

ИНФОРМАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

«УСПЕХИ ХИМИИ». «ОБ ИСКУССТВЕННЫХ АЛМАЗАХ»: НЕПРОСТАЯ СУДЬБА СТАТЬИ О.И. ЛЕЙПУНСКОГО

«THE SUCCESS OF CHEMISTRY». «ON ARTIFICIAL DIAMONDS»: THE DIFFICULT FATE OF THE ARTICLE BY O.I. LEIPUNSKY»

В.П.Варнин

V.P.Varnin

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

В предлагаемой работе рассматривается непростая судьба статьи О.И. Лейпунского «Об искусственных алмазах». Выйдя за рамки простого литературного обзора, Лейпунский рассчитал ход линии равновесия алмаз – графит при температурах выше 1200 К и довольно точно определил вид диаграммы состояния углерода. Эти результаты активно обсуждались, критиковались и уточнялись в работах различных исследователей. Придя к выводу о трудности реализации прямого твердофазного превращения графита в алмаз, Лейпунский фактически дал описание способа получения алмаза, предложив использовать для снижения параметров процесса металлы – растворители углерода. Возможно поэтому после того как были получены первые искусственные алмазы, началось патентование и на первый план вышли коммерческие интересы, статья фактически игнорировалась. Это, на взгляд автора, подтверждается анализом некоторых американских патентов и статей. Работа Лейпунского сыграла решающую роль при отклонении иска компании «Дженерал электрик» о нарушении ее патентных прав советскими производителями искусственных алмазов. В конечном счете правота Лейпунского была признана, однако остается много вопросов, связанных с экспертизой публикаций, объективной, заинтересованной и ответственной оценкой отечественными учеными работ коллег.

The proposed paper considers the difficult fate of the article by O.I. Leipunsky "On artificial diamonds". Going beyond a simple literary survey, Leipunsky calculated the course of the diamond-graphite equilibrium line at temperatures above 1200 K and quite accurately determined the shape of the carbon state diagram. These results were actively discussed, criticized and refined in the work of various researchers. Having come to the conclusion that it is difficult to realize the direct solid-phase conversion of graphite into diamond, Leipunsky actually described the method of obtaining diamond, suggesting the use of metals - carbon solvents - to reduce the parameters of the process. Perhaps that's why after the first artificial diamonds were obtained, patenting began and commercial interests came to the fore, the article was virtually ignored. This, in the author's view, is confirmed by the analysis of some American patents and articles. The work of Leipunsky played a decisive role in rejecting the lawsuit filed by General Electric about the violation of its patent rights by Soviet manufacturers of artificial diamonds. In the end, Leipunsky's rightness was recognized, but there remain many questions related to the examination of publications, objective, interested and responsible assessment of the work of colleagues by domestic scientists.

В минувшем году исполнилось 75 лет со дня публикации в журнале «Успехи химии» статьи Овсея Ильича Лейпунского «Об искусственных алмазах» [1]. В этой работе

Лейпунский не только представил обстоятельный обзор предшествовавших попыток получения искусственных алмазов, не только рассчитал линию равновесия алмаз – графит и довольно точно определил вид диаграммы состояния углерода, но фактически дал описание способа получения алмаза при высоких давлениях с использованием металлорастворителей и высказал соображения о возможных путях кристаллизации алмаза в области его термодинамической метастабильности.

В книге «Нежданная победа: как “Дженерал электрик” преуспела в химической индустрии» [2], посвященной крупным достижениям компании «Дженерал электрик» в области химических технологий, Дж. Коу, бывший вице-президент одного из подразделений компании, пишет, что работа Лейпунского привлекла мало внимания. Это не так. До середины 1950-х гг., т. е. до момента, когда в «Дженерал электрик» были получены искусственные алмазы и начались работы по патентованию, статью Лейпунского цитировали и активно обсуждали видные ученые того времени: П.У.Бриджмен – нобелевский лауреат 1946 г. за работы в области физики высоких давлений [3], Г. Эйринг и Ф. Кэгл [4], А. Нейгауз [5], Р. Берман и Ф. Симон [6]. Однако после 1955 г. и вплоть до момента возникновения патентных споров, эта работа специалистами в области технологий получения искусственных алмазов при высоких давлениях обходилась молчаливым.

ФАЗОВАЯ И РЕАКЦИОННАЯ ДИАГРАММА УГЛЕРОДА ЛЕЙПУНСКОГО

До 1913 г. алмаз считался стабильной модификацией углерода из-за неверного определения знака разности теплот сгорания в экспериментах с алмазом и графитом. В 1913 г. В. Рот и Г. Валлаш правильно определили знак, но само значение дали с большой ошибкой, что не позволяло с приемлемой точностью рассчитать положение линии равновесия алмаз – графит на диаграмме состояния углерода [7].

В 1926 г. Симон [8] представил новые данные о линии равновесия алмаз – графит, которая в диапазоне температур 300–2000 К описывается уравнением

$$P, \text{ кбар} \approx 2 + 0,0215T \text{ (К)}.$$

Эти данные уже давали представление о реальных P , T -параметрах линии равновесия, будучи заниженными примерно на 50–40 % по сравнению с установленными впоследствии.

В 1938 г. американским исследователям Ф.Д. Россини и Р.С. Джессопу удалось решить проблему приготовления образцов кристаллического графита достаточно чистого для получения воспроизводимых и надежных данных для разности теплот сгорания алмаза и графита при нормальных условиях [9]. Для диапазона температур от 273 до 1400 К и давлений от 0 до 20 000 атм ими получено уравнение для разности термодинамических потенциалов при превращении графита в алмаз, что позволяло рассчитывать положение линии равновесия в диапазоне температур не выше 500 К, так как уже при $T = 470$ К значение $P = 20\,000$ атм.

Лейпунский воспользовался результатами работы Россини и Джессопа и, сделав ряд предположений о поведении теплоемкости алмаза и графита при высоких температурах, экстраполировал значения термодинамических потенциалов на область высоких температур. Ввиду малости значений коэффициентов сжимаемости и теплового расширения и их взаимно компенсирующего влияния, он положил разность молярных объемов равной $1,9 \text{ см}^3$ и рассчитал положение линии равновесия, представив результаты в виде таблицы. Так что не может быть и речи о простой линейной экстраполяции кривой равновесия Россини – Джессопа, как утверждается в книге Коу [10], тем более что такой кривой в работе Россини и Джессопа просто нет. Интересно, что в работе Р.М. Хейзена «Создатели алмазов» [11] эта кривая даже приведена, а имя Лейпунского упоминается только в примечаниях к главе. Есть график зависимости ΔF от температуры для 1, 10 000 и 20 000 атм, из которого можно при желании получить только одну точку для кривой равновесия – для 20 000 атм).

Используя представленные в статье Лейпунского табличные значения, полученные только с помощью экстраполяции для температур выше 1200 К, приходим к уравнению

$$P, \text{ кбар} \approx 3,1 + 0,0276T (\text{К})$$

Если дополнительно учесть значения давлений, полученные при низких температурах уравнение принимает такой же вид, как в открытии:

$$P, \text{ кбар} \approx 5,5 + 0,0264T (\text{К}) [12].$$

При этом следует отметить, что расхождение результатов, рассчитанных с помощью этих двух уравнений, в области температур 1500–3000 К не превышает 1,5 %, в то время как точность определения параметров линии равновесия алмаз – графит на нижнем краю диапазона температур, по оценке Лейпунского, определяется значением ошибки в 10 %, полученной в работе Россини и Джессопа, и составляет около 15 % при высоких температурах.

Основываясь на данных Ж. Бассе о температуре плавления графита при низких давлениях [13] и оценив теплоту плавления графита с помощью эмпирического соотношения, связывающего температуру плавления и удельную теплоту плавления, Лейпунский определил положение линии плавления графита в зависимости от давления, что в сочетании с линией равновесия алмаз – графит позволило установить положение тройной точки алмаз – графит – жидкий углерод.

Поскольку плотность жидкого углерода не была известна, Лейпунский, возможно под влиянием работы Г. Тамманна [14], где сообщалось о получении аморфного углерода, обладавшего в отличие от известных форм аморфного углерода плотностью, превышающей плотность графита, принял, что изменение молярного объема $\Delta V/V$ при плавлении графита может составлять $\pm 5\%$, т. е. допускал, что плотность жидкого углерода $\rho_{\text{ж}}$ может быть как выше, так и ниже плотности графита $\rho_{\text{гр}}$ и в зависимости от этого положение тройной точки графит – алмаз – жидкий углерод должно было несколько изменяться. На приведенной в статье диаграмме (рис. 1) показаны две линии плавления, отвечающие $\Delta V/V = 0,05$ и $\Delta V/V = 0$, и для последнего случая, для тройной точки, получаем координаты $T = 4040 \text{ К}$, $P = 115\,000 \text{ атм}$.



Рис. 1. Фазовая и реакционная диаграмма углерода О.И. Лейпунского, 1939 г.

В 1962 г. Ф. Банди [15] экспериментально определил ход кривой плавления графита и положение тройной точки – $T = 4000\text{--}4200 \text{ К}$, $P = 125\text{--}130 \text{ кбар}$. При этом оказалось, что наклон кривой плавления действительно меняет знак, будучи положительным при низких

давлениях ($P < \sim 70$ кбар) и отрицательным при приближении к тройной точке. Это означает, что при низких давлениях плотность жидкого углерода ниже плотности графита ($\rho_{гр} > \rho_{ж}$), а при давлениях больше 70 кбар превышает ее ($\rho_{гр} < \rho_{ж}$).

КРИТИКА БРИДЖМЕНОМ МЕТОДА ЭКСТРАПОЛЯЦИИ

В 1947 г. Бриджмен подверг критике данные, полученные с помощью экстраполяции термодинамического потенциала [16]. По его мнению, уточнения, достигнутые Россини и Джессопом, касались лишь постоянного члена термодинамического потенциала, но не затрагивали членов, включающих изменение свободной энергии с давлением и температурой, значения для которых были получены на образцах недостаточно чистого графита. Поэтому, по мнению Бриджмена, самое большее, что можно было ожидать от результатов, полученных с помощью экстраполяции для температур 2000–3000 °С, – это лишь указание на порядок величины.

Целью указанной работы Бриджмена была попытка наращивания алмаза на алмазных затравочных кристаллах из графита без участия растворителя. Однако вместо того, чтобы расти, кристаллы алмаза графитизировались.

Бриджмен обнаружил, что степень графитизации алмаза для данной температуры уменьшается с ростом давления, стремясь к нулю при некотором его значении. Исходя из этого, он предположил, что эти значения T и P должны отвечать положению на линии равновесия. Время опыта, правда, составляло всего около секунды.

На рис. 2, заимствованном из статьи Эйринга и Кэгла [17], представлены линии равновесия, полученные Бриджменом, Лейпунским и Густавсоном. В свете явного расхождения результатов нетрудно понять, почему Бриджмен подверг критике метод экстраполяции, использованный Лейпунским. Кривая равновесия Бриджмена приведена и в первой американской публикации об искусственных алмазах «Дженерал электрик» [18].

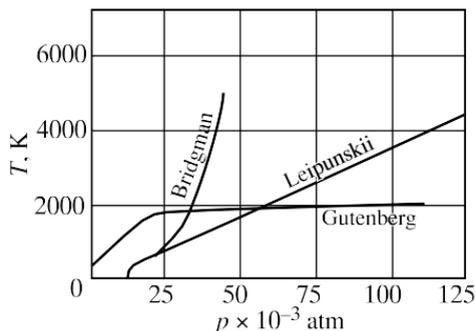


Рис. 2. Линии равновесия алмаз – графит П.У. Бриджмена и О.И. Лейпунского в сравнении с температурным градиентом Земли по расчетам Густавсона.

ЛИНИЯ РАВНОВЕСИЯ БЕРМАНА – СИМОНА

В 1955 г. появилась работа Бермана и Симона [19] о линии равновесия графит – алмаз, в которой кроме того что использовались уточненные термодинамические данные, особое внимание было уделено анализу и оценке возможных ошибок при экстраполяции, в частности, с учетом замечаний, высказанных Бриджменом. В результате ими была получена кривая равновесия, участок которой при температурах выше 1200 К описывается уравнением

$$P, \text{ атм} \approx 7000 + 27T (\text{К}).$$

Ошибка оценивалась в 5 %. Легко убедиться, что в области температур, представляющих интерес для получения алмаза, значения давлений, полученные с

помощью этого уравнения и уравнения Лейпунского в пределах ошибок, заявленных авторами, совпадают.

Близость значений коэффициентов при T в уравнениях Бермана и Симона и Лейпунского фактически означает полную справедливость, сделанных им при экстраполяции допущений. Уравнение Бермана и Симона совпало с уравнением, полученным позднее в работе Банди и др. на основании экспериментальных данных [20], однако отличаясь значением коэффициента при T равном 30.

В дальнейшем положение линии равновесия неоднократно уточнялось. Уравнение Кеннеди (1976) [21]:

$$P, \text{ кбар} \approx 12,6 + 0,025 T (K).$$

Это уравнение получено с использованием метода измерения давления «поршень –цилиндр», считающегося наиболее надежным.

Уравнение Бермана (1979)

$$P, \text{ кбар} \approx 3,8 + 0,0301 T (K).$$

Уравнение Бермана (1996), с поправкой на данные электрохимических измерений разности энергий Гиббса алмаза и графита [22]

$$P, \text{ кбар} \approx 0,43 + 0,031 T (K).$$

В работе Г. Дея 2012 г. [23] на основе критического рассмотрения экспериментальных и термодинамических данных была получена кривая превращения алмаз – графит более крутая, однако не выходящая за расширенные рамки прежних экспериментальных и предпочтительных калориметрических данных.

Впервые в мире успешный эксперимент по кристаллизации алмаза из смеси карбида железа и графита при давлении около 80 000 атм и температуре около 2500°C был выполнен 16 февраля 1953 г. в лаборатории шведской компании АСЕА Э. Лундблатом и Х.Р. Лиандером на установке высокого давления типа разрезная сфера. В том же году шведы еще дважды успешно осуществили процесс. Однако экспериментальная камера высокого давления, изначально ориентированная фактически на однократное использование и сложная в сборке, делала процесс дорогим и коммерчески невыгодным. Некоторые полагают, что по этой причине и/или в надежде доработать процесс шведы не объявили о полученных результатах и не подали патентных заявок. Однако истинная причина, похоже, обнаружилась при рассмотрении патентных споров – шведы пытались опротестовать в арбитраже американские патенты, ссылаясь на работу Лейпунского. Они полагали, что патентноспособным может быть лишь аппарат для получения искусственных алмазов, но не способ их получения, и поэтому были очень удивлены, когда появились американские патенты [24]. И основания у шведских специалистов для этого имелись.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛМАЗА ПО ЛЕЙПУНСКОМУ

Построение первой диаграммы состояния углерода является очень важным научным достижением. Однако Лейпунский этим не ограничился. Он рассмотрел возможность прямого перехода графита в алмаз и пришел к выводу, что для такого перехода значения давления должны быть более высокими, чем это следует из диаграммы состояния. Он писал:

Само собой разумеется, что наиболее прямым и естественным методом получения алмаза явилась бы кристаллизация углерода при таких условиях, когда алмаз представляет собой более устойчивую фазу, т. е. кристаллизация при высоких давлениях. *Однако условия абсолютной устойчивости еще недостаточно для кристаллизации углерода в форме алмаза ... Перестройки в решетке алмаза начинаются с 1700–1800°C и при этой*

температуре нет оснований ожидать, что решетка графита будет устойчивее. Поэтому температура в 2000 К является минимальной для получения из графита в твердой фазе, причем опыт должен производиться при таком давлении, когда алмаз при этой температуре устойчивее графита, т. е. при давлении порядка 60 000 атм (курсив мой. – В.В.) [25].

На диаграмме Лейпунского (рис. 1) эта точка обозначена цифрой 2.

Экспериментально прямой переход графита в алмаз наблюдается при более высоких значениях давления. Возможно, это связано с тем, что хотя медленные процессы рекристаллизации в графите действительно начинаются при температуре около 2000 К, однако во многих углеродистых материалах рекристаллизация имеет место лишь при температурах около 3000°С.

Рассматривая далее процесс кристаллизации алмаза, Лейпунский пишет:

Давление, необходимое для кристаллизации алмаза в области его устойчивости, может быть уменьшено, если удастся понизить температуру, при которой возможна кристаллизация. Известно, что наличие среды, являющейся растворителем для твердой фазы или вступающей с ней в нестойкие химические соединения, может значительно облегчить рекристаллизацию ... Следовательно, если бы можно было подобрать такую среду, в которой процессы растворения углерода графита и углерода алмаза происходили бы с достаточной скоростью при температуре ниже 2000 К, то тогда кристалл алмаза можно было бы вырастить из жидкой фазы при давлении меньше 60 000 атм. Возможно, что такой средой является железо, в котором при 1500–1700 К растворяется несколько процентов углерода ... С принципиальной точки зрения, в железе можно выкристаллизовать алмазы (или вызвать рост внесенной затравки) при температуре 1500–1700 К, для чего потребуется давление порядка 45 000–50 000 атм (курсив мой. – В.В.) [26].

С высоты сегодняшнего дня указание Лейпунского на необходимость использования металлов-растворителей, в частности, железа, для понижения параметров синтеза, прежде всего давления, может показаться тривиальным. Однако это не так. Бриджмен, по свидетельству Г.Т.Холла, долгое время пытался получить алмазы без участия растворителей, и только оценка Эйрингом [27] параметров переходного состояния и изменения скорости твердофазного превращения с температурой позволила осознать ошибочность такого пути [28]. Сам Холл, единственный из команды «Дженерал электрик» удостоенный золотой медали Американского химического общества, утверждал, что «мысль об использовании в качестве катализатора железа ... была настоящим прорывом» [29]. Вообще-то Холл сначала использовал троилит, но вскоре выяснил, что железо дает даже лучшие результаты.

АЛМАЗЫ И ПАТЕНТЫ «ДЖЕНЕРАЛ ЭЛЕКТРИК»

16 декабря 1954 г. Г.Т.Холл из компании «Дженерал электрик» также успешно осуществил кристаллизацию алмаза при высоких давлениях, используя разработанный им очень эффективный аппарат высокого давления, получивший название «белт». Белт во многом предопределил этот и последующие успехи компании.

Любопытно, что на протяжении почти сорока лет считалось, что первый искусственный кристалл алмаза был получен за неделю до Холла Г.Стронгом, который использовал при синтезе затравочные кристаллы алмаза, завернутые в железную фольгу. После опыта затравочные кристаллы легко отделились и остались неизменными, а два новых кристалла, превосходивших по размеру затравочные, были обнаружены в ходе лабораторных исследований при попытке изготовления шлифа из спекшейся массы. Более крупный из «синтезированных» кристаллов был помещен в рамку, снабженную увеличительным стеклом, и почти на протяжении 40 лет украшал один из офисов «Дженерал электрик». Однако результаты Стронга никому воспроизвести не удалось, а в 1993 г. было однозначно установлено, что кристалл имеет природное происхождение [30].

В феврале 1955 г. на созванной пресс-конференции «Дженерал электрик» объявила

о своем успехе. Однако в пресс-релизе не сообщалось никаких деталей ни об оборудовании для получения высоких давлений, ни о методе синтеза. Многие известные американские ученые осуждали руководителей компании за такую секретность. В стремлении предотвратить дальнейшие неблагоприятные комментарии и восстановить доверие компания прибегла к услугам Бриджмена, который написал статью для «Сайентифик эмерикэн» [31], подтверждающую, что алмазы действительно были произведены в «Дженерал электрик».

Секретность сохранялась еще на протяжении пяти лет. Администрация Эйзенхауэра наложила мораторий на выдачу патентов. Иногда утверждается [32], что это было сделано для того, чтобы они не попали в СССР и не могли быть использованы при производстве вооружения. Однако следует иметь в виду, что к этому времени в СССР уже были начаты разработки крупных месторождений алмаза. В 1959 г. «Де Бирс» заключила контракт, а в 1960 г. фактически была вынуждена подписать соглашение о закупке в СССР значительных объемов необработанных алмазов. Холл, ушедший из «Дженерал электрик» сразу после подачи первой патентной заявки и которому эта секретность сильно затрудняла работу на новом месте, со своей стороны отмечает, что главным инициатором засекречивания был Департамент торговли, отстаивавший патентную тайну (*proprietary secrecy*) и коммерческие интересы компании, а за ускорение рассекречивания выступали, в частности, Пентагон и Министерство энергетики [33].

К 1959 г. исследовательская группа «Де Бирс», наконец, смогла повторить достижения «Дженерал электрик». Руководство последней об этом узнало и стало настаивать на отмене моратория. В середине сентября «Дженерал электрик» подала заявку в Претории на патент на свой процесс синтеза, буквально на несколько недель опередив исследователей из Южной Африки. Затем последовали долгие судебные разбирательства, потому что каждая компания требовала признания своих патентных прав на изобретение.

Обычно когда говорят о получении шведами алмазов, подчеркивают, что они держали этот факт в тайне и только в 1955 г., после того, как стало известно об успехе американцев, сообщили об этом, но вплоть до 1960 г. не приводили никаких деталей. Однако тот же упрек о нераскрытии деталей можно адресовать и американцам. Кроме самых общих и расплывчатых сведений они также не привели никаких конкретных данных. Только в 1959 г., также в «Нейчур» [34], т. е. всего за год до того, как это сделали шведы, были обнародованы некоторые детали процесса. При этом рисунок, на котором приводится фазовая диаграмма углерода, выполнен в таком мелком масштабе, что создается впечатление, будто кривые равновесия, полученные на основе термодинамических данных [35] и экспериментальным путем (со ссылкой на так и неопубликованную работу), хорошо сопрягаются. Легко убедиться, что это не так: при 1500 К по данным Бермана и Симона [36] значение давления составляет 47,5, а из рис. 1 в работе Бовенкерка и др. [37] ~ 60 тыс. атм. Экстраполяционная кривая получена, по-видимому, графическим путем. Для координат тройной точки алмаз – графит – жидкий углерод получаем примерно 180 тыс. атм при 4250 К.

Безусловно, сообщение «Дженерал электрик» об успешном синтезе алмаза имело очень большое значение, поскольку оно свидетельствовало об осуществимости процесса получения алмаза при высоких давлениях и позволило, например, «Де Бирс» сэкономить несколько лет, которые в противном случае компания была бы вынуждена потратить на проведение поисковых исследований.

Поскольку речь шла о существенных коммерческих интересах, то без учета соображений, связанных с «патентной тайной», с необходимостью создания условий, обеспечивающих успешное прохождение патентных заявок, невозможен корректный анализ публикаций и патентов, а в некоторых случаях и мотивов авторов. А о том, что у американцев была такая необходимость, свидетельствует патентный поверенный, имевший дело с четырьмя первыми патентными заявками «Дженерал электрик». Он вспоминает:

Один русский термодинамик (работу которого цитировал австрийский специалист

по определению уровня техники) уже в 1938 году рассчитал критические значения температур и давлений, необходимые для образования алмаза, аналогичные тем, что сформулированы в патентных заявках ДЭ [38].

Сразу после сообщения об успешном синтезе алмаза в феврале 1955 г. началась подача патентных заявок [39]. В августе 1960 г. в один день было выдано четыре патента на способ синтеза алмаза [40], но только один из них – патент Холла [41] – получен по заявке 1955 г., остальные – по заявкам 1958 г. Месяцем раньше также по заявке 1958 г. Холл получил патент на аппарат высокого давления типа «белт» [42]. Однако в докладе Национальной академии наук США Палате представителей [43], перечислены лишь три патента: Стронга «Синтез алмаза», Холла, Стронга и Венторфа, мл. «Метод изготовления алмазов» и патент Холла «Аппарат для высоких температур и высоких давлений».

Можно догадываться, почему в докладе не назван патент Банди, который уже в то время представлялся довольно экзотичным, поскольку в нем предлагалось использовать в качестве катализатора платину, а процесс вести при давлении выше 90 000 атм. Но почему не упомянут патент Холла [44] – единственный патент с приоритетом от 1955 г.? Знакомство с содержанием патента, озаглавленного «Синтез алмаза», наводит на мысль о том, что и американцы, возможно, не сразу пришли к уверенности в патентоспособности метода, потому что фактически в патенте заявляется метод контроля над процессом синтеза алмаза.

Действительно, первый пункт формулы гласит:

Процесс для изготовления алмаза при повышенных температурах и давлениях в присутствии металла катализатора для превращения неалмазного углерода в алмаз, отличающийся тем (*the improvement which comprises*), что включает измерение электрического сопротивления упомянутой смеси неалмазного углерода и катализатора, нагревание упомянутой смеси в течение времени достаточного для того, чтобы вызвать изменение электрического сопротивления упомянутой смеси, указывающее на плавление катализатора и начало образования алмаза, и после этого снижение давления и температуры в ответ на упомянутое отклонение сопротивления [45].

В остальных пунктах формулы конкретизируются используемые материалы и значения давлений, причем во втором пункте формулы заявляется использование в качестве катализатора *железа*. Железо стоит первым и в списке катализаторов в патенте [46].

Сразу после подачи заявки Холл уходит из «Дженерал электрик» и, возможно, поэтому его заявка не переделывается, в то время как другие заявки переоформлялись [47].

Вызывает вопросы и патент Стронга «Синтез алмаза», где утверждается:

Теоретики и экспериментаторы в области попыток синтеза алмаза давно постулировали, что существует термодинамическая линия равновесия в координатах давление-температура между алмазом и неалмазным углеродом. Эта линия равновесия обсуждается Бриджменом в *Journal of Chemical Physics*, 15, 92–98 (1947) и в цитированных в ней статьях (в том числе, стало быть, и в статье Лейпунского. – В.В.) Одна из совсем недавних линий равновесия алмаз – графит предложена Берманом и Симоном *Zeit. f. Electrochemie*, 59, 355 (1955). Эти ученые постулировали, что при сжатии углерода при температурах и давлениях, отвечающих области стабильности алмаза на фазовой диаграмме углерода, должно происходить превращение неалмазного углерода в алмаз. Однако никто из работающих в этой области не смог осуществить такое превращение. Теперь установлены как область стабильности алмаза, так и неалмазного углерода на фазовой диаграмме углерода. Но вопреки теориям предыдущих исследователей было установлено, что, просто подвергая неалмазный углерод таким условиям, что он будет находиться в области стабильности алмаза, этого недостаточно для превращения неалмазного углерода в алмаз (курсив мой. – В.В.) [48].

Это утверждение вызывает недоумение и свидетельствует о том, что, по крайней мере, Стронг с работой Лейпунского, мягко говоря, был знаком недостаточно, в чем нетрудно убедиться, обратившись к приведенным выше выдержкам из статьи Лейпунского о твердофазном переходе и недостаточности условий абсолютной устойчивости для

получения стабильной фазы, а также важности кинетических факторов. По утверждению Стронга основное отличие его патента от патентов Холла [49], Холла и др. [50], в которых был заявлен способ синтеза при давлениях выше 75 000 атм, заключается в том, что используемые в его изобретении катализаторы позволяют *легко и воспроизводимо* осуществлять превращение углеродных материалов в алмаз *при низких значениях давлениях около 50 000 атм.* (курсив мой. – В.В.) [51].

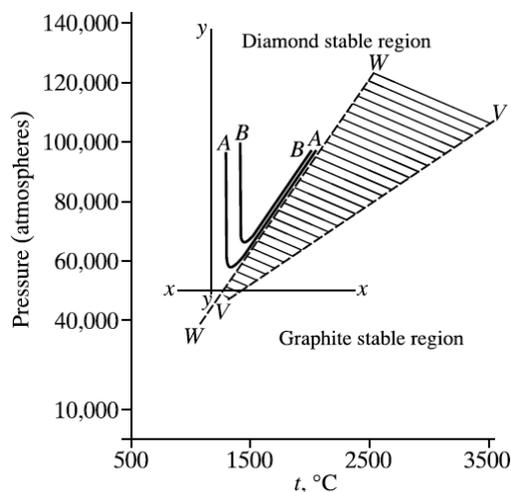


Рис. 3. Реакционная диаграмма углерода из патента Г. Стронга.

На реакционной диаграмме (рис. 3), приведенной в патенте Стронга, вместо линии равновесия указывается зона равновесия, ограниченная по давлению сверху и снизу двумя прямыми WW и VV соответственно.

Уравнение нижней линии VV, $P_{\text{катм}} \approx 5,3 + 0,027T$ (К) практически совпадает с уравнением Бермана и Симона, что на первый взгляд представляется естественным. Однако следует иметь в виду, что *все значения давления в патенте Стронга даны в ошибочной шкале калибровки давления.* Ошибочность используемой калибровочной шкалы стала очевидной уже к 1960 г. [52]. В основе этой шкалы лежали значения давления, при которых Бриджмен наблюдал изменение электрического сопротивления элементов при их твердофазных превращениях: $\text{Bi}(1-2)$, $\text{Tl}(1-2)$, $\text{Cs}(2-3)$ и $\text{Ba}(2-3)$, составлявшие соответственно 25,1, 44,1, 54,2 и 78,4 кбар [53]. В новой, уточненной калибровочной шкале этим переходам отвечают значения 25,2, 37, 41,7 и 59 кбар соответственно [54]. При использовании правильных значений новой шкалы практически вся зона равновесия, обозначенная в патенте Стронга, и значительная часть результатов опытов, приведенных в примерах, попадает в область стабильности графита, примерно на 7 000–20 000 атм ниже действительной линии равновесия. Более того, в приведенном выше утверждении Стронга о воспроизводимом получении алмаза при низких значениях давления концовку фразы – «около 50 000 атм» – следует заменить на «менее 40 000 атм» (!), т. е. ниже линии равновесия, что, естественно, вызывает вопрос о достоверности результатов и / или позволяет судить о значительном интервале ошибок при контроле режимов процесса. В 1961 г. на международной конференции по углероду в США (с участием советских ученых) вопрос о «честных килобарах», поставленный в довольно острой форме Дж. Кеннеди, поставил исследователей из «Дженерал электрик» в затруднительное положение [55].

Относительно использования ошибочной шкалы можно предположить, что, скорее всего, ошибка могла бы быть выявлена и исправлена значительно раньше, возможно, даже до подачи патентных заявок, если бы не игнорирование результатов работ Лейпунского и Бермана – Симона [56]. Это тем более странно, что, говоря в своей работе [57] о первом «успешном» синтезе алмаза Стронгом, они пишут, что у них с самого начала были

сомнения в правильности измерения давления в его аппарате. Использование ошибочной шкалы ориентировало «конкурентов» на применение более мощных прессов. Кстати на фотографиях, сопровождавших публикации о первых успешных опытах, был запечатлен мощный и дорогой пресс, хотя в действительности Холл использовал старый гидравлический пресс, которых протекал во многих местах, так что, спасаясь от воды, ему приходилось работать в резиновых сапогах и использовать тряпки [58].

РАБОТА ЛЕЙПУНСКОГО В ПУБЛИКАЦИЯХ АМЕРИКАНЦЕВ

Интересно отметить, что в американских работах цитируются статьи Бриджмена, Эйринга, Нейгауза, Бермана и Симона (последняя, правда, только с 1959 г.), в которых приводятся результаты и обсуждается статья Лейпунского. Однако вплоть до 1961 г. (т. е. до времени, когда истек год после получения патентов) ни в одной из работ американцев нет ссылок на Лейпунского. На мой взгляд, такое молчание достаточно красноречиво. Впрочем, и в работе 1961 г. [59] упоминание о ней идет в «братской могиле» с многими другими [60].

Наконец, в 1973 г. в работе Банди, Стронга и Венторфа статья Лейпунского рассматривается, но в довольно странном изложении:

Он предположил, что для реакции прямого превращения графита в алмаз потребуется по крайней мере *давление 55 кбар (?) и температура 1750 К (?)*. Он также предположил, что алмаз может быть образован *при охлаждении(?)* раствора углерода в материале растворителе, например, в железе, при давлении и температуре по крайней мере *40 кбар (?) и 1250 К (?)*. Но как будет показано ниже в этой главе, после того как синтез алмаза был осуществлен, было установлено, что *указанные значения давления и температуры были не адекватны*, что успешный процесс был *изотермическим* (курсив мой. – В.В.), и что система железо-углерод под давлением более сложна, чем это представлял себе Лейпунский [61].

Авторы даже привели диаграмму (рис. 4) однако в искаженном виде (ср. с рис. 1), выбросив из нее участок линии равновесия, полученный экстраполяцией до высоких температур, отчего становится совершенно неясно, как Лейпунский определил положение тройной точки. Более того, положение точек для рассмотренных режимов кристаллизации (в твердой фазе и через раствор углерода в расплаве металла), обозначенных цифрами 1 и 2, также не соответствует оригиналу.

Конечно, можно предположить, что авторы пользовались очень некачественным переводом или вообще не видели оригинала статьи. Так или иначе, приведенные ими данные, как читатель легко может убедиться, сверившись с приведенными выше выдержками из оригинала статьи, имеют мало общего с работой Лейпунского. (С досадой надо отметить, что в статье, посвященной юбилею Овсея Ильича [62], воспроизводится не оригинальная диаграмма, а приведенная на рис. 4.

Утверждение авторов о неадекватности значений температур и давлений опровергается их же данными об экспериментально найденных зонах роста алмаза на реакционной диаграмме углерода при использовании различных металлов, представленной на рис. 14 в работе 1961 г. [63]. При температуре $T \sim 1650$ К в случае железа нижнее значение давления зоны роста алмаза и значение, вычисленное по уравнению Лейпунского, с учетом ошибок опыта и вычислений в 10 %, совпадают: $P_{\text{exp}} \approx 53 \pm 5$ кбар, $P_{\text{теор}} \approx 49 \pm 5$ кбар [64]. По данным эксперимента [65] минимальные параметры синтеза при использовании железа составляют: $T = 1563$ К и $P = 47$ кбар.

Только в работе Банди и др. 1996 г. было признано: ... положение линии равновесия алмаз – графит было достаточно точно определено термодинамическими расчетами основанными на измерениях физических свойств алмаза и графита в температурном диапазоне от 300 до 1200 К в работах ... [66] и дается ссылка на работы Россини – Джессопа, Лейпунского и Бермана – Симона.

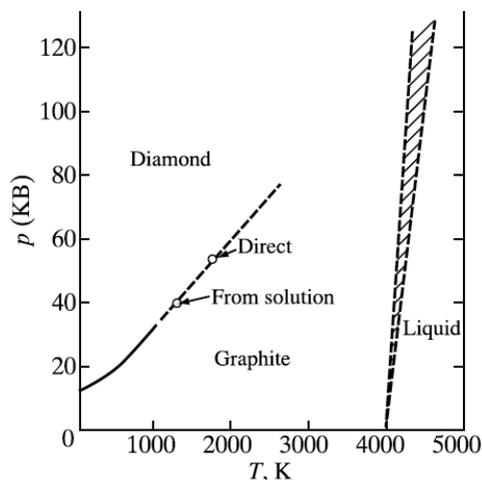


Рис. 4. Фазовая и реакционная диаграмма углерода Лейпунского из статьи Ф. Банди и др., 1973 г.

А еще раньше в докладе Комитета по сверхтвердым материалам от апреля 1990 г. констатируется: о первом воспроизводимом промышленном процессе изготовления алмаза было объявлено в 1955 году, синтез кубического нитрида бора был осуществлен к 1957 году. Обе фазы были получены осаждением из раствора при давлениях > 45 кбар и температурах $> 1100^\circ\text{C}$, где они представляют собой термодинамически стабильные фазы.

В этих терминах рост происходит из раствора, и движущей силой для зарождения является различие в растворимости между алмазом и графитом при высоких давлениях и температурах. Зарождение и рост начинаются сразу, как только превышает температура эвтектики. Некоторые полагают, что процесс лучше описывается как «каталитический», поэтому в литературе часто используется компромиссный термин «растворитель-катализатор». Однако еще имеется много неясностей относительно природы раствора и транспорта в условиях высоких давлений и температур [67].

ПАТЕНТНЫЕ СПОРЫ

Вопрос о том, является ли металл просто растворителем или катализатором, приобрел большое значение в связи с возникшими патентными спорами между «Де Бирс» и «Дженерал электрик». Специалисты последней настаивали, что имеет место каталитическое действие, обнаруженное ими у некоторых металлов. Для подтверждения этого Стронгом были поставлены опыты с применением сплава, состоящего из катализатора никеля и меди, при использовании которой в чистом виде алмаз не образовывался [68]. Реакционная способность такого сплава прямо зависела от содержания никеля, становясь нулевой при небольшом содержании никеля. Согласно Венторфу [69], независимые эксперты стали на сторону «Дженерал электрик».

В дальнейшем, однако, было показано, что алмаз образуется при использовании практических всех металлов, растворяющих углерод, в том числе и меди [70], и из самых разнообразных систем с участием карбонатов, силикатов, флюидных систем и др. Для проявления «каталитических» свойств в каждом отдельном случае необходимо подбирать соответствующие условия [71].

Другим важным вопросом опять был вопрос о шкале давлений. На этот раз представители «Дженерал электрик» подготовили «убедительный» ответ: в их патентах потому и описывается тщательно процедура проведения процесса, что не идет речи об абсолютных значениях давления. В свете этого появившееся почти через 10 лет после судебного разбирательства утверждение авторов из

«Дженерал электрик» о неадекватности указанных в статье Лейпунского значений

температур и давлений [72] представляется еще более странным.

Лейпунский считал, что термины синтез и катализ американцы использовали, руководствуясь патентными соображениями. Действительно, получаемые при высоких давлениях алмазы имеют тот же состав и те же свойства, что и природные, и поэтому их неправильно классифицировать как синтетические материалы. В оправдание использования этого некорректного термина можно только сказать, что Бриджмен употреблял его еще до получения первых искусственных алмазов.

В 1966 г. продолжительное патентное разбирательство с «Де Бирс» разрешилось в пользу «Дженерал электрик». «Де Бирс» выплатила 8 млн долларов (по другим данным – 25 млн [73]) и согласилась на выплату отчислений за использование патента. После этого «Дженерал электрик» начала агрессивную политику отстаивания своих патентных прав. Патентные претензии были предъявлены и шведским компаниям.

Шведы пытались оспорить патенты «Дженерал электрик», используя материалы статьи Лейпунского. Так, Лундبلاد сообщил суду о своем недоумении по поводу такого иска: позвольте, но все основные параметры, названные в вашем патенте, те же, что в статье русского физика Лейпунского, опубликованной в 1939 г.! Там рассчитан весь ваш процесс, так что ваш патент не имеет законной силы, он выдан ошибочно [74].

Однако французский эксперт, участвовавший в суде, утверждал, что при проведении эксперимента при значениях давления и температуры, названных в статье, алмаз не может быть получен, и «подтверждал» это результатами своих четырех экспериментов, выполненных при нижних граничных значениях давлений, указанных Лейпунским. С учетом приведенных выше значений ошибок экстраполяции и ошибок измерений, следующих из патента Стронга [75], а также работы Банди и др. [76], этот вывод представляется совершенно необоснованным. Лейпунский считал, что, по видимому, между участниками процесса был найден какой-то коммерческий компромисс.

ИСК «ДЖЕНЕРАЛ ЭЛЕКТРИК» К СОВЕТСКИМ ЭКСПОРТЕРАМ ИСКУССТВЕННЫХ АЛМАЗОВ

20 марта 1959 г. распоряжением Совета министров СССР была поставлена задача за три года синтезировать и внедрить в производство технологию синтеза искусственных алмазов при высоких давлениях. Весной 1960 г. искусственные алмазы были получены в Институте физики высоких давлений Академии наук СССР группой Л.Ф. Верещагина с помощью созданного им конструктивно простого и высокоэффективного аппарата высоких давлений типа «чечевица». В тесном содружестве с киевским коллективом Центрального конструкторско-технологического бюро (ЦКТБ) твердосплавного и алмазного инструмента, возглавляемым В.Н. Бакулем, менее чем за год было организовано промышленное производство искусственных алмазов. Только Институт сверхтвердых материалов АН УССР, в который в 1961 г. было преобразовано ЦКТБ твердосплавного и алмазного инструмента, в 1963 г. выпустил 3 млн карат [77]. Производство искусственного алмаза быстро росло, обеспечивая внутренние потребности и экспорт.

В 1969 г. «Дженерал электрик» предъявила иск за нарушение своих патентных прав западногерманской фирме, которая в больших объемах торговала алмазом и алмазным инструментом, производимыми в СССР киевским Институтом сверхтвердых материалов АН УССР (ИСМ). Советских патентов в ФРГ не было, и сумма штрафа составляла около 100 млн долларов США.

В то время Отдел поверхностных явлений ИФХ АН СССР, возглавляемый Б.В. Дерягиным, сотрудничал с ИСМ, и во время одного из приездов к нам его директора В.Н. Бакуля мы совершенно случайно узнали о предстоящем в Мюнхене суде. Будучи знакомы с работой Лейпунского, американскими патентами и зная строгости американского законодательства, мы были удивлены, как такие патенты могли быть выданы, и в какой-то мере даже были возмущены всей этой историей со штрафом.

И хотя дело с выплатой штрафа представлялось уже решенным, нам удалось убедить руководство ИСМ подать встречный иск.

По поручению Академии наук возражения на американские претензии подготовил Лейпунский, и ... американцы свой иск отозвали.

Однако, если верить автору книги о «Нежданной победе», это тоже была победа: «ДЭ также предъявляла иски в других странах, успешно российским производителям алмаза в Германии, и наконец, с ограниченным успехом Японии» [78]. Впрочем, возможно, автор прав, если считать победой то, что мы на радостях согласились оплатить судебные издержки, составившие довольно крупную сумму.

САМЫЙ ДОРОГОЙ ВЫГОВОР ЗА НАРУШЕНИЕ ПРАВИЛ ПУБЛИКАЦИИ

Во всей этой истории есть несколько поучительных и досадных моментов. Лейпунский, наш известный ученый, внес ценный вклад не только в дело получения искусственных алмазов. Во время Великой Отечественной войны он совместно с Я.Б. Зельдовичем занимается исследованием внутренней баллистики пороховых ракет («Катюши»). Им было обнаружено и объяснено явление эрозионного горения, легшее в основу целого раздела внутренней баллистики ракетных и артиллерийских систем. После войны Лейпунский участвует в работах по созданию ядерного оружия, исследуя процессы, связанные с действием проникающего излучения при ядерном взрыве и загрязнением Земли продуктами ядерного взрыва. Эти работы и обсуждение их результатов с Лейпунским послужили толчком для обращения академика А.Д. Сахарова к руководству страны с предложением о необходимости заключения договора о запрещении ядерных испытаний. Лейпунский в качестве эксперта ООН участвовал в подготовке и в проведении Женевских совещаний.

В своей статье помимо положений, о которых речь шла выше, Овсей Ильич высказал соображения и о возможности кристаллизации алмаза в области его термодинамической метастабильности. Эти высказывания помогали нам при разработке процессов газофазного осаждения алмаза в споре с аргументами скептиков типа – «этого не может быть потому, что не может быть никогда». К моему стыду я не знал, что Овсей Ильич жив и здоров. Дело в том, что в числе лауреатов премий и наград, последовавшими за успешным получением у нас искусственных алмазов, имя Лейпунского не фигурировало. К счастью, Д.В. Федосеев, возглавлявший тогда все работы по кристаллизации алмаза из газовой фазы в отделе, был хорошо знаком с ним.

Мы видим, что у американцев были причины обходить имя Лейпунского, но какие причины были у наших ученых? Недавно стало известно, что свое экспертное заключение о справедливости иска, необходимости уплаты штрафа и ухода с рынка дали авторитетные специалисты в области синтеза алмаза при высоких давлениях [79]. Это к вопросу о том, что теперь для РАН экспертная функция становится одной из главных.

В свое время академик П.Л. Капица в одном из писем, направленных руководству страны, писал по поводу книги Л.И. Гумилевского «Русские инженеры», написанной по его настоянию:

Мы мало представляем себе, какой большой клад творческого таланта всегда были в нашей инженерной мысли. Из книги ясно: первое – большое число крупнейших инженерных начинаний зарождались у нас; второе – мы сами почти никогда не умели их развивать; третье – часто причина не использования новаторства в том, что мы обычно недооценивали свое и переоценивали иностранное [80].

И последний момент, связанный с экспертизой рукописей для опубликования. Статья Лейпунского появилась фактически случайно. Рукопись была принята к публикации, когда главный редактор журнала «Успехи химии» был в отпуске и его замещал В.В. Серпинский [81]. Серпинский получил за публикацию статьи Лейпунского выговор. Вероятно, это самый дорогой выговор, принесший стране около ста миллионов долларов. Президент АН СССР М.В. Келдыш в одном из выступлений сказал: «Искусственными алмазами Л.Ф. Верещагин окупил всю Академию наук за все годы ее существования и на десять лет вперед» [82]. Можно добавить, что редакция журнала «Успехи химии», опубликовав статью Лейпунского, не только на много лет вперед окупила свое

существование, но и предотвратила урон репутации академической науки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лейпунский О.И. Об искусственных алмазах // Успехи химии. 1939. Т. 8. Вып. 10. С. 1519–1534.
2. Coe J.T. Unlikely Victory: How General Electric Succeeded in the Chemical Industry. New York, 2000. P. 49–69.
3. Bridgman P.W. An Experimental Contribution to the Problem of Diamond Synthesis // Journal of Chemical Physics. 1947. Vol. 15. № 2. P. 92–98.
4. Eyring, H., Cagle F.W. Jr. An Examination Into Origin, Possible Synthesis and Physical Properties of Diamonds // Zeitschrift für Elektrochemie. 1952. Bd. 56. № 5. P. 480–483.
5. Neuhaus A. Über die Synthese des Diamanten // Angewandte Chemie. 1954. Bd. 66. № 17–18. P. 525–536.
6. Berman R., Simon F. On the Graphite – Diamond Equilibrium // Zeitschrift für Elektrochemie. 1955. Bd. 59. № 5. P. 333–338.
7. Roth W.A., Wallasch H. Verbrennungs- und Umwandlungswärmen einiger Elemente. Diamant und Graphit I // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 1913. Bd. 41. № 1. S. 896–911.
8. Simon F. Die Bestimmung der freien Energie // Handbuch der Physik. Bd. 10. Thermische Eigenschaften der Stoffe. Kap. 7. Berlin, 1926, P. 350–405.
9. Rossini F.D., Jessup R.S. Heat and Free Energy of Formation of Carbon Dioxide and of the Transition Between Graphite and Diamond // Journal of Research of the National Bureau of Standards. 1938. Vol. 21. № 4. P. 491–513.
10. Coe. Unlikely Victory... P. 51.
11. Hazen R.M. Diamond makers. Cambridge, 1999. P. 38.
12. Лейпунский О.И. Научное открытие СССР № 101, 1971 г. приоритет от 08.1939 г. «Закономерность образования алмазов (создание искусственных алмазов из графита)». М., 1972. С. 19–20.
13. Basset J. Fusion du graphite sous très haute pression d'argon jusqu'à 4000 kg/cm² // Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. 1939. T. 208. № 4. P. 267–269.
14. Tammann G. Über Kohlenstoff, der bei der Einwirkung von Quecksilber auf CCl₄, CBr₄ und CJ₄ entsteht // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1921. Bd. 115. S. 145–158.
15. Bundy F.P. Melting of Graphite at Very High Pressure // Journal of Chemical Physics. 1963. Vol. 38. № 3. P. 618–630.
16. Bridgman. An Experimental Contribution...
17. Eyring, Cagle, Jr. An Examination Into Origin... P. 480.
18. Bundy, F. P., Hall, H. T., Strong, H. M., Wentorf, R. H. Man-made Diamonds // Nature. 1955. Vol. 176. № 4471. P. 51–55.
19. Berman, Simon. On the Graphite – Diamond Equilibrium...
20. Bundy F.P., Bovenkerk H.P., Strong H.M., Wentorf R.H., Jr. Diamond – Graphite Equilibrium Line from Growth and Graphitization of Diamond // Journal of Chemical Physics. 1961. Vol. 35. № 2. P. 383–391.
21. Kennedy, C. S., Kennedy, G. C. Boundary Between Graphite and Diamond // Journal of Geophysical Research. 1976. Vol. 81. № 14. P. 2467–2470.
22. Berman R. The Diamond – Graphite Equilibrium Calculation: The Influence of a Recent Determination of the Gibbs Energy Difference // Solid State Communications. 1996. Vol. 99. № 1. P. 35–37.
23. Day H.W. A Revised Diamond – Graphite Transition Curve // American Mineralogist. 2012. Vol. 97. № 1. P. 52–62.

24. Barnard A.S. The Diamond Formula. Diamond Synthesis: A Gemmological Perspective. Oxford, 2000. P. 33.
25. Лейпунский. Об искусственных алмазах...
26. Там же.
27. Eyring, Cagle, Jr. An Examination Into Origin...
28. Bridgman P.W. Synthetic Diamonds // Scientific American. 1955. Vol. 193. № 5. P. 42–46.
29. Schulz W. First Diamond Synthesis: 50 Years Later, A Murky Picture of Who Deserves Credit // Chemical and Engineering News. 2004. Vol. 82. № 5.
30. Kiefer D.M. The Long Quest for Diamond Synthesis // Today's Chemist at Work. 2001. Vol. 10. No. 7. P. 63; Bovenkerk, H. P., Bundy, F. P., Chrenko, R. M., Codella, P. J., Strong, H. M., Wentorf, R. H., Jr. Errors in Diamond Synthesis // Nature. 1993. Vol. 365. № 6441. P. 19.
31. Bridgman. Synthetic Diamonds...
32. O'Boyle Th.F. At Any Cost: Jack Welch, General Electric, and the Pursuit of Profit. New York, 1999. P. 290–291.
33. Hall H.T. Personal Experiences in High Pressure // The Chemist. 1970. Vol. 47. P. 276–279.
34. Bovenkerk H.P., Bundy F.P., Hall H.T., Strong H.M., Wentorf R.H., Jr. Preparation of Diamond // Nature. 1959. Vol. 184. № 4693. P. 1094–1098.
35. Berman, Simon. On the Graphite – Diamond Equilibrium...; Rossini, Jessup. Heat and free energy of formation...
36. Berman, Simon. On the Graphite – Diamond Equilibrium...
37. Bovenkerk, Bundy, Hall, Strong, Wentorf, Jr. Preparation of Diamond...
38. Ritscher T. Diamanten, Peanuts und Patente (Anekdoten zur Synthese von Diamanten) // EPI Information. 2008. № 4. P. 137–139.
39. Nassau K., Nassau J. The History and Present Status of Synthetic Diamond // Journal of Crystal Growth. 1979. Vol. 46. № 2. P. 157–172/
40. Hall H.T. Diamond Synthesis. US Patent 2 947 608. August 2, 1960. Filed August 29, 1955; Strong H.M. Diamond Synthesis. US Patent № 2 947 609, August 2, 1960. Filed January 6, 1958, ser. № 707 433; Bundy F.P. Diamond Synthesis. US Patent № 2 947 611, August 2, 1960. Filed January 6, 1958, ser. № 707 436; Hall H.T., Strong H.M., Wentorf R.H. Method of Making Diamond. US Patent № 2 947 610. August 2. 1960. Filed January 6, 1958, ser. № 707 436.
41. Hall. Diamond Synthesis, US Patent...
42. Hall H.T. High Temperature – High Pressure Apparatus. US patent № 2 941 248. June 21, 1960. Filed January 6, 1958.
43. Suits C.G., Bueche A.M. Cases of Research and Development in a Diversified Company // Applied Science and Technological Progress. A Report to the Committee on Science and Astronautics of U. S. House of Representatives by the National Academy of Sciences. Washington, 1967. P. 297– 346.
44. Hall. Diamond Synthesis. US Patent...
45. Там же.
46. Hall, Strong, Wentorf. Method of Making Diamond. US Patent...
47. Hall. Personal Experiences in High Pressure... P. 278.
48. Strong. Diamond Synthesis. US Patent... Lines 36–58.
49. Hall. Diamond Synthesis, US Patent...
50. Hall, Strong, Wentorf. Method of Making Diamond. US Patent...
51. Strong H.M. Diamond Synthesis. US Patent... lines 68–70.
52. Hazen. Diamond makers... P. 178; LaMori, Ph. N. Discussion: "Calibration Techniques in Ultrahigh-Pressure Apparatus" (Bundy, F. P., 1961, ASME J. Eng. Ind., 83, pp. 207–213) // ASME Journal of Engineering for Industry. 1951. Vol. 83. № 2. P. 213–214.
53. Strong. Diamond Synthesis. US Patent... Col. 11. Lines 3–9.
54. Bundy, Bovenkerk, Strong, Wentorf, Jr. Diamond-Graphite Equilibrium Line... P.

- 387; LaMori. Discussion... P. 213.
55. Hazen. Diamond Makers... P. 178.
56. Лейпунский. Об искусственных алмазах...; Berman, Simon. On the Graphite – Diamond Equilibrium...
57. Bovenkerk, Bundy, Chrenko, Codella, Strong, Wentorf, Jr. Errors in Diamond Synthesis... P. 19.
58. Hall. Personal Experiences in High Pressure...
59. Bundy, Bovenkerk, Strong, Wentorf, Jr. Diamond-Graphite Equilibrium Line...
60. Coe. Unlikely Victory...; Bridgman. An Experimental Contribution...; Eyring, Cagle, Jr. An Examination Into Origin...; Neuhaus. Über die Synthese des Diamanten...; Berman, Simon. On the Graphite – Diamond Equilibrium...; Roth, Wallasch. Verbrennungs- und Umwandlungswärmen einiger Elemente...; Simon. Die Bestimmung der freien Energie...; Rossini, Jessup. Heat and Free Energy of Formation...
61. Bundy F.P., Strong H.M., Wentorf R.H. Methods and Mechanisms of Synthetic Diamond Growth // Chemistry and Physics of Carbon / P.L. Walker, P.A. Thrower (eds.). New York, 1973, Vol. 10. P. 213–263. P. 219–220.
62. Галевский Г.В., Руднева В.В. Профессор О.И. Лейпунский и синтез алмазов (к 100-летию со дня рождения // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2010. № 4. С. 51–55.
63. Bundy, Bovenkerk, Strong, Wentorf, Jr. Diamond-Graphite Equilibrium Line...
64. Лейпунский О.И. К истории возникновения мировой промышленности синтетических алмазов, получаемых в условиях их термодинамической устойчивости // Вопросы современной экспериментальной и теоретической физики / Ред. А.П. Александров. Л., 1984. С. 68–77.
65. Шульженко А.А. О механизме образования синтетических алмазов // Сверхтвердые материалы для промышленности / Ред. В.Д. Андреев. Киев, 1973. С. 3–6.
66. Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., Hemley R.J., Mao H.K., Goncharov A.F. The Pressure – Temperature Phase and Transformation Diagram for Carbon; updated through 1994 // Carbon. 1996. Vol. 34. № 2. P. 141–153.
67. Status and Application of Diamond and Diamond-Like Materials: An Emerging Technology. Report of the Committee on Superhard Materials. National Material Advisory Board. Commission on Engineering and Technical Systems. National Research Council. Б. м., 1990. P. 21.
68. Strong H.M. Catalytic Effects in the Transformation of Graphite to Diamond // Journal of Chemical Physics. 1963. Vol. 39. № 8. P. 2057–2062.
69. Wentorf R.H., Jr. The Synthesis of Diamonds // Inventive Minds: Creativity in Technology / R.J. Weber, D.N. Perkins (eds.). New York, 1992. P. 154–165.
70. Kanda H., Akaishi M., Yamaoka Sh. New Catalysts for Diamond Growth Under High Pressure and High Temperature // Applied Physics Letters. 1994. Vol. 65. № 6. P. 784–786.
71. Bobrov A.V., Litvin Yu.A. Mineral Equilibria of Diamond-Forming Carbonate – Silicate Systems // Geochemistry International. 2011. Vol. 49. № 13. P. 1267–1363.
72. Bundy, Strong, Wentorf. Methods and Mechanisms of Synthetic Diamond Growth...
73. Hazen. Diamond Makers... P. 180.
74. Рич В.И., Черненко М.Б. Неоконченная история искусственных алмазов. М., 1976. С. 122.
75. Strong. Diamond synthesis. US Patent...
76. Bundy, Bovenkerk, Strong, Wentorf, Jr. Diamond-Graphite Equilibrium Line...
77. Kanda, Akaishi, Yamaoka. New Catalysts for Diamond Growth...
78. Coe. Unlikely Victory... P. 62.
79. Пепекин В.И. Синтез алмаза (обзор) // Химическая физика. 2010. Т. 29 № 9. С. 52–55.
80. Медведев Р., Медведев Ж. Неизвестный Сталин. М., 2007. С. 596.
81. Известный российский физико-химик в области физической адсорбции и

сорбции, доктор химических наук Владимир Владимирович Серпинский (1909–1994) был ученым секретарем и заместителем главного редактора журнала «Успехи химии» (1938–1941, 1946–1952). С 1946 г. сотрудник Лаборатории сорбционных процессов в ИФХ АН СССР, возглавляемой академиком М.М. Дубининым, с 1966 г. заведующий Лабораторией равновесной адсорбции.

82. Новиков Н.В. Проблемы использования результатов НИОКР: историческая ретроспектива создания и промышленного производства синтетических алмазов // Наука та наукознавство. 2010. № 2. С. 32–46.