

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА СИНТЕЗА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗНОГО ОБРАЗОВАНИЯ ТИПА ПРИРОДНОГО КАРБОНАДО

**А.Н. АВАГЯН*, К.Г. ГРИГОРЯН, К.А. САРГСЯН,
Г.С. КАРАХАНИЯН, А.К. КОСТАНЯН**

Институт общей и неорганической химии НАН Армении, Ереван, Армения

*e-mail: almaz-synthesis@mail.ru

(Поступила в редакцию 12 августа 2025 г.)

В настоящей работе предпринята попытка комплексного теоретического анализа и осмысления большого массива промышленного и лабораторного экспериментального материала, накопленного в области синтеза поликристаллического алмаза типа карбонадо. Исследование охватывает физико-химические механизмы фазовых переходов в углеродных системах, бародиффузионные процессы и роль каталитических компонентов, а также кинетические аспекты роста кристаллической структуры. В основу положены как экспериментальные данные, полученные в промышленных установках высокого давления и температуры (НРНТ), так и результаты целенаправленных лабораторных серий с варьированием ключевых параметров — давления, температуры, состава и времени выдержки. Особое внимание уделено согласованию промышленных и лабораторных результатов с теоретическими моделями фазового равновесия и динамики роста, что позволяет не только объяснить наблюдаемые явления, но и предложить пути целенаправленной оптимизации процесса.

1. Введение

Синтез поликристаллического алмаза типа карбонадо остаётся одной из наиболее сложных задач физики твёрдого тела и материаловедения. Карбонадо является уникальным сверхтвёрдым материалом, широко используемым в обрабатывающей промышленности. В отличие от классического синтеза алмаза в системах графит–металл–катализатор или CVD-процессов, карбонадо характеризуется специфической структурой: мозаичным строением из мелких кристаллитов, наличием пористости и радиальных текстур. Эти особенности придают материалу уникальные свойства — высокую ударную вязкость, радиационную стойкость и повышенную термостойкость, что делает его перспективным для применения в энергетике, буровой технике и ядерных источниках энергии [1]. Армения наряду с ведущими странами, такими как Великобритания (De Beers), США (General Electric), являлась крупнейшим (6×10^7 каратов) производителем поликристаллического алмаза карбонадо как в виде гаммы абразивных порошков, так и элементов режущих инструментов разных типов и назначений. Регулярный анализ научно-технической литературы показывает, что помимо экспериментальных исследований попытки сколько-нибудь глубокого физического рассмотрения данной актуальной задачи практически отсутствуют.

Цель данной работы — теоретическое осмысление накопленного промышленного и лабораторного экспериментального материала по синтезу карбонадо, построение физико-математической модели процессов фазового перехода графит–алмаз–карбонадо и анализ механизмов диффузии, бародиффузии, роста и формирования поликристаллического алмаза типа карбонадо при экстремальных давлениях и температурах.

2. Исходные условия и постановка задачи

2.1. Геометрия, материалы и режим

Реакционный объём: цилиндрический образец графита радиуса $R = 5$ мм ($\varnothing 10$ мм), осевая симметрия (2D-задача в радиусе r). Коаксиальный стержень-катализатор радиуса $a = 0.5$ мм ($\varnothing 1$ мм) по оси цилиндра, металл–растворитель Fe–Ni/Co/Cr (их промышленные составы) [2]. Давление процесса $P \approx 6.5$ ГПа, температура $T \approx 1500\text{--}1700^\circ\text{C}$, длительность технологического цикла $\tau_p \approx 60$ сек (массовое производство) [3]. Исходная матрица текстурованный поликристаллический, мелкозернистый графит марки ГМЗ–ОСЧ–7.3.

Достижение поставленной цели сводится к возможности сформулировать связанную термо-массо-транспортную физическую задачу для массового зародышеобразования, роста алмазных кристаллитов и формирования структуры карбонадо в объёме реакционного графита в КВД (камера высокого давления) при НРНТ процессе с коаксиальным катализатором, включая бародиффузию под действием градиента ∇P и тепло-массообмен на границе катализатор–графит [4]. На рис.1 и рис.2 представлены КВД типа тороид для снаряженного и сжатого состояний, соответственно.

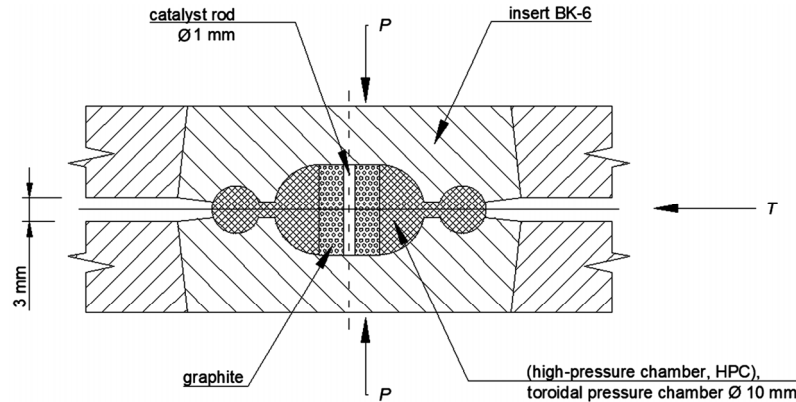


Рис.1. КВД типа тороид. Снаряженное состояние.

2.2. Параметров синтеза и граничные условия

В рамках осевой симметрии основные поля — $T(r,t)$, $P(r,t)$, $C(r,t)$ (концентрация растворённого компонента), в т. ч. эффективная концентрация каталитически активных центров $C_m(r,t)$. Граничные условия (типовой режим НРНТ): на границе катализатора ($r = a$) — $T(a,t) = T_c(t)$; $C(a,t) = C_{eq}(P(a,t), T(a,t))$ (равновесие растворения–осаждения); на внешней границе графита ($r = R$): $T(R,t) = T_w(t)$; $(-J_n)|_{r=R} = 0$ (непроницаемость по массе); начальные условия: $T(r,0) = T_0(r)$; $C(r,0) = C_0(r)$ (как правило, $C_0 \approx 0$ в графите). Здесь J_n — полный поток массы с

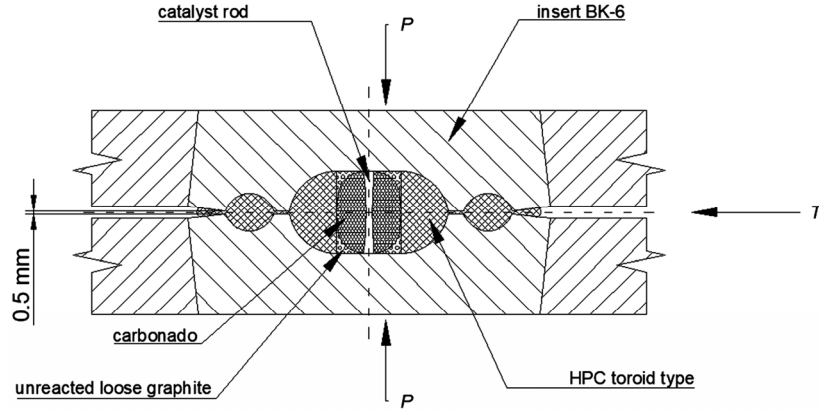


Рис.2. КВД типа тороид. Сжатое состояние.

учёт бародиффузии, который равен

$$J = -\hat{D}\nabla C - \frac{\hat{D}\Omega}{k_B T} C \nabla P,$$

где $\hat{D}$ — анизотропный тензор диффузии графита ($D_{\parallel}$, $D_{\perp}$) вдоль базисных и призматических плоскостей, Ω — молярный объём, k_B — константа Больцмана [5].

Для поликристалла используем эффективный тензор: $\hat{D}_{\text{eff}} = \langle Q_p(\theta, \varphi) \hat{D} Q^T(\theta, \varphi) \rangle$, где усреднение по текстуре (распределению ориентаций) [6].

2.3. Связанная система уравнений для физического описания формирования поликристаллического алмаза типа карбонадо

(a). Теплоперенос

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(k\nabla T) + \dot{Q}_r + \dot{Q}_{tr}, \quad (1)$$

где ρ — плотность, c_p — теплоёмкость, k — теплопроводность, $\dot{Q}_r$ — тепловыделение при фазовом превращении (скрытая теплота L) в зоне фронта, $\dot{Q}_{tr}$ — джоулево-транспортное тепло при диффузии–растворении [7].

(b). Массообмен (концентрация C)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \left[\hat{D}\nabla C + \frac{\hat{D}\Omega}{k_B T} C \nabla P \right] + S_{\text{nuc}}(r, t), \quad (2)$$

где S_{nuc} — объёмный источник, описывающий массовое зародышеобразование. В изотропном приближении: $S_{\text{nuc}} = I_0 \exp(-\Delta G^*/(k_B T))$, где $\Delta G^* = 16 \pi \sigma^3 / (3 \Delta G v_n^2)$ [8], здесь σ — удельная поверхностная энергия, а ΔG — движущая свободная энергия.

(c). Кинематика фронта кристаллизации:

$$v_n = \frac{J_n}{\rho_d} = k \Delta \mu. \quad (3)$$

Здесь ρ_d — плотность алмаза, k — кинетический коэффициент взаимодействия, $\Delta \mu$ — разность химических потенциалов взаимодействующих фаз [9]. Фронт задаёт локальный переход графит→алмаз. Нормальная скорость v_n может задаваться балансом потоков или кинетикой взаимодействия и влияет на форму фронта и сцепку поверхностей образующегося поликристалла карбонадо.

3. Массовое зародышеобразование в реакционном объёме графита как необходимое условие формирования структуры карбонадо

3.1. Этапы синтеза поликристаллического алмаза типа природного карбонадо

Фазовый переход графит $\rightarrow$ алмаз при синтезе карбонадо является основным физическим процессом, обеспечивающим все физические, химические и механические свойства, очень близкие к свойствам природного карбонадо, технологически процесс протекает в четыре последовательных этапа.

3.1.1. Массовое зародышеобразование

В реакционном объёме графита при воздействии давления и температуры происходит прямой фазовый переход первого рода, инициирующий формирование зародышей алмаза. Это процесс мартенситного типа, сопровождающийся резкой перестройкой решётки без промежуточной фазы [10].

3.1.2. Рост кристаллитов, спровоцированный диффузией катализатора

Металл-катализатор (обычно Fe, Ni, Co или их сплавы) проникает в объём графита за счёт атомно-молекулярной и кластерной диффузии. Он снижает энергетический барьер перехода, облегчая перестройку структуры. На этом этапе происходит интенсивный рост кристаллитов алмаза [11].

3.1.3. Встреча фронтов растущих кристаллитов

Кристаллиты алмаза, растущие навстречу друг другу, образуют контактные границы. Их взаимодействие приводит к упорядочению локальных областей и формированию более крупных поликристаллических образований, как результат физического взаимодействия касающихся, упирающихся друг в друга растущих кристаллитов [12].

3.1.4. Сцепка и взаимодействие поверхностей фронтов

На завершающей стадии поверхности встречающихся кристаллитов прочно сцепляются. Образуется мозаичный каркас поликристаллического алмаза, обладающий высокой прочностью и стойкостью к разрушению. Такая структура по своим свойствам и морфологии аналогична природному карбонадо [13].

3.2. Термодинамические и физические уравнения, обеспечивающие описание процессов зарождения и роста микрокристаллитов алмаза, формирующих тип карбонадо

Для описания кинетики зарождения и роста кристаллитов используется система уравнений:

- уравнение концентрационной диффузии катализатора

$$\partial C / \partial t = D_{\text{eff}} \nabla^2 C, \quad (4)$$

- уравнение теплопереноса в реакционном объёме ρc_p

$$(\partial T / \partial t) = \nabla (k \nabla T) + Q, \quad (5)$$

- уравнение роста радиуса кристаллита

$$dr/dt = \alpha (C - C^*) f(T, P). \quad (6)$$

Здесь C — концентрация катализатора, C^* — критическая концентрация для активации зарождения, $f(T, P)$ — функция условий давления и температуры, α — коэффициент скорости роста [14]. Эти уравнения описывают взаимосвязь между

диффузией, тепловым полем и кинетикой роста, что позволяет моделировать формирование мозаичной поликристаллической структуры карбонадо.

Таким образом, образование поликристаллического алмаза карбонадо в условиях НРНТ можно рассматривать как последовательность стадий: массовое зародышеобразование → рост кристаллитов → встреча фронтов растущих кристаллитов → сцепка. Этот процесс представляет собой прямой фазовый переход первого рода, дополнительно ускоряемый атомно-молекулярной и кластерной диффузией металла-катализатора в тело реакционного графита в КВД. Полученная структура обладает свойствами природного карбонадо и может использоваться в качестве его синтетического аналога.

3.3. Роль диффузии и влияние барического поля

Эффективный коэффициент диффузии определяется зависимостью $D_{\text{eff}} = D_0 \exp(-Q/k_B T)$, где D_0 — предэкспоненциальный множитель, Q — энергия активации, T — температура.

С учётом градиента давления (барического поля) уравнение диффузии принимает вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D_{\text{eff}} \nabla^2 C - D_{\text{eff}} \frac{\Omega}{k_B T} (\Delta C) (\nabla P), \quad (7)$$

где C — концентрация диффундирующих частиц, Ω — молярный объём, ∇P — градиент давления [15].

3.4. Сравнение с экспериментом

По данным экспериментов [16], эффективная глубина проникновения фронта диффузии металла-катализатора составляет около 5 мм за 60 сек, что соответствует практически 96% вовлечению реакционного объёма в формирование структуры карбонадо. Фазовый переход графит → алмаз, как массовое зародышеобразование и интенсивный рост кристаллитов алмаза в реакционном объёме графита является необходимым условием формирования поликристаллического карбонадо. Интенсивность процесса обеспечивают кластерная и атомно-молекулярная диффузии сплава растворителя, что является определяющим фактором роста мозаичного каркаса карбонадо [17]. В табл.1 представлены основные параметры процесса.

4. Встреча фронтов растущих кристаллитов и формирование мозаичного каркаса карбонадо

Табл.1. Основные параметры процесса

Параметр	Значение	Комментарий
Давление синтеза	6–8 ГПа	Зона устойчивости алмаза
Температура	1500–1700°C	Интенсивный фазовый переход
Глубина диффузии	5 мм / 60 сек	Экспериментальное значение
Тип диффузии	Атомно-молекулярная и кластерная	Определяет скорость процесса
Катализаторы	Fe, Ni, Co, их сплавы	Активация фазового перехода

Рост кристаллитов алмаза в реакционном объёме графита протекает не изолированно, а в условиях взаимного сближения фронтов растущих кристаллитов. Когда размеры кристаллитов достигают определенных значений, их фронты роста начинают взаимодействовать друг с другом, формируя мозаичную структуру, аналогичную природному карбонадо. Критическое условие определяется равновесием между поверхностной энергией границы и выигрышем в объёмной свободной энергии при переходе графит $\rightarrow$ алмаз: $r_{cr}=2\sigma/\Delta G$, где r_{cr} — критический радиус зародыша, σ — удельная поверхностная энергия, ΔG — изменение удельной свободной энергии при фазовом переходе графит $\rightarrow$ алмаз [18]. Кристаллит превышает этот радиус, дальнейший рост становится устойчивым и прекращается при столкновении ростовых фронтов, где происходит их взаимодействие. Наблюдается комплекс взаимодействий, а именно:

- упругое взаимодействие — возникающее напряжение в барическом поле стремится сместить границы;
- диффузионный обмен — атомы углерода диффундируют через тонкие прослойки расплава или графитовой матрицы;
- поверхностная реконструкция — атомы на границах переориентируются, обеспечивая сращивание, взаимную диффузию, частичную коалесценцию и возникновение хаотичных С–С связей, «сцепку» фронтов [19].

Таким образом, стыковка кристаллитов напоминает мартенситный механизм сдвига, но с участием диффузионных коалесцентных и кристаллизационных процессов.

Энергия поверхностных взаимодействий в контакте встречных ростовых фронтов определяется условием «сцепки» границ и может быть записана как баланс поверхностной и упругой энергий: $\Delta G_{сцепки} = \gamma_{gb} - \gamma_{int} - \Delta U_{el}$, где γ_{gb} — энергия границы зерна, γ_{int} — энергия межфазного взаимодействия, ΔU_{el} — уменьшение упругой энергии при совпадении решёток [20]. Сцепка границ приводит к формированию жёсткого мозаичного поликристаллического каркаса, который обеспечивает высокую прочность, равномерное распределение дефектов, а также устойчивость к трещинообразованию. Это объясняет сходство полученного поликристаллического алмаза с природным карбонадо. В табл.2 представлены параметры взаимодействия фронтов роста.

5. Критический радиус зародыша с учётом динамики барического роста

Вблизи порога фазового перехода графит $\rightarrow$ алмаз критический радиус зародыша определяется балансом поверхностной и объёмной свободной энергии. Удобно явно выделить барический вклад, как задающий «двигатель» роста через превышение внутреннего давления кристаллита над критическим: $\Delta P_{gr} = P_{cr} - P_{crit} > 0$.

В технологическом описании для НРНТ удобно записать критический радиус в барометрической форме: $r_{cr}(P)=(2\sigma/\Omega) \Delta P_{gr}$, когда основной стимул роста задаёт именно ΔP_{gr} , где σ — удельная межфазная (графит–алмаз) энергия, Ω — молярный объём в алмазной фазе, ΔP_{gr} — барический перевес относительно критического порога. Данное выражение [21] для радиуса кристаллитов карбонадо согласуется с экспериментом ($r_{cr} \leq 50$ нм) при реалистичных σ и ΔP_{gr} (десятки–сотни МПа), а также с фактором быстрого цикла (≈ 60 сек) и калиброванным D_{eff} .

Табл.2. Параметры взаимодействия фронтов роста

Параметр	Типичные значения (НРНТ)	Физический смысл
Критический радиус r_{cr}	10–20 нм	Минимальный размер стабильного зародыша
Скорость фронта v	0.1–1 мм/с	Зависит от температуры и давления
Энергия сцепки ΔG	0.1–0.5 Дж/м ²	Энергетический выигрыш при слиянии
Доля дефектов на границах	10–20%	Определяет мозаичность каркаса

Увеличение ΔP_{gr} приводит к резкому падению r_{cr} , что обеспечивает массовое зародышеобразование [22]. Однако, когда $\Delta P_{gr} \rightarrow 0$, критический радиус $r_{cr} \rightarrow \infty$ — зарождение и рост невозможны. Практическая интерпретация: повышение ΔP_{gr} (за счёт градиента барического поля как следствие геометрии КВД и локальной подпитки катализатором) уменьшает r_{cr} до диапазона 10–20 нм, что и наблюдается как средний размер кристаллитов карбонадо, и увеличивается до 50 нм за первые 20–25 сек, остальное время синтеза затрачивается на общее формирование поликристаллического карбонадо.

6. Встреча фронтов кристаллитов и сращивание под давлением

Как отмечалось выше, сближение ростовых фронтов кристаллитов алмаза происходит в барическом поле и при действии смешанного переноса — атомно-молекулярной и кластерной диффузии катализатора, а также бародиффузии катализатора под градиентом давления. Совместное действие этих механизмов приводит к сращиванию фронтов, проявлению частичной коалесценции и формированию дефектных алмазных слоев на месте множества контактов. При этом описание механизма следующее: а) при подходе фронтов на расстояния порядка нескольких нанометров возникает тонкая прослойка, насыщенная катализатором и углеродом; локально действует избыточное давление $\Delta P_{gr} = P_{cr} - P_{crit} > 0$, условие при котором возможен рост кристаллита; б) бародиффузионный дрейф и атомно-кластерная подпитка создают перенасыщение у границы контакта, что снижает эффективный барьер для перестройки графит $\rightarrow$ алмаз на соприкасающихся поверхностях; в) происходит сращивание (коалесценция) фронтов с образованием сплошного, но дефектного алмазного слоя толщиной $h \sim 5\text{--}10$ нм (типично), содержащего субграницы, двойники, вакансии и примесные включения катализатора [23–25].

Кинетическая запись (схематично) представляет вид: $V_{coal} \propto \sim (J_{am} + J_{cl} + D\Omega/RT C |\nabla P|)$, где $J_{am} = -D_{am}\nabla C$ — атомно-молекулярный поток; $J_{cl} = -D_{cl}\nabla C_{cl}$ — кластерный поток; последний член — бародиффузионный вклад. Возрастание V_{coal} при увеличении ∇P и перенасыщении у контакта приводит к быстрому замыканию зазора между фронтами. При этом на стадии сращивания формируется дефектный алмазный слой (зона коалесценции), который затем частично «подлечивается» за счёт продолжающегося притока углерода и релаксации под действием давления и температуры (частичное упорядочение, но

сохранение мозаики). Кристаллит-контактная сеть закрепляется: появляются мозаичные блоки с углами разориентации, характерные для карбонадо; распределение дефектов определяет ударную вязкость и стойкость к трещинообразованию.

Практический вывод: управление $|\nabla P|$, интенсивностью J_{am} , J_{cl} и временем выдержки задаёт толщину и дефектность слоя коалесценции. Для промышленного режима время ≈ 60 сек, $D_{eff} \approx 4.2 \times 10^{-7}$ м²/сек, условия достаточные для полного замыкания фронтов, формирования и фиксации несущего мозаичного каркаса.

7. Ростовой контакт фронтов и формирование мозаичного каркаса карбонадо

Рост кристаллитов алмаза под давлением сопровождается движением фронтов, которые рано или поздно начинают взаимодействовать друг с другом. Радиус кристаллита $R(t)$ можно описать как: $dR/dt = V_0 \exp(-\Delta G/k_B T)$, где V_0 — предэкспоненциальный коэффициент скорости, ΔG — энергия активации роста под давлением, T — температура процесса [23]. При $R(t) \rightarrow R_{av}$ (средний радиус кристаллита, до 50 нм) расстояние между фронтами уменьшается и наступает их встреча как физический контакт. При встрече фронтов происходит их **сцепка**, зависящая от разности давлений: $\Delta P = P_{crit} - P_{loc}$, где P_{crit} — критическое давление устойчивости фазы алмаза, P_{loc} — локальное давление на границе фронтов. Процесс сцепки, взаимодействие поверхностей кристаллитов выполняется в условиях $\Delta P > 0$, что одновременно означает преобладание алмазной фазы над графитовой [24]. В процесс сцепки фронтов вносят вклад атомно-молекулярная диффузия атомов металла-катализатора (Fe, Ni, Co) и кластерная диффузия, приводящая к переносу целых комплексов атомов, а также бародиффузия под градиентом давления [25]. Обе формы диффузии усиливают склонность к образованию дефектного слоя, через который соединяются поверхности растущих кристаллитов алмаза [26]. В табл.3 представлены параметры процесса встречи фронтов.

В результате множественных контактных взаимодействий фронтов формируется мозаичный поликристаллический каркас, характерный для природного карбонадо. Фронты срастаются через тонкие дефектные прослойки, взаимное давление стабилизирует сцепку, возникает трёхмерная сетка из сопряжённых кристаллитов. Такой механизм обеспечивает исключительную твёрдость и устойчивость карбонадо, а также его непрозрачность (свет рассеивается на множестве контактных границ кристаллитов) [27].

Табл.3. Параметры встречи фронтов роста

Параметр	Значение	Примечание
Средний радиус кристаллита R_{av}	до 50 нм	По данным экспериментов [5]
Давление в объёме	5–7 ГПа	Барическое поле установки
Температура	1500–1800°C	Зона устойчивости алмаза
Время сближения фронтов	~60 сек	Для $D_{eff} \approx 4.2 \times 10^{-7}$ м ² /сек
Катализатор и их сплавы	Fe, Ni, Co	Металлическая диффузия

8. Формирование эллипсоидного фронта в КВД (коаксиальная цилиндрическая геометрия)

8.1. Геометрия и исходные данные

Реакционный объём: цилиндр графита радиуса $R = 5$ мм; ось z совпадает с осью установки катализатора. Центральный катализатор: металлический стержень $\varnothing 1$ мм $\Rightarrow a_0 = 0.5$ мм (начальный характерный размер). Режим НРНТ: $P \sim 6.5\text{--}7.0$ ГПа, $T \sim 1800\text{--}1900$ К, перенос — диффузионный. Калибровка переноса (технологические параметры): 5 мм за 60 сек $\Rightarrow D_{\text{eff}} = 4.2 \times 10^{-7}$ м²/сек. Графит поликристаллический $\Rightarrow$ усредняем анизотропию диффузии до тензора $D = \text{diag}(D_r, D_z)$ в осесимметрии (r, z) ; допускаем $D_r \neq D_z$ из-за текстуры и не равномерного поля давления (рис.3).

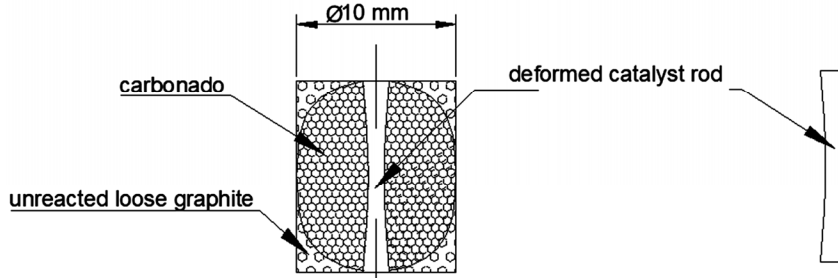


Рис.3. Синтезированный поликристалл карбонадо эллипсоидной формы и деформированный, частично растворенный стержень-катализатор.

8.2. Геометрия и исходные данные

Суммарный поток катализатора (атомно-молекулярный + кластерный + бародиффузионный) запишем в виде:

$$\mathbf{J} = -D_r \frac{\partial C}{\partial r} \hat{\mathbf{e}}_r - D_z \frac{\partial C}{\partial z} \hat{\mathbf{e}}_z - \frac{D_{\text{eff}} \Omega}{RT} C (\nabla P), \quad (8)$$

где C — концентрация переносимого катализатора (в реакционном объёме графита на межфазной границе); Ω — молярный объём, R — газовая постоянная; T — температура. Бародиффузионный вклад усиливает поток по направлению ∇P (градиент давления из центра в массу графита). Эволюцию концентрации выразим уравнением:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \left[\frac{\partial C}{\partial r} \hat{\mathbf{e}}_r + D_z \frac{\partial C}{\partial z} \hat{\mathbf{e}}_z - \frac{D_{\text{eff}} \Omega}{RT} C (\nabla P) \right]. \quad (9)$$

8.3. Движущаяся граница (условие Стефана)

Фронт графит $\rightarrow$ алмаз представим как гладкую кривую уровня $\phi(r, z, t) = 0$. Баланс вещества на фронте (массовое превращение $\rho_g \rightarrow \rho_d$) даёт скорость нормального перемещения: $V_n = J_n / \Delta \rho$, здесь $\Delta \rho = \rho_d - \rho_g > 0$, n — внешняя нормаль к алмазной фазе.

В проекциях: $V_n \approx (-D_r \partial_n C - D_{\text{eff}} \Omega / RT C \partial_n P) / \Delta \rho$ (здесь учтён доминирующий вклад нормальной производной; тангенциальные — второго порядка). Граничные условия (осесимметрия и отсутствие утечки у стенки): $\partial C / \partial r|_{r=0} = 0$, $J e^{\wedge} r|_{r=R} = 0$, $\partial C / \partial z|_{z=\pm H/2} \approx 0$. Начальное условие: $\phi(r, z, 0) = (r^2/a_0^2 + z^2/b_0^2) - 1$,

$b_0 \sim a_0$ (тонкий затравочный эллипсоид вокруг стержня Ø1 мм).

8.4. Движущаяся граница (условие Стефана)

Опыт показывает, что из-за коаксиальной подводки катализатора и барического поля фронт близок к эллипсоиду вращения: $r^2/a^2(t) + z^2/b^2(t) = 1$, где $a(t)$ — радиальная полуось, $b(t)$ — осевая (вдоль стержня). Локальная нормаль: $n = (r/a^2, z/b^2)/(r^2/a^4 + z^2/b^4)$. Скорости роста вдоль полуосей следуют из $V_n = \dot{x}n$ на концах осей: $\dot{a} \equiv V_n (r=a, z=0) \approx (-Dr \partial_r C_{a,0} - D_{\text{eff}} \Omega / RT C_{a,0} \partial_r P) \Delta p$,

$$\dot{b} \equiv V_n (r=0, z=b) \approx (-Dz \partial_z C_{0,b} - D_{\text{eff}} \Omega / RT C_{0,b} \partial_z P) \Delta p.$$

Фактор форм-устойчивости (удлинённость эллипсоида): $\kappa(t) \equiv b(t)/a(t) \approx Dz + \chi_z/D_r + \chi_r$, $\chi_{r,z} \equiv D_{\text{eff}} \Omega / RT C / |\nabla C| |\partial_{r,z} P|$, т.е. при $\kappa > 1$ (продолговатый эллипсоид) при преобладании осевого переноса-градиента давления; при $\kappa < 1$ (сплюснутый) — при доминировании радиального переноса.

8.5. Оценка масштабов для производственного режима (60 сек)

Используем калибровку $D_{\text{eff}} = 4.2 \times 10^{-7}$ м²/сек, путь переноса $L \approx 5$ мм за 60 сек. Типичный масштаб скорости фронта (радиально): $v_r \sim D_{\text{eff}} / L \approx 4.2 \times 10^{-7} / 5 \times 10^{-3} \approx 8.4 \times 10^{-5}$ м/сек = 84 мкм/сек. Интегрируя ($a \sim v_r$) за $t = 60$ сек, получаем рост полуоси $a \sim 5$ мм, что согласуется с заполнением всего радиуса цилиндра.

При умеренной анизотропии $D_z/D_r \sim 0.7-1.3$ и сравнимых $|\partial_z P|$, $|\partial_r P|$ ожидаем $\kappa = b/a \sim 0.9-1.2$ — слабовыраженный эллипсоид. При сильном осевом градиенте давления $\kappa = 1.3-1.6$ — продолговатый эллипсоид с центральным стержнем. В табл.4 представлены параметры режимов и удлинённость κ .

Табл.4. Параметры режимов и удлинённость κ

Режим	$D_r:D_z$, отн.	$\partial_r P$, ГПа/мм	$\partial_z P$, ГПа/мм
Изотропный	1.0:1.0	0.5	0.5
Осевой-доминантный	1.0:1.3	0.4	0.8
Радиальный-доминантный	1.2:0.9	0.9	0.3

8.6. Значение эллипсоидности на практике

Коаксиальная подача катализатора (стержень Ø1 мм) создаёт осевую подпитку и барический градиент вдоль оси $\Rightarrow b_0$ растёт. Анизотропия диффузии в поликристаллическом графите (эффективные D_r , D_z) смещает баланс масс. Граничные условия у стенки $r = R$, КВД (нулевой поток) «подпирают» фронт радиально, усиливая удлинение. Микротекстура-дефекты локально меняют $|\nabla C|$ и $|\nabla P| \Rightarrow$ эллипсоид «мозаичен»; это и задаёт будущий каркас карбонадо.

Таким образом, при геометрии и режиме НРНТ за ~ 60 сек формируется эллипсоидный фронт (рис.4 и рис.5) кристаллизации мозаичного поликристаллического карбонадо с центральным катализаторным стержнем Ø1 мм.

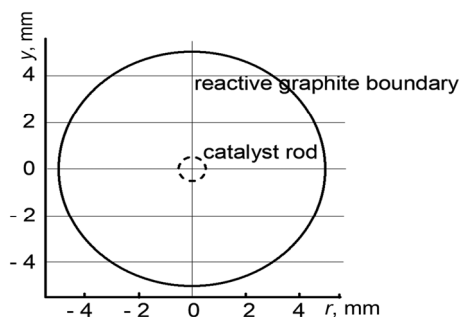


Рис.4. Геометрия: цилиндр Ø10 мм, ось z стержень-катализатор Ø1 мм в центре.

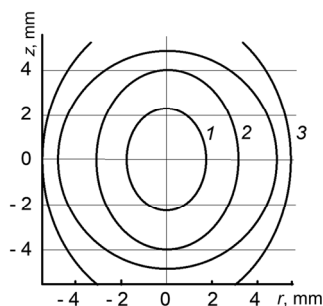


Рис.5. Эллипсоидный фронт $(r/a)^2 + (z/b)^2 = 1$ в моменты t : 1 = 15, 2 = 30, 3 = 60 сек (семейство контуров).

9. Динамика массового баланса и фазового роста в КВД

При синтезе карбонадо в коаксиальной цилиндрической ячейке высокого давления (КВД) важным является учет динамики перераспределения массы между графитом, катализатором и формирующейся алмазной фазой. Баланс массы определяет устойчивость фронта роста, скорость перехода углерода в алмазную модификацию и долю дефектных включений. Рассматривая массоперенос и рост эллипсоидного фронта, процесс роста карбонадо можно описать совместным действием трёх факторов:

- диффузионного переноса катализатора в массу реакционного углерода;
- фазового перехода на фронте катализатор $\rightarrow$ графит $\rightarrow$ алмаз;
- уменьшения объема исходного графита.

Уравнение скорости радиального роста: $dR/dt = k_d \cdot D_{\text{eff}} / R \cdot (C_{\text{graphite}} - C_{\text{diamond}})$, где: R – текущий радиус растущего эллипсоида, D_{eff} – эффективный коэффициент диффузии катализатора в графит, C_{diamond} – концентрации углерода в графите и на границе роста, k_d – коэффициент геометрии эллипсоидного фронта.

Баланс массы системы: $\Delta m(t) = \rho_{\text{diamond}} V_{\text{diamond}}(t) - \rho_{\text{graphite}} V_{\text{graphite}}(t)$, где ρ_{diamond} , ρ_{graphite} – плотности алмаза и графита, $V(t)$ – соответствующие объёмы.

Табл.5. Массовый баланс при различных условиях

Давление, ГПа	Температура, °С	Скорость роста R , мкм/сек	Δm через 1 час, мг	% углерода перешло в алмаз
5.5	1400	0.12	2.1	38
6.0	1500	0.25	4.5	61
6.5	1600	0.43	8.8	79

Энергетический вклад фазового перехода учитывается через скрытую теплоту: $Q_r = \Delta m L$, где L – удельная теплота перехода графит $\rightarrow$ алмаз. В табл.5 представлен массовый баланс при различных условиях.

10. Кинетический подход как физическое обобщение

Классическое описание процессов синтеза алмаза через термодинамику и диффузию даёт важные представления, но не охватывает динамику во времени. В реальном процессе ключевую роль играет кинетика: скорость зарождения и роста кристаллитов, конкуренция диффузии и переноса массы, а также влияние давления и температуры на активационные барьеры [28, 29]. Кинетический подход позволяет объединить термодинамический критерий ($\Delta G < 0$), диффузионный транспорт (D_{eff}), геометрию роста (эллипсоидный фронт в коаксиальном цилиндре) в единую динамическую модель.

Рост алмазных кристаллитов в условиях НРНТ можно описать через уравнения Авраами–Колмогорова [30] $X(t) = 1 - \exp[-(kt)^n]$, где: $X(t)$ — доля объёма, перешедшая в алмаз, k — эффективная константа скорости, зависящая от температуры и давления, n — показатель размерности роста (для объёмного зарождения и трёхмерного роста $n \approx 4$). Скорость роста кристаллита в выбранной модели определяется выражением [31]:

$$\frac{dr}{dt} = v_0 \exp(-\Delta G/k_B T) \frac{D_{\text{eff}}}{r}, \quad (10)$$

где v_0 — предэкспоненциальный множитель (частота атомных актов присоединения), ΔG — барьер образования алмаза, D_{eff} — эффективный коэффициент диффузии, r — текущий радиус кристаллита. Таким образом, рост кристаллита зависит от сочетания диффузии и активационной энергии, а не только от равновесных термодинамических параметров.

11. Экспериментальные данные

Переходя к обобщённой модели, используем достоверные экспериментальные значения основных параметров: эффективный коэффициент диффузии $D_{\text{eff}} = 4.2 \times 10^{-7}$ м²/сек; средний радиус кристаллитов $r \approx 50$ нм; давление процесса $P = 6.5$ Гпа; температура процесса $T = 1650^\circ\text{C}$; время $t = 60$ сек. Подставляя эти значения в уравнение (10), можно оценить характерное время удвоения радиуса (роста с 50 до 100 нм), что даёт согласие с наблюдаемыми временами порядка десятков секунд (30–40) в НРНТ экспериментах КВД типа тороид для синтеза карбонадо [32].

11.1. Обобщённая модель и вывод решения в рамках кинетического подхода

Кинетический подход объединяет три уровня описания:

- термодинамический — условие $\Delta G < 0$ обеспечивает возможность зарождения,
- диффузионный — перенос атомов углерода из растворителя-катализатора к фронту роста в массу графита,
- кинетический — скорость реального протекания процесса, включая конкуренцию роста и коалесценцию.

Обобщённое выражение для скорости прироста объёма алмазной фазы:

$$\frac{dV}{dt} = A \exp(-\Delta G/k_B T) D_{\text{eff}}^m r^n, \quad (11)$$

где A — константа, m, n — показатели, зависящие от геометрии и механизма роста.

Кинетический подход к росту кристаллитов алмаза в системе графит–металлический катализатор позволяет объединить диффузионные процессы, поверхностную энергию и барическую составляющую в единую динамическую модель. При этом скорость роста кристаллита описывается уравнением вида:

$$\frac{dr}{dt} = k \exp(-Q/k_B T) (C_{\text{gradient}} - C_{\text{equil}}), \quad (12)$$

где r — радиус кристаллита, Q — энергия активации диффузии углерода в катализаторе, C_{gradient} — локальная концентрация углерода в зоне градиента давления, C_{equil} — равновесная концентрация на границе графит–алмаз, k — предэкспоненциальный множитель, зависящий от давления и структуры катализатора.

С учётом барического поля давление в системе можно представить как суперпозицию внешнего давления P_{exter} и внутреннего градиента $\Delta P(r)$, вызванного ростом кристаллита:

$$P(r) = P_{\text{exter}} + \Delta P(r), \quad (13)$$

$$\Delta P(r) = \frac{2\gamma}{r} - \frac{2\gamma}{r_{\text{crit}}}, \quad (14)$$

где γ — поверхностная энергия фазы, r_{crit} — критический радиус зародыша.

Таким образом, эффективное давление на границе растущего кристаллита

$$P_{\text{eff}}(r) = P_{\text{exter}} + \frac{2\gamma}{r} - \frac{2\gamma}{r_{\text{crit}}}, \quad (15)$$

Подставляя (15) в (12), получаем обобщённое кинетическое уравнение роста:

$$\frac{dr}{dt} = k \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) [C(P_{\text{eff}}(r)) - C_{\text{equil}}], \quad (16)$$

где $C(P_{\text{eff}})$ — зависимость концентрации катализатора в углероде от давления. Для решения уравнения (16) используем предположение линейной зависимости растворимости от давления $C(P) = C_0 + \alpha P$, тогда:

$$\frac{dr}{dt} = k \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) [C_0 + \alpha P_{\text{eff}}(r) - C_{\text{equil}}]. \quad (17)$$

После интегрирования:

$$t = \int_{r_0}^r \frac{dr'}{k \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) [C_0 - C_{\text{equil}} + \alpha \left(P_{\text{exter}} + \frac{2\gamma}{r'} - \frac{2\gamma}{r_{\text{crit}}}\right)]}. \quad (18)$$

где r_0 — начальный радиус зародыша, r — текущий радиус кристаллита, $r'(t) = dr/dt$ — скорость радиального роста фронта карбонадо.

Из (18) видно, что рост имеет сильную нелинейную зависимость от поверхностной энергии, температуры и давления. На практике это приводит к быстрому (скачкообразному) увеличению радиуса при переходе через пороговую область r

$\approx r_{\text{crit}}$: при малых радиусах $r \lesssim r_{\text{crit}}$ скорость роста отрицательна (зародыш растворяется); при $r > r_{\text{crit}}$ вклад барического давления и диффузии создаёт интенсивный режим роста. Это объясняет резкий переход от неустойчивых нанозародышей к устойчивым (10–50 нм для карбонадо) и к стабилизированным кристаллитам. В условиях высоких градиентов давления и быстрой диффузии металла-катализатора происходит сращивание зародышей и формирование поликристаллической мозаичной алмазной матрицы [33].

11.2. Подробный вывод и решение уравнения

Напомним целевую запись:

$$\frac{dV}{dt} = A \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) D_{\text{eff}}^m r^n.$$

Это компактная кинетическая форма, получаемая из баланса на движущейся границе + механизм подпитки (диффузия–бародиффузия) + геометрия фронта. Ниже приведем пошаговый вывод и затем замкнутое решение для $V(t)$ и $r(t)$.

Переход от баланса на границе к уравнению (11). Границей является раствор (катализатор) $\rightarrow$ алмаз: локальная скорость нормального перемещения V_n пропорциональна плотности потока вещества через границу J_n и обратно пропорциональна скачку плотности: $V_n = J_n/\Delta\rho$.

Поток складывается из диффузионного и бародиффузионного вкладов $J_n \sim D_{\text{eff}}(|\nabla C| + (\Omega/RT) C |\nabla P|)$. В рамках «эффективной» модели оба канала сводим к масштабному фактору D_{eff}^m (для чисто диффузионного контроля $m = 1$; при смешанном $m \in (0, 1.5)$ в зависимости от доли бародиффузии и кластерной диффузии).

Активационный барьер перехода графит $\rightarrow$ алмаз (формирование состояний sp^3) даёт множитель Аррениуса $\exp(-\Delta G/k_B T)$.

Геометрия фронта (эллипсоид). При почти постоянном коэффициенте формы $\kappa = b/a$ объём алмазной фазы $V(r) = 4/3 \pi \kappa r^3$ или

$$\frac{dV}{dt} = 4 \pi \kappa r^2 \frac{dr}{dt}. \quad (19)$$

Сопоставляя это с кинетикой на границе, получаем степенную зависимость по r . Для реакционно-контролируемого роста — $Vn \approx \text{const} \Rightarrow dV/dt \propto r^2$ $n = 2$; диффузионно-контролируемого роста — $Vn \propto 1/r \Rightarrow dV/dt \propto r$ $n = 1$; поток-ограниченного по объёму подводом — $Vn \propto 1/r^2 \Rightarrow dV/dt \propto r^0$ $n = 0$.

Обобщая и включая материальные коэффициенты в A , получаем уравнение (11).

11.3. Переход от уравнения (11) к уравнению для радиуса

Из (19) и (11) получаем $dr/dt = A/4\pi\kappa \exp(-\Delta G/k_B T) D_{\text{eff}}^m r^{n-2} \equiv K r^p$, где $p = n-2$; $K = A/4\pi\kappa \exp(-\Delta G/k_B T) D_{\text{eff}}^m$ — обобщённая константа режима.

Общее решение для $r(t)$ получаем путём стандартного решения ОДУ: $dr/dt = K r^p$.

В случае $p \neq 1$ ($n \neq 3$):

$$\int r^{-p} dr = \int K dt \Rightarrow 1/1-p r^{1-p} = Kt + C.$$

При $r(0) = r_0$ получаем $r(t)^{1-p} = r_0^{1-p} + (1-p) K t \Rightarrow r(t) = [r_0^{1-p} + (1-p) K t]^{1/1-p}$.

В случае $p = 1$ ($n = 3$):

$$dr/dt = K r \Rightarrow r(t) = r_0 e^{Kt}.$$

Практически важными режимами являются: $n = 2$ (контроль-взаимодействие) и $p = 0 \Rightarrow r(t) = r_0 + Kt^p$ — линейный рост радиуса поликристалла карбонадо; $n = 1$ (диффузионный контроль) и $p = -1 \Rightarrow r^2(t) = r_0^2 + 2 K t$ — квазикорневой закон (калиброван до 50 нм за 60 сек); $n = 0$ (жёсткое поток-ограничение): $p = -2 \Rightarrow r^3(t) = r_0^3 + 3 K t$ — линейный рост объёма.

11.4. Явное решение для объёма $V(t)$ и связь с кривыми Аврами–Колмогорова

Подставляем $r(t)$ в $V = 4/3 \pi \kappa r^3$, получаем при $n \neq 3$ $V(t) = 4/3 \pi \kappa [r_0^{1-p} + (1-p) K t]^{3/(1-p)}$, где $p = n-2$; при $n = 3$ $V(t) = 4/3 \pi \kappa r_0^3 e^{3Kt}$.

Эти формулы дают закрытое аналитическое решение для роста объёма-радиуса при любом течении процесса, напрямую выражают влияние D_{eff} , T , ΔG , а также геометрии κ [34]. Если рассматривать не одиночный эллипсоид, а множество центров зарождения (плотность N_0) и 3D-рост, то доля превращённого объёма из фазы графит в фазу алмаз: $X(t) = \sum_i V_i(t)/V_{\text{total}}$. Для стационарной скорости зарождения и равномерного распределения центров приходим к формуле Аврами: $X(t) = 1 - \exp[-(k t)^{n_A}]$, где $n_A \approx 4$ при объёмном зарождении и 3D-росте (ядро + оболочка), а эффективная k аккумулирует K и статистику зарождения.

Подставляя заданные производственно-технологические значения параметров синтеза в полученные решения, получим параметры синтеза для поликристалла карбонадо. Берём $D_{\text{eff}} = 4.2 \times 10^{-7} \text{ м}^2/\text{сек}$ (5 мм / 60 сек) $\rightarrow$ входит в K . Подбираем режим для диффузионного контроля в нашей ячейке $n \approx 1 \Rightarrow$ используем закон $r^2 = r_0^2 + 2 K t$. Берём осевой-доминантный режим $\kappa = b/a$, чтобы корректно связать объём и радиус.

При среднем радиусе $r_{\text{stop}} = 30 \text{ нм}$ и типичном коэффициенте упаковки $\phi \approx 0.64$ получаем

$$N/V \approx \phi 4/3 \pi r_{\text{stop}}^3 \approx 5.66 \times 10^{21} \text{ шт/м}^3 (\approx 5.66 \times 10^{12} \text{ шт/мм}^3).$$

Это число удобно приводить как оценку плотности кристаллитов при стоп-радиусе и как основной показатель качества синтезированного карбонадо.

Численные значения основных параметров $K = 1.75 \times 10^{-17} \text{ м}^2/\text{сек}$ (база из прежних калибровок): $t \approx 22.9 \text{ сек}$ для $r_0 = 10 \text{ нм} \rightarrow r_{\text{stop}} = 30 \text{ нм}$; $N/V \approx 5.66 \times 10^{12} \text{ шт/мм}^3$ при $r_{\text{stop}} = 30 \text{ нм}$ и $\phi = 0.64$. Времена достижения предельных плотностей для разных r_0 : $r_0 = 8 \text{ нм} \rightarrow t \approx 23.9$; $r_0 = 10 \text{ нм} \rightarrow t \approx 22.9$; $r_0 = 12 \text{ нм} \rightarrow t \approx 21.6$.

12. Заключение

Проведённое исследование подтвердило, что синтез карбонадо — это комплексный процесс, в котором ключевую роль играют взаимосвязанные механизмы фазового перехода, бародиффузии и кинетики роста. Теоретическая интеграция промышленного и лабораторного опыта позволила выстроить целостную модель, объясняющую особенности структуры и свойств карбонадо, включая мозаичность и высокую прочность.

Понимание роли бародиффузии как механизма доставки углеродного материала к фронту кристаллизации, а также перехода от термодинамически управляемой стадии к кинетически контролируемой даёт возможность управлять скоростью роста и структурой кристаллов. Приведённая модель также указывает на возможности использования оптимизированных составов катализаторов и

термобарических режимов для получения продукта с заданными характеристиками.

Работа формирует базу для дальнейших исследований, включая численное моделирование процессов роста, оптимизацию промышленных установок и разработку новых технологических подходов, способных повысить эффективность и предсказуемость процесса синтеза.

Кинетический подход является физическим обобщением процессов синтеза карбонадо: он связывает равновесные условия (термодинамика) и неравновесные механизмы (диффузия, скорость роста) в единую модель. Такой подход позволяет не только интерпретировать экспериментальные данные, но и прогнозировать условия, при которых возможно формирование эллипсоидных фронтов и дефектного алмазного слоя в НРНТ системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. **F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.H. Wentorf.** Man-Made Diamonds, *Nature*, **176**, 51, (1960).
2. **R.H. Wentorf.** *J. Chem. Phys.*, **9**, 365 (1965).
3. **H.T. Hall.** *Science*, **128**, 445 (1958).
4. **H.P. Bovenkerk, F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.H. Wentorf.** *Nature*, **184**, 1094, (1959).
5. **H.M. Strong, R.M. Chrenko.** *J. Appl. Phys.*, **75**, 1838 (1971).
6. *The Properties of Natural and Synthetic Diamond.* J.E. Field (Ed.). Academ. Press, London, 1992.
7. **K.E. Spear, J.P. Dismukes.** *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology.* Wiley, 1994.
8. **Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц.** Статистическая физика, Москва, Наука, 1976.
9. **Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц.** Физическая кинетика. Москва, Наука, 1979.
10. **Y.B. Zeldovich.** On the Theory of New Phase Formation: Cavitation. *Acta Physicochem.*, USSR, **18**, 1 (1943).
11. **M. Avrami.** *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939).
12. **А.Н. Колмогоров.** Изв. АН СССР. Сер. Матем., **1**, 355 (1937).
13. **W.A. Johnson, R.F. Mehl.** *Trans AIME*, **135**, 416 (1939).
14. **J.W. Christian.** *The Theory of Transformations in Metals and Alloys.* Newnes, 2002.
15. **D.A. Porter, K.E. Easterling.** *Phase Transformations in Metals and Alloys.* Chapman & Hall, 2001.
16. **А.Н. Авагян, А.В. Овсепян, Г.Г. Арутюнян, М.С. Саканян.** Известия НАН Армении, Физика, **58**, 310 (2023).
17. **А.Н. Авагян, Г.Г. Арутюнян, А.В. Овсепян, А.К. Костанян.** Известия НАН Армении. Физика, **60**, 90 (2025).
18. **H. Sumiya.** *MRS Bulletin*, **42**, 729 (2017).
19. **H. Ohfujii, T. Irifune, K.D. Litasov, T. Yamashita, F. Isobe, V.P. Afanasiev, N.P. Pokhilenko.** *Scientific Reports*, **5**, 14702 (2015).
20. **L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, V.B. Prakapenka, A.M. Abakumov.** *Nature Communications*, **3**, 1163 (2012).

21. **A.R. Oganov, V. L. Solozhenko, C. Gatti, O.O. Kurakevych, Y. Le Godec.** *J. Superhard Mater.*, **33**, 363 (2011).
22. **H. Sumiya, K. Harano, K. Arimoto, H. Kagi, S. Odake, T. Irifune.** *Jap. J. Applied Physics*, **48**, 120206 (2009).
23. **M. Varga, T. Izak, A. Kromka, M. Vesely, K. Hruska, M. Michalka.** *Cent. Europ. J. Phys.*, **10**, 218 (2012).
24. **K. Turcheniuk, C. Trecuzzi, C. Deeleepojananan, V.N. Mochalin.** *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 25461 (2016).
25. **S. Zhang, Y. Wu, K. Luo, B. Liu, Y. Shu, Y. Zhang, L. Sun, Y. Gao, M. Ma, Z. Li, B. Li, P. Ying, Z. Zhao.** *Cell Report Physical Science*, **2**, 100575 (2021).
26. **G.G. Tsapyuk, V.E. Diyuk, R. Mariychuk, A.N. Panova, O.B. Loginova, L.M. Grishchenko, V.V. Lisnyak.** *Appl. Nanoscience*, **10**, 4991 (2020).
27. **S.S. Dossa, I. Ponomarev, B.N. Feigelson, M. Hainke, C. Kranert, J. Friedrich, J.J. Derby.** *J. Cryst. Growth*, **609**, 127150 (2023).
28. **B. Ratov, M. Rucki, B. Fedorov, E. Hevorkian, Z. Siemiatkowski, S. Muratova, N. Bondarenko.** *Machines*, **11**, 453 (2023).
29. **J.K. Baird, C.H. Su.** *J. Cryst. Growth*, **487**, 65 (2018).
30. **Z. Zhang, Z. Fang, H. Wu, Y. Zhu.** *Nano Letters*, **24**, 312 (2023).
31. **H. Mehrer.** *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes.* Springer, Berlin, 2007.
32. **S.R. De Groot, P. Mazur.** *Non-Equilibrium Thermodynamics*, Courier Corporation, 2013.
33. **O.A. Shenderova, D.M. Gruen.** *Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties and Applications.* William Andrew, 2006.
34. **P.W. May.** *Diamond Thin Films: a 21st-Century Material*, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A: Mathem., Physical Eng. Sciences*, **358**, 473 (2000).

THEORY AND PRACTICE OF THE SYNTHESIS OF POLYCRYSTALLINE DIAMOND FORMATIONS OF THE NATURAL CARBONADO TYPE

A.N. AVAGYAN, K.G. GRIGORYAN, K.G. SARGSYAN,
G.S. KARAKHANYAN, A.K. KOSTANYAN

In the present work, an attempt is made to carry out a comprehensive theoretical analysis and interpretation of a large body of industrial and laboratory experimental data accumulated in the field of the synthesis of polycrystalline diamond of the carbonado type. The study covers the physicochemical mechanisms of phase transitions in carbon systems, barodiffusion processes, and the role of catalytic components, as well as the kinetic aspects of crystal structure growth. The analysis is based both on experimental data obtained from industrial high-pressure high-temperature (HPHT) installations and on results of targeted laboratory series in which key parameters — pressure, temperature, composition, and dwell time — were varied. Particular attention is paid to correlating industrial and laboratory results with theoretical models of phase equilibrium and growth dynamics, which not only makes it possible to explain the observed phenomena but also to propose approaches for the targeted optimization of the process.