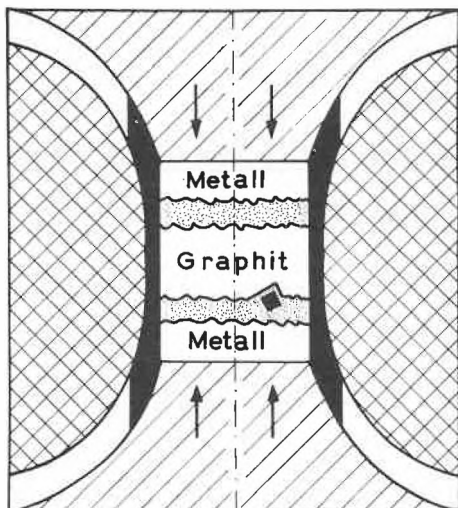


Abb. 1. Prinzip der Diamantsynthese der General Electric Co. Stempel und Kragenstück (belt) sind schraffiert, das eigentliche Druckgefäß aus Pyrophyllit schwarz und die beiden Übergangszonen punktiert gezeichnet. Der Stromfluß erfolgt in Richtung der Achse; die Pfeile geben die Druckrichtung an. Schwarzes Quadrat in der unteren Übergangszone: Neugebildeter Diamant

und Kapseltypen eine wesentlich günstigere Hauptspannungsverteilung bei gleichzeitig verlängerter Lebensdauer aufweisen. Im zusammengedrückten Zustand (Druck in Richtung der Pfeile) bilden alle drei, Rotationshyperboloiden ähnelnden Teile einen praktisch fugefreien, das Auftreten von Spannungsspitzen vermeidenden Zylinder, der aber im Gegensatz zu den konischen Höchstdruckkammern BRIDGMANS nach der Druckentlastung wieder in seine Bestandteile zerfällt und somit mehrere Male verwendbar bleibt.

Einen weiteren Fortschritt bedeutet die Verwendung von Pyrophyllit als Werkstoff für das eigentliche Druckgefäß (Abb. 1). Pyrophyllit ist ein specksteinähnliches Aluminiumhydroxysilikat der chemischen Zusammensetzung $\text{Al}_4(\text{OH})_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$, das nicht nur elektrisch und thermisch gut isoliert, sondern auch unter den hohen Betriebsdrücken und -temperaturen die gewünschten plastischen Eigenschaften aufweist, ohne zu schmelzen.

Der in der Mitte von Abb. 1 erkennbare Reaktionsraum enthält einen – vermutlich stabförmigen – Einsatz aus Graphit, der oben und unten durch eine Scheibe aus Katalysatormetall begrenzt wird. Als katalytisch wirksam erwiesen sich beim GE-Verfahren sämtliche Elemente der Nebengruppen, Chrom, Mangan und Tantal, wobei letzteres eine besonders keimbildungsfördernde Wirkung entfaltet. Nach von dritter Seite gewonnenen Analysenergebnissen⁵ scheint das Nickel, das nächst dem Eisen das billigste Katalysatormetall darstellt, die technische Hauptrolle zu spielen. Seine Bevorzugung gegenüber dem Eisen beruht offenbar darauf, daß es wegen der weniger ausgeprägten Passivierungerscheinungen leichter zu entfernen und elektrolytisch besser regenerierbar ist.

⁵ H. J. GRENVILLE-WELLS und K. LONSDALE, *Nature* 181 (1958) 758.

Der Reaktionsraum wird während des Prozesses ähnlich wie ein Silitstab erhitzt, indem durch die Graphitcharge ein starker elektrischer Strom niedriger Spannung geschickt wird, wobei der Druck allmählich bis zum Endwert gesteigert wird. Die beiden Hartstoffstempel bzw. die beiden Metallscheiben dienen gleichzeitig als Elektroden. Bei Verwendung von Gleichstrom kann der eine Stempel geerdet bleiben, was eine große apparative Vereinfachung bedeutet. Die größten Schwierigkeiten dürften die Temperatur- und Druckmessungen bieten. Da an das mehrteilige, konisch auslaufende Druckgefäß hohe Anforderungen gestellt werden und da es nur einmal verwendbar ist, dürften seine Herstellungskosten einen beträchtlichen Teil der Betriebskosten ausmachen.

Im Laufe der Aufheizung schmelzen die inneren Partien der beiden Metallscheiben auf und bilden zwei aus carbid- und kohlenstoffgesättigtem, flüssigem Metall bestehende Übergangszonen (in Abb. 1 punktiert), die die Matrix der GE-Diamanten darstellen. Der angewandte Druck beträgt 50 000 ... 130 000 Atm., die Temperatur muß mindestens den Schmelzpunkt des jeweils verwendeten Eutektikums Metall-Metallcarbide erreichen und liegt gewöhnlich innerhalb der Grenzen 1700 ... 2600 °C.

Über den Mechanismus der Diamantbildung ist zurzeit nur soviel bekannt, daß sie durch eine etwa 0,1 mm dicke, den Diamantkeim umgebende, flüssige Metallhaut hindurch erfolgt, die einen integrierenden Bestandteil des Verfahrens, gewissermaßen die Placenta der GE-Diamanten, darstellt. Wird sie an einer Stelle beschädigt, hört das Diamantwachstum schlagartig auf. Die Wachstumsgeschwindigkeit erreicht den erstaunlich hohen Wert von 0,1 mm/min. Eine besondere Rolle wird dem Auftreten von Temperaturgradienten im Reaktionsraum zugeschrieben und mit der Temperaturabhängigkeit der Kohlenstofflöslichkeit im Metall in Verbindung gebracht. Ebenfalls von der Bildungstemperatur abhängig ist die Färbung der Diamantkristalle, die auf mehr oder weniger ausgeprägtes Fehlwachstum zurückgeführt wird, und ihre Kristallform. Bei den höchsten Bildungstemperaturen ist das bevorzugte Auftreten von fünfzackigen Sternen bemerkenswert, die in der Natur äußerst selten anzutreffen sind.

3. Bildungsweise der GE-Diamanten

Trotz der eingangs erwähnten Unsicherheit übertragen die GE-Forscher ihre Erkenntnisse schon auf andere Verfahren der Diamantsynthese. R. H. WENTORF⁶ zweifelt z. B. die Existenz von Quarzeinschlüssen in brasilianischen Diamanten an, da unter den Bedingungen der GE-Synthese nur Coesit existenzfähig ist. Aus den negativen Ergebnissen ihrer nicht originalgetreuen Nacharbeitung des Hannay-Verfahrens schließen sie – wie 40 Jahre vorher schon C. A. PARSONS – auf dessen Nichtreproduzierbarkeit. Auch das Moissan-Verfahren wird

⁶ R. H. WENTORF, *J. Physic. Chem.* 63 (1959) 1934.

wegen der gegenüber dem GE-Verfahren um mindestens eine Größenordnung niedrigeren Drucke als aussichtslos abgelehnt.

Nun haben aber die zahlreichen Vorversuche der GE-Forscher schon zur Genüge erkennen lassen, daß es mehr als einen Weg zur Diamantsynthese gibt, und weder Naturdiamanten noch Hannay-Diamanten weisen die beim GE-Verfahren die Hauptrolle spielende, metallische Deckschicht auf. A. NEUHAUS⁷ hat ferner plausibel gemacht, daß die theoretisch vorhergesagten und beim GE-Verfahren tatsächlich auch zur Anwendung gelangten Drucke selbst größenordnungsmäßig nicht aus Naturbeobachtungen auf primären Lagerstätten ableitbar sind.

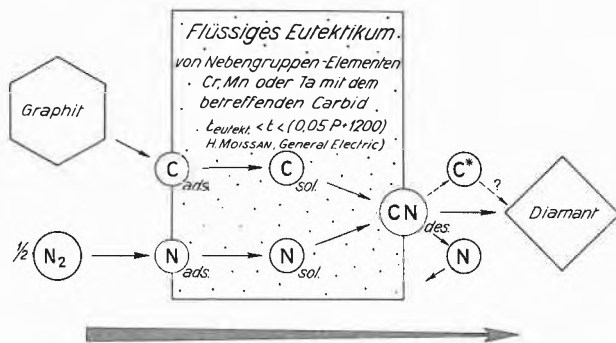


Abb. 2. Die Rolle des Katalysatormetalls beim Übergang Graphit-Diamant

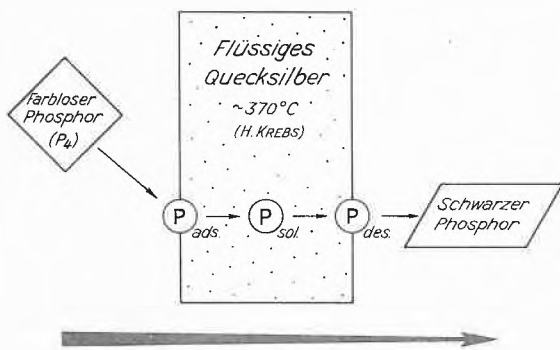


Abb. 3. Die Rolle des Katalysatormetalls (Hg) beim Übergang farblos-schwarzer Phosphor

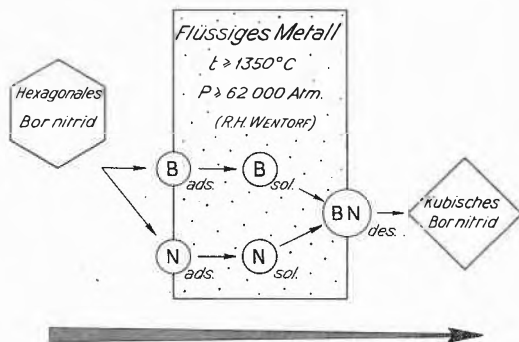
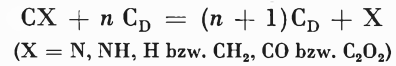


Abb. 4. Die Rolle des Katalysatormetalls beim Übergang hexagonales-kubisches Bornitrid

Bei früheren Untersuchungen⁸ über die Diamantbildung in der Natur und im Labor sind wir zu dem Ergebnis gekommen, daß nur der beim Zerfall stark endothermer Kohlenstoffverbindungen entstehende, atomar-disperse Kohlenstoff energetisch in der Lage ist, Hauptvalenzen des außerordentlich reaktions- und wachstums-trägen Diamantgitters aufzubrechen, um sich *in statu nascendi* nach folgendem Schema anzulagern:



Der Grundvorgang des Diamantwachstums läßt sich anschaulich als Bombardement der Wachstumsfläche mit zerfallsbereiten, gewissermaßen Sprengwirkung besitzenden Molekülen bzw. Radikalen darstellen. Voraussetzung ist dabei, daß sich der Prozeß bei *p-T*-Bedingungen abspielt, unter denen der Diamant nicht in Graphit rückverwandelt wird (ein Vorgang, der mehr einer Zersetzung als einer klassischen polymorphen Umwandlung ähnelt) und daß die Dimerisierung zur phasenkinetisch gewöhnlich stark bevorzugten Nährphase des Graphitgitters unterbunden wird.

Abb. 3 zeigt den ähnlich verlaufenden, aber einfacheren und experimentell besser zugänglichen Wachstumsprozeß des schwarzen Phosphors aus farblosem Phosphor bei etwa 370°C und gewöhnlichem oder nur mäßig erhöhtem Druck (H. KREBS). Als flüssiges Katalysatormetall fungiert hier das Quecksilber, das die P₄-Moleküle des Ausgangsmaterials nach aktivierter Adsorption atomar löst, so daß sie bei der Desorption die hohe, dem schwarzen Phosphor vorgelagerte Energieschwelle überwinden können, ohne vorher zur Nährphase des phasenkinetisch sonst stark bevorzugten roten Phosphors zu dimerisieren.

Analog verläuft der Übergang des aus zwei Atomarten bestehenden hexagonalen Bornitrids in das dichtere kubische Bornitrid. Der hohe, dabei angewandte Druck spielt keine primäre Rolle: Das kubische Bornitrid, das man ebenso wie den schwarzen Phosphor und den Diamanten für eine Hochdruckmodifikation gehalten hat, die bei gewöhnlichem Druck nur metastabil existenzfähig ist, wurde kürzlich auch ohne Druckanwendung dargestellt⁹. Die Anwendung der Stufenregel ist, wie schon W. HÜCKEL und P. L. GÜNTHER dargetan haben, in solchen Fällen nicht erlaubt.

Während der Stickstoff in dem eben besprochenen Beispiel einen stöchiometrischen Bcbestandteil beider Kristallgitter darstellt, spielt er beim Moissan-Verfahren und seiner Hochdruckvariante, dem GE-Verfahren, nur die Rolle eines Grenzflächenkatalysators. Seine Anwesenheit ist nur an der Grenzfläche Eutektikum-Diamant erforderlich, um den atomar desorbierten Kohlenstoff auf eine noch höhere Energiestufe zu heben und einer Dimerisierung vorzubeugen. Der grundlegende Unter-

⁸ H. J. RODEWALD, *Chimia* 14 (1960) 83; *Zur Genesis des Diamanten*, Verlag Meier, Schaffhausen, März 1960.

⁹ R. C. VICKERY, *Nature* 184 (1959) 268.

⁷ A. NEUHAUS, *Angew. Chem.* 66 (1954) 525.

schied gegenüber dem Moissan-Verfahren, das physikalisch große Ähnlichkeit mit dem Bildungsprozeß der Naturdiamanten aufweist, besteht darin, daß sich beim GE-Verfahren wenigstens einige Minuten lang stationäre Temperaturgradienten ausbilden können, die das Kennzeichen aller Kristallzüchtungsverfahren darstellen (verjüngter Pfeil in Abb. 2). Diese Temperaturgradienten garantieren die stetige Zufuhr von atomar gelöstem Kohlenstoff durch die flüssige Metallschicht zu dem wachsenden Diamantkristall.

Die begrenzte Größe der GE-Diamanten hat anscheinend nicht nur in dem Abbau des Temperaturgefälles infolge Aufheizung der Druckkammerteile seine Ursache. Mit zunehmendem Diamantwachstum verschlechtert sich auch der Kontakt des graphitischen Einsatzmaterials mit der flüssigen Metallschicht, so daß nicht mehr genügend Kohlenstoff adsorbiert und gelöst werden kann. Das Diamantwachstum ist nämlich von einer beträchtlichen Volumenabnahme begleitet, deren Einfluß in den relativ kleinen Wachstumsbezirken nicht unterschätzt werden darf. Hierin liegt sehr wahrscheinlich auch ein Grund, der beim GE-Verfahren zur Anwendung derart hoher Drucke zwingt.

Ein weiterer Grund ist, daß der Bereich der thermischen Stabilität des Diamanten (nicht zu verwechseln mit dem häufig benutzten Begriff der thermodynamischen Stabilität des Diamanten) durch Druckanwendung bis in den Schmelzbereich des betreffenden Katalysator-Eutektikums hin erweitert werden muß.

Hauptgrund für die Druckanwendung ist aber offenbar die Erhöhung des zu Beginn nur geringen Stickstoffpartialdrucks im Reaktionsraum und damit der Stickstoffaufnahme des flüssigen Metalls, die durch den hohen Kohlenstoffgehalt stark beeinträchtigt ist. Dem

letzten genannten Nachteil wird beim Niederdruckverfahren Moissans durch sehr hohe Schmelzüberhitzung und durch Zusatz von Legierungspartnern (C. A. PARSONS) abgeholfen, die die Stickstoffaufnahme des kohlenstoffgesättigten Eisens erhöhen. Trotzdem ist das Moissan-Verfahren wegen der schwierig zu realisierenden allseitig gleichmäßigen Abkühlung, die notwendigerweise schnell erfolgen muß, und der kurzen für das Diamantwachstum zur Verfügung stehenden Zeit gegenüber dem GE-Verfahren hinsichtlich Reproduzierbarkeit, Anzahl und Größe sowie Isolierbarkeit der Kristalle stark benachteiligt und kann daher nur als Darstellungsverfahren gewertet werden.

Das GE-Verfahren ist übrigens kürzlich von der Carnegie Institution, Washington, reproduziert worden¹⁰. Wie weit seine oft behauptete Parallele zum schwedischen ASEA-Verfahren geht – es bestehen deutliche Unterschiede in den p - T -Bedingungen –, wird sich in Kürze nach dem Erscheinen der ausführlichen Veröffentlichung der ASEA¹¹ herausstellen. Da auch von mehreren anderen Seiten Anstrengungen zur Herstellung von Industriediamanten gemacht werden und da das u. E. dafür aussichtsreichste Hannay-Verfahren⁸ in diesem Zusammenhang noch nicht genannt worden ist, darf man mit Recht auf die Entwicklung dieses so plötzlich aktuell gewordenen Gebiets gespannt sein.

Herrn Dr. K. RAST, Lübeck, danken wir für viele förderliche Diskussionen und der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Zürich, für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit.

¹⁰ Anonym, *Chem. Eng. News* 38 (1960) No. 6, S. 46.

¹¹ *Arkiv Kemi* 1960 (freundliche Privatmitteilung von Direktor H. LIANDER, ASEA).