

УДК 539.37

## КИНЕТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОРИЕНТАЦИОННОГО РОСТА АЛМАЗА

А.Н. АВАКЯН, А.В. ОВСЕПЯН, Г.Г. АРУТЮНЯН\*

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

\*e-mail: haghohar@ysu.am

(Поступила в редакцию 16 декабря 2017 г.)

Проанализированы экспериментально полученные результаты превращения графита в алмаз в присутствии никель–марганцевого растворителя (катализатора) в зависимости от кристаллографической ориентации исходного графита. Используются положения термодинамики необратимых процессов, развитые Онзагером, а также теоретические представления об образовании новой фазы, развитые Зельдовичем. Появление критического зародыша алмаза рассматривается как результат прямого фазового превращения графит–алмаз в камере высокого давления.

### 1. Введение

Модель образования зародышей алмаза в камере высокого давления (КВД) в результате прямого перехода графит–алмаз рассмотрена в работе [1]. Приведенные в ней соображения относительно распределения числа зародышей  $N$  в зависимости от интенсивных параметров (давления и температуры), а также прямой счет образовавшихся кристаллов алмаза привели к возможности использования нормального распределения (распределения Гаусса). В результате получено аналитическое выражение для  $N$ , позволяющее определять его в зависимости от измеряемого давления при фиксированной температуре. В работах [2–11], посвященных синтезу алмаза при высоких давлениях, рассматриваются различные механизмы роста алмаза в предположении об уже существующих его зародышах.

Целью настоящей работы является рассмотрение модели превращения графита в алмаз с учетом кристаллографической ориентации исходного графита. Появление критического зародыша алмаза осуществляется по схеме прямого фазового перехода [1]. Учитывая, что исследуемая термодинамическая модель строится при постоянных  $T$  и  $P$  при малых отклонениях системы от равновесия, когда проявляется линейная связь между причиной и следствием необратимого процесса, математическим аппаратом может служить термодинамическая теория

линейных неравновесных процессов Онзагера [12], а также теоретические представления об образовании новой фазы Зельдовича [13].

## 2. Термодинамика роста кристаллов алмаза

Для термодинамического описания физического процесса образования новой фазы (алмаз) при давлении  $P$  и температуре  $T$  используется термодинамический потенциал Гиббса [14]. Изменение гиббсовской энергии в результате образования объема новой алмазной фазы представим в виде суммы энергий, затраченных на образование новых поверхностей и объема:

$$\Delta G = -\Delta G_V + G_S, \quad (1)$$

где  $\Delta G_V = \Delta G_0 V$ ,  $\Delta G_0$  – изменение гиббсовской энергии при переходе единицы объема из состояния графит в состояние алмаз,  $V$  – объем фазы алмаз и  $G_S$  – энергетические затраты на образование поверхности раздела фаз графит–алмаз.

Рассматривается процесс перерастания критического зародыша алмаза в монокристалл с точки зрения элементарных актов присоединения (отрыва) атомов углерода к (от) поверхности алмаза. Термодинамической движущей силой такого процесса в представлении Онзагера будет изменение гиббсовской энергии в зависимости от числа частиц (атомов углерода) в центре алмазной фазы  $d\Delta G(n)/dn$  [15]. Если при увеличении  $n$  увеличивается  $\Delta G(n)$ , то термодинамический стимул для роста кристалла алмаза отсутствует.

Для более подробного описания процесса роста зародыша алмазной фазы воспользуемся основным положением термодинамики необратимых процессов, а именно, определением изменения энтропии. Согласно ему, при локальном отклонении системы от состояния равновесия в случае неизменных внешних условий в системе происходят естественные процессы, связанные с возрастанием энтропии. В соответствии с теорией, скорость изменения энтропии может быть записана как сумма произведений соответствующих сопряженных сил  $X_k$  и потоков  $I_k$  [12, 13]:

$$\frac{dS}{dt} = \sum_k I_k X_k, \quad (2)$$

$$I_k = \sum_{i;k} L_{ik} X_i. \quad (3)$$

Коэффициенты  $L_{ik}$  зависят от выбора сопряженных сил и потоков, связанных с параметрами, определяющими механизм изучаемых процессов. В данном случае  $L_{ik}$  – скалярные величины, являющиеся по своей природе неизменяющимися во времени характеристиками подвижности атомов в системе ( $L_{ik}$  называются кинетическими коэффициентами или коэффициентами Онзагера).

Ограничимся рассмотрением процесса, происходящего при постоянных температуре и давлении.

Необратимое изменение энтропии равно сумме изменений этой величины в системе и окружающей среде [14]

$$dS = dS_{\text{sys}} + dS_{\text{env}}. \quad (4)$$

Рассматриваемый процесс образования и роста алмаза является экзотермическим. Ограничимся таким процессом в системе (алмазный центр), при котором окружающая среда лишь поглощает тепло, сохраняя свою температуру и давление:

$$dS_{\text{env}} = -dq/T, \quad (5)$$

$$dq = dU_0 + PdV,$$

где  $dU_0$  и  $dV$  – изменения внутренней энергии и объема реагирующей системы (алмазный центр). Таким образом,

$$dS = dS_{\text{sys}} - \frac{dU_0 + PdV}{T} = \frac{TdS_{\text{sys}} - dU_0 - PdV}{T}, \quad (6)$$

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{T} \frac{dG}{dt}.$$

Очевидно, что рост критического зародыша алмаза сводится к перемещению границы, разделяющей две области с различной энергией Гиббса, и если  $d\Delta G(n)$  – изменение энергии на один атом углерода на поверхности растущего кристалла алмаза, а таких атомов  $n_s$ , то

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{n_s}{T} \frac{d\Delta G(n)}{dt}. \quad (7)$$

В рассматриваемом случае весь процесс заключается в изменении  $n$ , поэтому выражение (7) запишем в виде

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{n_s}{T} \frac{d\Delta G(n)}{dn} \frac{dn}{dt}. \quad (8)$$

Считая  $\frac{n_s}{T} \frac{d\Delta G(n)}{dn}$  движущей термодинамической «силой», для соответствующего потока имеем [15]

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{L}{T} n_s \frac{d\Delta G(n)}{dn}. \quad (9)$$

Кинетика изменения размеров области, занятой растущим кристаллом ал-

маза, определяется скоростью преодоления атомами, находящимися непосредственно у поверхности раздела фаз графит–алмаз, определенных энергетических барьеров.

При нормальном течении процесса фазового перехода графит–алмаз элементарные акты присоединения атомов углерода к поверхности растущего центра алмазной фазы или отрыва этих атомов от той же поверхности следует считать независимыми, а  $U$  – величиной порядка энергии активации самодиффузии, определяемой как разность гиббсовской энергии и  $(\Delta G(n) + \Delta G(n+1))/2$ . Скорость изменения размеров центра алмазной фазы равна разности потоков атомов через потенциальный барьер, разделяющий фазы графит–алмаз в обоих направлениях, будет

$$\frac{dn}{dt} = I_1 - I_2. \quad (10)$$

Здесь, согласно приближенной формуле метода переходного состояния [16], имеем поток к поверхности алмаза  $I_1 = n_{aS} \omega_a e^{-U_1/(kT)}$  и от поверхности алмаза  $I_2 = n_{gS} \omega_g e^{-U_2/(kT)}$ , где число атомов во внутренней и внешней областях у поверхности растущего кристалла  $n_{aS}$  и  $n_{gS}$ , а  $\omega_a$  и  $\omega_g$  – частоты колебаний атомов в фазовых состояниях алмаза и графита, соответственно. Частоты колебаний атомов  $\omega_a$  и  $\omega_g$  на языке теории вероятностей назовем частотами попыток атомов углерода перевалить через потенциальный барьер, который энергетически разделяет фазы алмаз–графит.

### 3. Выбор величин $\omega_a$ и $\omega_g$ в гармоническом приближении

Для выбора величин  $\omega_a$  и  $\omega_g$  с учетом фактора давления и температуры обратимся к следующим рассуждениям. Так как процесс роста кристаллов происходит в условиях квазиустойчивости, предположим, что процесс роста алмаза происходит при температурах, близких к температуре обратного фазового перехода, т. е.  $T < T_0 = 2000$  К [17]. Присутствие фактора высоких давлений смещает  $T$  в сторону более высоких температур, но согласно экспериментальным данным [18],  $T \approx 1500 < 2200$  К. Температура Дебая для алмаза  $\approx 1800$  К [19], и процесс роста кристалла алмаза происходит при температурах порядка 1500 К, что меньше  $T_0$  для алмаза, поэтому выбранное гармоническое приближение представляется достаточно обоснованным [20].

Итак, оставаясь в рамках термодинамики в гармоническом приближении и учитывая тот факт, что для графита ввиду сильной анизотропии механических свойств  $T_0$  принимает два значения в зависимости от кристаллографического направления  $T_{0a} \approx 2300$  К,  $T_{0g} = 800$  К [19], положим  $\omega_a \approx \omega_D$ , где частота Дебая

$$\omega_D = \frac{kT_D}{\hbar} = \omega_{\max}. \quad (11)$$

Поскольку рост алмаза идет при высоких статических давлениях, примем во внимание барическую зависимость  $\omega_D = \omega_D(P)$ .

При дальнейших расчетах воспользуемся выводами [21], согласно которым температуру  $T_D(V)$  можно получить интегрированием уравнения для коэффициента Грюнайзена, а именно:

$$\gamma(V) = -\frac{d \ln T_D(V)}{d \ln V}, \quad (12)$$

$$\gamma(V) = \frac{\beta V}{c_V K}, \quad (13)$$

$$c_V = f\left(\frac{T_D(V)}{T}\right). \quad (14)$$

Здесь  $\gamma(V)$  – коэффициент Грюнайзена,  $\beta$  – коэффициент объемного термического расширения,  $K$  – сжимаемость и  $f$  – функция Дебая. Так как рассматриваемый процесс роста алмаза протекает при  $T \approx T_D$  (область высоких температур), то целесообразно принять  $c_V = 3Nk$  по закону Дюлонга–Пти.

Интегрируя (12) при изменении  $V$  от  $V_0$  до объема системы при приложенном давлении  $V_p$ , получаем

$$T_D(V_p) = T_D(V_0) \exp\left[\frac{\beta(V_0 - V_p)}{c_V K}\right]. \quad (15)$$

Выражение (15) содержит сжимаемость  $K$ , которая принимает различные значения для анизотропных по механическим свойствам кристаллов. Учитывая этот факт, а также экспериментальные данные по росту алмаза из ориентированных исходных графитовых материалов вдоль базисной плоскости и вдоль призматической плоскости, проанализируем два случая с учетом анизотропии:

$$T_{D\perp}(V_{p\perp}) = T_D(V_{0\perp}) \exp\left[\frac{\beta_{\perp}(V_{0\perp} - V_{p\perp})}{c_V K_{\perp}}\right], \quad (16)$$

$$T_{D\parallel}(V_{p\parallel}) = T_D(V_{0\parallel}) \exp\left[\frac{\beta_{\parallel}(V_{0\parallel} - V_{p\parallel})}{c_V K_{\parallel}}\right]. \quad (17)$$

Из выражений (16) и (17) для частот Дебая, т. е. частот попыток атомов углерода перевалить через потенциальный барьер из состояния графит в состояние алмаз, будем иметь соответственно

$$\omega_{\perp} = \frac{kT_D(V_{P_{\perp}})}{\hbar}, \quad (18)$$

$$\omega_{\parallel} = \frac{kT_D(V_{P_{\parallel}})}{\hbar}. \quad (19)$$

Таким образом, задача сводится к определению давлений, при которых  $\omega_{D_{\perp}}(P)$  и  $\omega_{D_{\parallel}}(P)$  по своим значениям порядка и более  $\omega_D(P)$  алмаза.

#### 4. Учет анизотропии исходного монокристалла графита

Вышеизложенные соображения о существенных различиях дебаевской частоты (частоты попыток) вследствие сильной анизотропии механических свойств монокристалла графита, используемого в качестве исходного материала для реализации фазового перехода графит–алмаз и последующего роста алмаза, приводят к необходимости подвергнуть анализу три возможных случая формирования потоков атомов углерода: в базисном и призматическом направлениях и третий, некий средний поток, для описания роста кристаллов алмаза при гомогенной загрузке монокристаллического графита в КВД. В последнем случае воспользуемся соотношением сжимаемости для гексагональных структур [22, 23]

$$K = [2K_{\perp} + K_{\parallel}]. \quad (20)$$

Рассмотрим случай, когда поверхность растущего кристалла алмаза ориентирована вдоль базисного направления монокристалла графита. Полагаем  $n_{aS} \approx n_{gS} \approx n$  – число атомов углерода во внешней (графит) и внутренней (алмаз) областях у поверхности растущего кристалла,  $\omega_a \approx \omega_g \approx \omega$  – частоты колебаний атомов углерода в состояниях алмаз и графит (в базисном направлении).

Приближение можно считать правомочным, так как в случае базисного направления температуры алмаза и графита близки, а сжимаемости малы [19, 24], так что при воздействии давлением до 100 кбар  $\omega_a(P)$  и  $\omega_g(P)$  останутся достаточно близкими, что также следует из выражения для коэффициента Грюнайзена.

Полагая  $n_{aS} = n_{gS} = n_S$  и  $\omega_a = \omega_g = \omega$  и воспользовавшись энергетическими соотношениями (10) и (11), находим

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} = n_S \omega(P) \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \\ \times \left[ \exp\left(-\frac{\Delta G(n+1) - \Delta G(n)}{2kT}\right) - \exp\left(\frac{\Delta G(n+1) - \Delta G(n)}{2kT}\right) \right]. \end{aligned} \quad (21)$$

Далее, учитывая

$$\frac{\Delta G(n+1) - \Delta G(n)}{2kT} \approx \frac{1}{2kT} \frac{dG(n)}{dn},$$

получим

$$\frac{dn}{dt} = -2n_s \omega(P) \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \text{sh}\left[\frac{1}{2kT} \frac{dG(n)}{dn}\right]. \quad (22)$$

В области высоких температур, когда

$$\frac{d\Delta G(n)}{dn} \ll 2kT,$$

формула (22) принимает вид

$$\frac{dn}{dt} = -n_s \omega(P) \frac{1}{kT} \frac{d\Delta G(n)}{dn} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right). \quad (23)$$

Таким образом, согласно (9), для кинетического коэффициента Онзагера имеем

$$L = \frac{\omega(P)}{k} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right). \quad (24)$$

При изучении кристалла алмаза проще всего обратиться к сферической модели алмазного центра, тогда

$$n = \frac{R^3}{r^3}, \quad n_s = \frac{4R^2}{r^2}, \quad \frac{dn}{dR} = 3 \frac{R^2}{r^3}, \quad (25)$$

где  $R$  и  $r$  – радиусы алмазного центра и атома углерода, соответственно. Выражение для гиббсовской энергии при этом принимает вид

$$\Delta G_V(R) = -\frac{4}{3} R^3 \pi \Delta G_0 + 4\pi R^2 \sigma, \quad (26)$$

$$\frac{d\Delta G(R)}{dR} = -4R^2 \pi \Delta G_0 \left(1 - \frac{R_{\text{cr}}}{R}\right), \quad (27)$$

где  $R_{\text{cr}} = 2\sigma/\Delta G_0$ , а  $\Delta G_0$  – изменение гиббсовской энергии на единицу объема [25].

После подстановки выражений (25) и (27) в (23) находим

$$\begin{cases} \frac{dR}{dt} = \frac{3\pi r^4 e^{-\frac{U}{kT}}}{\hbar T} T_{D_{\perp}}(V_{P_{\perp}}) \Delta G \left(1 - \frac{R_{\text{cr}}}{R}\right) \\ T_{D_{\perp}}(V_{P_{\perp}}) = T_D(V_{0_{\perp}}) \exp\left[\frac{\beta_{\perp}(V_{0_{\perp}} - V_{P_{\perp}})}{c_V K}\right]. \end{cases} \quad (28)$$

Верхнее соотношение из (28) справедливо при условии  $\frac{1}{2kT} \frac{dG(n)}{dn} \ll 1$ , которое

в этом случае можно переписать в виде

$$\left[ \frac{2\pi r^3 \Delta G_0}{3kT} \left( 1 - \frac{R_{cr}}{R} \right) \right] \ll 1, \quad (29)$$

откуда следует, что условие (29) соблюдается вплоть до  $R \gg R_{cr}$ .

Согласно условию (29), зародыш алмазной фазы при  $R < R_{cr}$  может уменьшаться, т. е.  $dR/dt < 0$ , а при  $R > R_{cr}$  зародыш алмаза может расти, т. е.  $dR/dt > 0$ .

Рассмотрим далее формирование потока атомов углерода вдоль призматического направления графита [26]. В отличие от рассмотренной модели, где использовалось условие близости значений дебаевских частот алмаза и графита, в призматическом направлении  $\omega_a \gg \omega_g$  ( $T_D(P_0) \approx 800$  К), т. е. частота попыток атомов углерода перевалить через энергетический барьер, разделяющий фазы графит–алмаз, мала. Проанализируем эту ситуацию с точки зрения формирования потока. Поскольку  $\omega_D(P)$  – зависящая от давления функция, определим давление, при котором

$$\omega_a \approx \omega_{lg}(P). \quad (30)$$

Воспользуемся выражениями (16) и (17), используя данные [9] по дебаевской температуре при нормальных условиях и полагая, что для реализации условия (30)  $T_{lg}(P) \approx 2000$  К, определим необходимое давление. Следует отметить, что при давлениях 6–7 кбар к процессу формирования зародышей подключается поток вдоль призматического направления, что приводит к увеличению выхода алмаза на 30–40% [27–28].

## 5. Заключение

Проведен анализ процесса превращения графита в алмаз в предположении, что появление критического зародыша обусловлено наличием сверхвысоких давлений и высоких температур на контактах геометрических несовершенств графита и металла – растворителя в КВД в процессе прямого фазового превращения графит–алмаз согласно модели, представленной в работе [11]. Рассмотрена кинематика термодинамического подхода для описания ориентационного роста алмаза. Используются основные положения термодинамики необратимых процессов, развитых Онзагером. При высоких температурах характерными являются превращения нормального типа, малозависящие от геометрии кристаллов превращающихся фаз, и могут интенсивно протекать процессы, связанные со структурными изменениями при фазовом переходе. Поэтому для анализа протекания полиморфных превращений в изотермических условиях можно применять обычную теорию фазовых превращений, развитую, например, для описания процессов кристаллизации. Особый интерес при этом представляет зависимость



скорости роста центров новой фазы от величины, характеризующей степень отклонения от равновесных условий. В итоге задача сводится к отысканию кинетических коэффициентов, описывающих конкретный процесс.

В работе рассмотрено формирование потока атомов углерода в базисном направлении монокристалла графита. Показано, что при высоких температурах растут зародыши алмаза с размером, выше критического, и процесс может идти вплоть до размеров, много больших критического. Что касается формирования потока в двух других направлениях, то для получения аналогичных результатов необходимо определять давление при заданной температуре  $\approx 2000$  К, при котором преодоление вышеуказанных энергетических барьеров становится возможным.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **A.M. Avagyan, G.H. Harutyunyan, A.V. Hovsepyan, M.S. Sakanyan.** Armenian J. Physics, **9**, 6 (2016).
2. **R.A. Khmelnsky, A.A. Gippius.** Phase Transitions, **87**, 175 (2014).
3. **C.J. Mundy, A. Curioni, N. Goldman, I.F. Will Kuo, E.J. Reed, L.E. Fried, M. Ianuzzi.** J. Chem. Phys., **128**, 184701 (2008).
4. **C. Y. Zang, X.Z. Chen, Q. Hu, X.P. Jia.** Chinese Science Bulletin, **54**, 2535 (2009).
5. **J.M. Winey, Y.M. Gupta.** Phys. Rev. B, **87**, 174104 (2013).
6. **L.A.J. Garvie, P. Nemeth, P.R. Buseck.** American Mineralogist, J. Earth and Planetary Materials, **99**, 2 (2014).
7. **R. Nuske, A. Jurgilaitis, H. Enquist, M. Harb, Y. Fang, U. Hakanson, J. Larsson.** Appl. Phys. Lett., **100**, 4 (2012).
8. **А.Ф. Лисовский.** Сверхтвердые материалы, **17**, 222 (2016).
9. **Y. Zhang, C. Zang, H. Ma.** Diamond and Related Materials, **17**, 209 (2008).
10. **V.P. Fionenko, V.A. Davydov, I.P. Zibrov, V.N. Agafonov, V.N. Khabashesku.** Diamond and Related Materials, **19**, 541 (2010).
11. **S. Rajasekaran, F. Abild-Pedersen, H. Ogasawara, A. Nilsson, S. Kaya.** Phys. Rev. Lett., **111**, 085503 (2013).
12. **L. Onzager.** Phys. Rev., **65**, 117 (1944).
13. **Я.Б. Зельдович.** К теории образования новой фазы. Избранные труды. Москва, Наука, 1984.
14. **И.П. Базаров, Э.В. Геворкян, П.Н. Николаев.** Неравновесная термодинамика и физическая кинетика. Москва, Изд. МГУ, 1989.
15. **Б.Я. Любов.** Кинетическая теория фазовых превращений. Москва, Metallurgia, 1969.
16. **С. Чандрасекар.** Стохастические проблемы в физике и астрофизике. Москва, ИЛ, 1947.
17. **А.А. Шульженко, И.Ю. Игнатьева.** Сверхтвердые материалы, **4**, 10 (2000).
18. **А.В. Курдюмов, А.Н. Пилленевич.** Фазовые превращения в углероде и нитрате бора. Киев, Наукова думка, 1979.
19. **Д.В. Федосеев, Н.В. Новиков, А.С. Вишнеvский, И.Г. Теремецкая.** Алмаз. Справочник. Киев, Наукова думка, 1981.

20. **Г.А. Лейбфрид.** Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. Москва, Физматгиз, 1963.
21. **Е. Теплер.** Физика высоких плотностей энергии, (под ред. П. Кальдиropy и Г. Кнопфеля). Москва, Мир, 1974.
22. **Л. Жирифалько.** Статистическая физика твердого тела. Москва, Мир, 1975.
23. **Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская.** Основы кристаллофизики. Москва, Наука, 1979.
24. **В.А. Кириллин, В.В. Сычев, А.Е. Шейдлин.** Техническая термодинамика. Москва, Энергоатомиздат, 1983.
25. **Б.Я. Любков.** ДАН СССР, **122**, 17 (1959).
26. **С. Глестон, К. Лейдер, Г. Эйринг.** Теория абсолютных скоростей реакции. Москва, ИЛ, 1948.
27. **А.А. Шульженко, Н.В. Новиков, Г.В. Чипенко.** Сверхтвердые материалы, **3**, 10 (1988).
28. **А.Н. Соколов, А.А. Шульженко.** Сверхтвердые материалы, **4**, 74 (2001).

ԱԼՄԱՍՏԻ ԿՈՂՄՆՈՐՈՇՈՒՄԱՅԻՆ ԱՃԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ  
ԵՎ ԹԵՐՄՈՂԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ԱՍՊԵԿՏՆԵՐԸ

Ա.Ն. ԱՎԱԳՅԱՆ, Ա.Վ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Գ.Հ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Վերլուծված են նիկել-մանգան լուծիչ կատալիզատորի առկայությամբ գրաֆիտ-ալմաստ փոխակերպման փորձնական արդյունքները, կախված էլակետային գրաֆիտի կողմնորոշումից: Օգտագործված են Օնզագերի կողմից զարգացված ոչ դարձելի պրոցեսների ջերմադինամիկայի դրույթները և Ջելդովիչի կողմից զարգացված պատկերացումները նոր փուլի առաջացման վերաբերյալ: Ալմաստի սաղմի առաջացումը դիտարկվում է որպես ուղիղ փուլային անցում բարձր ճնշման խցիկում:

KINETIC AND THERMODYNAMIC ASPECTS  
OF THE ORIENTATION GROWTH OF DIAMOND

A.N. AVAKYAN, A.V. HOVSEPYAN, G.H. HARUTYUNYAN

The experimentally obtained results for the transformation of graphite to diamond in the presence of nickel-manganese solvent (catalyst) by taking into account the dependence on the crystallographic orientation of the initial graphite are analyzed. The principles of thermodynamics of irreversible processes developed by Onsager and the theoretical constructions on the formation of a new phase developed by Zeldovich, are used. The appearance of critical bubble of diamond as a result of graphite-diamond direct phase transition in high pressure vessel is considered.