文章编号:1000-5773(2007)04-0401-08

高温高压下 Fe-Ni-C 系合成金刚石的研究*

李和胜,李木森

(1. 山东大学材料科学与工程学院,山东济南 250061;
2. 山东省超硬材料工程技术研究中心,山东邹城 273500)

摘要:以工业纯单质铁粉和单质镍粉为主要原料,采用粉末冶金方法制备了 Fe-Ni-C 系反应体系,在六面顶压机上进行了金刚石合成实验。Raman 光谱和 X 射线衍射结果表明,采用这种方法获得的粒径为 200～500 μm,呈六-八面体聚形的晶体为立方金刚石单晶。通过对常规力学性能的检测发现,金刚石的品位较高,超过 SMD25 级锯片级金刚石的要求。分析认为,高温高压下金刚石自 Fe-Ni-C 系形核是一个触媒不断溶解催化碳原子的过程。大量的实验结果可以证实,金刚石在 Fe-Ni-C 系长大所需的碳原子来自于在 γ-(Fe,Ni)吸引作用下、从 $(Fe,Ni)_3C$ 中不断脱溶的碳。金属包覆膜在这一过程中不但起到了输送碳原子的作用,还以独特的方式促成了碳原子由 $sp^2\pi$ 杂化态向 sp^3 杂化态的转变。

关键词:人造金刚石;铁基触媒;粉末冶金;高温高压
中图分类号:TQ164 **文献标识码**:A

1 引 言

从高温高压合成金刚石单晶到低温低压气相生长金刚石薄膜,再到炸药爆轰合成纳米金刚石,金刚石合成技术已经取得了三次技术飞跃[1]。但在工业领域,在高温高压条件下,以石墨为碳源、以过渡金属或合金为触媒来合成金刚石单晶一直占主导地位[2]。

近年来的研究表明,含碳化合物(SiC、B_4C、VC、Cr_3C_2 等)也可作为高温高压合成金刚石的碳源。而且相对来说,可作为金刚石触媒使用的过渡金属的碳化物合成效果更好一些[3-6]。中国科学院院士程开甲先生的 TFDC 理论认为:Fe_3C、Ni_3C 等碳化物熔点较低,可释放处于高能量状态的碳原子,因此可以兼作金刚石合成的碳源和触媒。在先期的工作中,刘鹏、王勇和尹龙卫等人分别采用铁碳化合物,以金刚石单晶或立方氮化硼为籽晶,在高温高压下合成出了金刚石,对 TFDC 理论进行了实验验证[7-9]。

但是,采用熔炼-浇铸法进行铁碳化合物的制备,工艺较为复杂,周期长、成本高,而且难以精确控制铁与碳的结合方式。为了便于工业化推广,我们提出以工业纯单质铁粉为主要原料,辅以金刚石工业中最为常用的单质金属镍,采用粉末冶金方法以高温烧结代替熔炼-浇注,即以部分合金化的触媒来合成金刚石的新思路。结合对金刚石包覆膜的成分与显微结构分析,对金刚石在 Fe-Ni-C 系中的形核长大机制进行了分析和讨论。

2 实验方法及内容

2.1 实验材料

将工业纯铁粉(约 200 目)、雾化镍粉(约 200 目)与一定比例的人造石墨粉混合,压制成∅25 mm

* **收稿日期**:2006-11-16;**修回日期**:2007-01-29
基金项目:国家自然科学基金(50772060)
作者简介:李和胜(1981－),男,博士研究生,主要从事高温高压合成金刚石及性能检测等研究. E-mail:heshengli329@mail.sdu.edu.cn
通讯作者:李木森(1952－),男,教授,博士生导师,主要从事超硬材料相关领域的研究. E-mail:msli@sdu.edu.cn

的圆坯，在充满氮气气氛的箱式电阻炉中进行 6 h、1 000 ℃的烧结，随后在球磨机中利用 40 目左右的纯铁粉对烧结之后的片材进行表面清理，制得铁基触媒，其物相分析见图 1。铁基触媒基本由二相组成，即以铁为基、镍和碳溶入的 γ 和 α 固溶体。以不同厚度的铁基触媒匹配不同厚度的人造金刚石专用石墨片材，以片状迭加的方式组装合成压块，如图 2 所示。

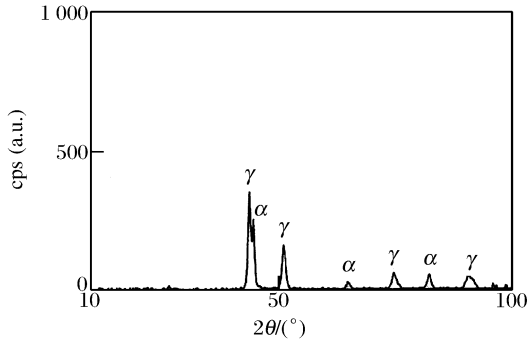


图 1 铁基触媒片的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of the iron-based catalyst

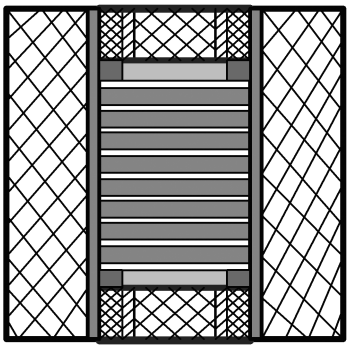


图 2 高温高压合成金刚石的合成压块组装示意图

Fig. 2 Sample assembly for diamond synthesis at HTHP

2.2 实验方法

将组装好的合成压块在 120 ℃下烘烤 12 h，以去除其中的水分，然后在 LMD-800 型六面顶压机上进行金刚石合成。合成腔内的压力采用常温 $Bi_{Ⅰ→Ⅱ}$，$Tl_{Ⅱ→Ⅲ}$，$Ba_{Ⅰ→Ⅱ}$ 的相变点及铅熔点法对进行校标定；温度采用 NiCr-NiSi 热电偶进行测量[10-11]。

金刚石合成采用提前升温，分段加压，压力与功率动态匹配工艺[12]。即在压力达到合成压力之前通电送温；升压过程存在两次暂停，即两次预热过程，一次在温度压力达到石墨-金刚石平衡线之前，一次在之后。主要目的一是为了避免造成高压低温，进入劣晶区；二是通过石墨的再结晶控制金刚石的形核数量与生长速度[13-15]。合成压力与功率经过短时间的稳定之后，以一定速率升高合成压力，同时降低合成功率，使压力与功率达到动态匹配，以保证合成腔体的压力与温度始终保持在金刚石优晶区的范围内。温度与压力的引入方式如图 3 所示，工艺曲线如图 4 所示，主要工艺参数见表 1[16]。

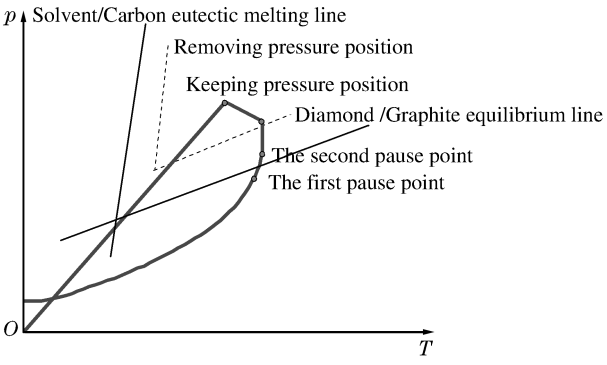


图 3 温度与压力的引入方式

Fig. 3 The loading modes of pressure and temperature

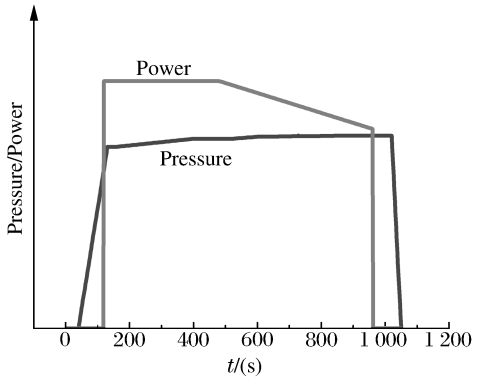


图 4 金刚石合成工艺曲线

Fig. 4 The technical curve for synthesizing diamond

表 1 采用铁基触媒合成金刚石的主要工艺参数

Table 1 The main technical parameters for synthesizing diamond

Heating pressure p_1/(MPa)	Preheating pressure p_2/(MPa)	Synthetic pressure p_3/(MPa)	Preheating time t_1/(s)	Synthetic time t_2/(s)	Synthetic power P/(kW)	Synthetic resistance R/(mΩ)
70～90	80～100	100～110	10～30	360～840	35～42	6.9～7.2

3　实验结果的分析与讨论

3.1　实验所得晶体的结构检测与形貌观察

当加热完成之后,延时 60 s 卸压,把合成压块从压机中取出,使其从合成温度急冷至室温。沿触媒与石墨片的界面处将合成压块敲开。可以发现,在石墨基体上存在许多颜色发黄、粒径在 200～500 μm、呈六-八面体聚形的晶体,如图 5 所示。采用自己总结的提纯工艺将这些晶体自石墨基体上分离(图 6),对其进行 Raman 光谱和 X 射线衍射分析,确认其结构。

由图 7 可知,在 1 336 cm^{-1}处存在一明显的特征峰,而天然金刚石 Raman 光谱的特征峰位于1 332 cm^{-1}处。实验所得的结果与其基本相符。因此,可以断定合成实验所得的单晶颗粒确系金刚石[17]。X 射线衍射(图 8)的结果也证明合成实验所获得的单晶颗粒为金刚石结构,且为立方结构,(111)晶面比较发达。

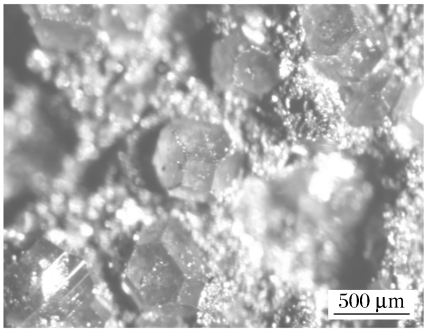


图 5　金刚石合成压块的断面

Fig. 5　The fracture of the synthetic mass

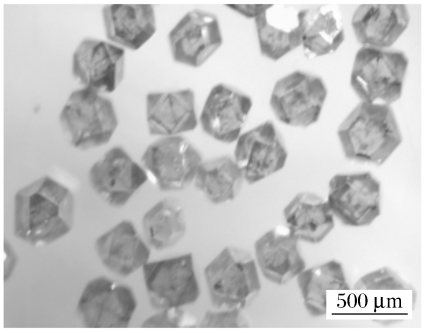


图 6　合成出的金刚石晶体

Fig. 6　The synthetic diamond crystals

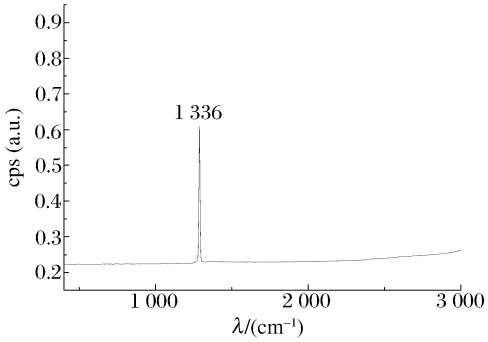


图 7　金刚石单晶颗粒的 Raman 光谱

Fig. 7　Raman spectroscopy of diamond grains

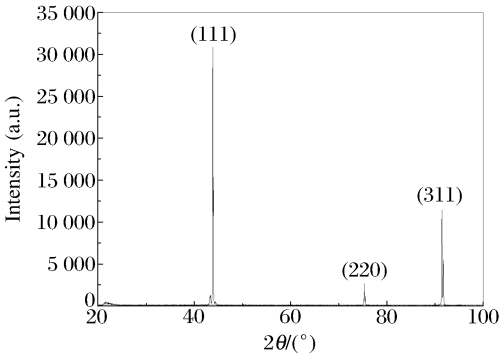


图 8　金刚石单晶的 X 射线衍射图

Fig. 8　X-ray diffraction pattern of the diamond grains

采用 Diashape 金刚石形貌检测系统对产量最多的粒径在 40/45(425/355 μm)和 45/50(355/300 μm)范围的金刚石进行形貌参数的测量,具体结果见表 2。

由表 2 可以看出,采用 Fe-Ni-C 系触媒合金高温高压合成出的金刚石晶体的圆度与椭圆度之间的比值趋近于 1,即金刚石晶体的结晶形状较好;表面粗糙度较低,表面的杂质和缺陷较少;晶体的纯净度和透光性较高,说明晶体内部的杂质与包裹体较少,晶体质量较高[18]。值得注意的是,随着金刚石晶体粒径的减小,用于表征晶体内在和外部质量的各项参数均有不同程度的提高。

表 2　金刚石晶体主要的形貌参数

Table 2　The main configuration parameters of diamond crystals

Grain size	Roundness	Ovality	Surface roughness	Purity	Transmittance
40/45	1.030 5	1.132 8	4.56	7.686 1	101
45/50	1.031 5	1.130 9	4.38	7.856 5	103

3.2 金刚石晶体的常规力学性能

常规力学性能的检测也是以粒度标记为 40/45 和 45/50 的金刚石为对象进行的。使用 CYCJ-04A 型冲击韧性测定仪，配合 CYCJ-B 型 TTI 热冲击韧性加热炉对其冲击韧性进行测定，以 400 mg 试样冲击 1 000 次后的未破碎率表征冲击韧性。使用 DKY-1 型金刚石单晶静压强度测定仪测定了金刚石晶体的静压强度，以将单晶颗粒压碎时所施加的负荷表征静压强度。具体的检测结果见表 3。

表 3 金刚石晶体的冲击韧性与静压强度

Table 3 The impact toughness and static compressive strength of diamond crystals

Grain size	Mean static compressive strength/(N)	Impact toughness/(%)	Thermal impact toughness/(%)
40/45	192.860	91.41	78.10
45/50	214.575	92.74	83.48

实验证明，采用 Fe-Ni-C 系触媒合金高温高压合成出的金刚石晶体的主要力学性能指标均已超过 JB/T7989-1997 标准规定 SMD25 级锯片级金刚石的标准。

为了考核金刚石晶体的热稳定性，有意识地对 45/50 的金刚石进行了不同温度下的冲击韧性和静压强度的检测，测试温度分别为常温(25 ℃)、400、900 和 1 100 ℃，检测结果如图 9 所示。

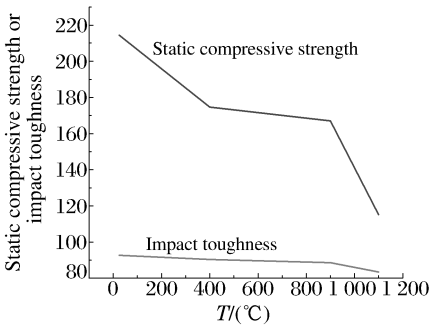


图 9 金刚石在不同温度下的冲击韧性与静压强度

Fig. 9 The impact toughness and static compressive strength of diamond crystals at different temperatures

由图 9 可以看出，虽然晶体的静压强度随着温度的上升有较明显的下降，但是冲击韧性的下降幅度较小，应该说金刚石晶体具有较好的热稳定性。

在实验过程中还发现，触媒及石墨片的厚度和具体的合成工艺参数对金刚石常规力学性能的影响较大。总体而言，适当地加大石墨片与触媒片的厚度比以及适度地延长合成时间对于提高金刚石的力学性能和晶体品位是有益的[19-21]。

4 高温高压下 Fe-Ni-C 系中金刚石形核长大机制的讨论

4.1 金刚石的形核机制

分析认为，高温高压下金刚石在 Fe-Ni-C 系中形核的过程，是一个铁基触媒合金不断溶解催化碳原子的过程。在高温高压下，熔融的铁基触媒扩散进入石墨结构中，石墨不断地溶解。在压力作用下，石墨片层间距减小，触媒合金未成对的 $3d$ 壳层电子开始对某些碳原子 $2p$ 电子产生吸引作用，促使石墨晶格扁平层产生形变，碳的六角环出现褶皱，形成所谓的“CM”结构。“CM”结构的形成也就是 sp^3 杂化态碳原子活化的过程，活化的程度也就是碳六角环褶皱的程度。当压力进一步升高，进入金刚石稳定区时，碳的六角环进一步褶皱，sp^2 态的碳原子进一步向 sp^3 态活化。“CM”原子集团的这种六角环之间，通过有效碰撞，产生金刚石晶核[22]。

4.2 金刚石的长大机制

在片状组装的工艺中，金刚石的形核位置一般在触媒与石墨片的界面上，金刚石形核之后倾向于碳源较为充足的石墨一侧生长，在金刚石生长的前端总是包裹着一层薄膜状的金属熔体，厚度在十几微米至几十微米之间。在对合成压块进行急冷之后，就在金刚石晶体与石墨基体之间留下一层金属薄膜，如图 10 所示，大量的高温高压状态下的信息在其中得以保留[23]。

采用 X 射线衍射仪(XRD)和电子透射显微镜(TEM)对金属包覆膜的显微结构进行了分析。实验发现，在包覆膜内存在 $(Fe,Ni)_{23}C_6$、$(Fe,Ni)_3C$、γ-(Fe,Ni)，如图 11 所示。石墨和无定形碳只出现在包覆膜靠近石墨基体的外层和中间层，在整个包覆膜中没有发现金刚石结构。靠近金刚石的内层没有石

墨和无定形碳,只存在唯一的高碳相——$(Fe,Ni)_3C$;同时发现 γ-(Fe,Ni)的$(1\bar{1}\bar{1})$晶面与$(Fe,Ni)_3C$的(100)晶面存在平行关系,如图 12 所示[24]。



图 10　石墨基体上铁基金属包覆膜的 SEM 形貌

Fig. 10　The SEM image of iron-based metallic film on the graphite disc

研究发现,在金刚石生长质量较好时,触媒的组织中往往伴随有粗大的板条状初生渗碳体,这说明金刚石单晶生长所需的碳源可能就来源于初生渗碳体的分解[25-26]。通过热力学计算可知,在 1 573～1 673 K 和 5.1～5.5 GPa 范围内,$Fe_3C \rightarrow C$(金刚石)+3γ-Fe 的相变自由能比石墨—金刚石的相变自由能更负,这说明使用铁基触媒合成的金刚石单晶来源于渗碳体高温高压的金刚石化而不是石墨的金刚石化[27-28]。通过应用余氏理论(EET)对 γ-(Fe,Ni)/Fe_3C界面的共价电子分布的计算发现,在一级近似下两晶面的平均共价电子密度连续,符合程氏理论(TFDC)提出的"相邻晶面电子密度连续"的原子边界条件,即两晶面上的原子存在对应匹配关系[29]。

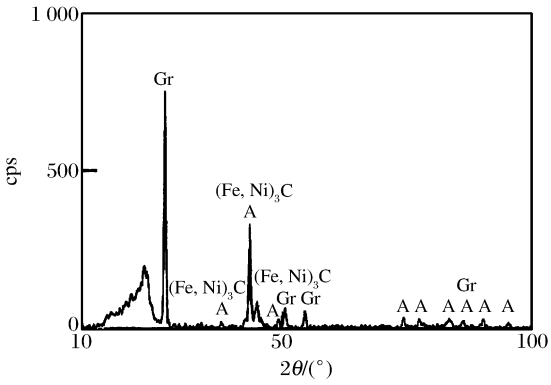


图 11　铁基金属包覆膜的 X 射线衍射图

Fig. 11　X-ray diffraction pattern of the iron-based metallic film

由于在成分设计上采用的是 Fe-Ni-C 系,镍元素的存在不可忽视,一方面作为金属铁的同族元素在金刚石合成过程中同样起到了触媒的作用;另一方面在高温高压下金属熔体中实际存在的并不是单纯的 Fe_3C,而是$(Fe,Ni)_3C$。急冷之后存在于金属包覆膜内的$(Fe,Ni)_3C$,一部分来源于高温高压下形成的相,还有一部分是在冷却过程中生成。

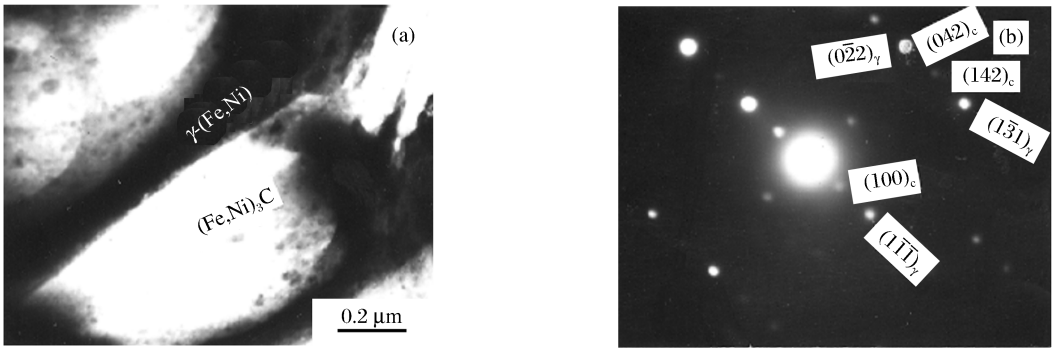


图 12　靠近金刚石的包覆膜内层 γ-(Fe,Ni)与$(Fe,Ni)_3C$的 TEM 照片(a)和来自 γ-(Fe,Ni)的[211]和$(Fe,Ni)_3C$的$[0\bar{1}2]$复合晶带轴的衍射斑点(表示 γ-(Fe,Ni)的$(1\bar{1}\bar{1})$晶面与$(Fe,Ni)_3C$的(100)晶面平行)

Fig. 12　(a) TEM image of γ-(Fe,Ni) and $(Fe,Ni)_3C$ in the inner layer of the film and (b) Corresponding SAD pattern from a multiple-zone axis of γ-(Fe,Ni) [211] and $(Fe,Ni)_3C$ $[0\bar{1}2]$ (which indicates that $(1\bar{1}\bar{1})$ plane of γ-(Fe,Ni) is parallel with (100) plane of $(Fe,Ni)_3C$)

在高温高压下，金刚石在 Fe-Ni-C 系中长大所需的碳源应来源于铁基金属包覆膜内层高碳相 $(Fe,Ni)_3C$的分解。其分解过程可描述为：高碳的$(Fe,Ni)_3C$在向包覆膜内层的扩散中受到 γ-(Fe,Ni) 的吸引，在金刚石/包覆膜界面上$(Fe,Ni)_3C$中的碳原子集团从中脱溶；然后以片层状或颗粒状形式重新聚集，堆积到金刚石晶面上。在碳原子集团聚集的过程中，实现类 sp^3 杂化态向 sp^3 杂化态的转变。即金属包覆膜除了承担输送碳原子的作用之外，其内层还以特有的方式完成了对碳结构转变的催化过程[30]。

5 结 论

(1) 以工业纯单质铁粉和镍粉为主要原料，采用粉末冶金方法制备了 Fe-Ni-C 系反应体系，采用提前升温、分段升压、压力与功率动态匹配工艺，在六面顶压机上合成出了粒径为 200～500 μm，呈六-八面体聚形的立方金刚石晶体；实验验证了以单质粉末代替合金粉，以高温烧结代替熔炼，部分合金化的触媒同样可以用于合成金刚石。

(2) 通过对金刚石晶体静压强度和冲击韧性的检测，发现合成实验所得的金刚石晶体主要力学性能指标均已超过 JB/T7989-1997 标准规定的 SMD25 级锯片级金刚石的标准。通过改变静压强度和冲击韧性地的测试温度发现，合成出的金刚石具有良好的热稳定性。

(3) 在高温高压下，Fe-Ni-C 系中金刚石成核机制应为：熔融触媒扩散进入石墨中，导致石墨不断溶解进触媒熔体。触媒未成对的 $3d$ 壳层电子与石墨 $2p$ 电子相互作用，促使石墨结构中碳的六角环出现褶皱，形成“CM”结构，“CM”结构间的有效碰撞产生金刚石晶核。

(4) 在高温高压下，Fe-Ni-C 系中金刚石长大机制应为：扩散进入触媒熔体的碳先是与铁和镍形成高碳的$(Fe,Ni)_3C$相，同时金属镍不断融入 γ-Fe 中形成面心立方的 γ-(Fe,Ni)，吸附碳原子团不断地自$(Fe,Ni)_3C$中脱溶，以片层状或颗粒状形式重新聚集，堆积到金刚石晶面上，使金刚石得以长大。正是在这种原子集团的聚集过程中，碳原子完成了由类 sp^3 杂化态向 sp^3 杂化态的转变。

References:

[1] Wang G Z, Wang J, Tao G. Sustained Development of Technology of Diamond Synthesis and Its Application [J]. Super Materials & Gem, 2002, 14(3): 1-4. (in Chinese)
王光祖，汪 静，陶 刚. 不断发展的金刚石合成与应用技术 [J]. 超硬材料与宝石，2002，14(3)：1-4.

[2] Wang G Z. The Fifty Years Creation of Diamond Synthesizing Technique [J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2004, (6): 73-77. (in Chinese)
王光祖. 人造金刚石合成技术开拓创新的五十年 [J]. 金刚石与磨料磨具工程，2004，(6)：73-77.

[3] Li W, Kodama T, Wakatsuki M. Formation of Diamond by Decomposition of SiC [A]//Trzeciakowski W A. High Pressure Science and Technology [C]. Singapore: World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 1996: 222-224.

[4] Luo X J, Liu Q, Ding L Y. Diamond Formation from the B_4C-FeNiCo System at High Temperature and High Pressure [J]. J Mater Sci Lett, 1997, 16: 1005-1007.

[5] Li L B, Jiang J C, Hong S M, et al. Synthesizing Diamond from Cr_3C_2 and $Ni_{70}Mn_{25}Co_5$ System [J]. Chinese Science Bulletin, 1998, 43(18): 1940-1942. (in Chinese)
李良彬，江锦春，洪时明，等. 从碳化铬和镍锰钴合金体系合成金刚石 [J]. 科学通报，1998，43(18)：1940-1942.

[6] Li L B, Jiang J C, Yang X D, et al. Diamond Synthesis Using VC as Carbon Source [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1998, 12(2): 141-144. (in Chinese)
李良彬，江锦春，杨信道，等. 碳化钒作碳源合成金刚石 [J]. 高压物理学报，1998，12(2)：141-144.

[7] Liu P, Li M S, Pei Y C, et al. The Preparation of Iron Carbide and its Synthetic Diamond Experiment under High Pressure and High Temperature [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2000, 24(3): 31-33. (in Chinese)
刘 鹏，李木森，裴饴初，等. 铁碳化合物的制备及高温高压合成金刚石 [J]. 机械工程材料，2000，24(3)：31-33.

[8] Wang Y, Liu P, Li M S, et al. Study on Synthesize Diamond with New Carbon Source and Catalyst [J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2002, (1): 14-16. (in Chinese)
王 勇，刘 鹏，李木森，等. 新型碳源和触媒合成金刚石的研究 [J]. 金刚石与磨料磨具工程，2002，(1)：14-16.

[9] Yin L W, Li M S, Hao Z Y, et al. Diamond Homo-Epitaxial Growth from Iron Carbide under High Temperature

High Pressure [J]. Chem Phys Lett,2002,(363):211-218.

[10] Hong S M,Luo X J,Wang Y G,et al. The Measure of Super High Pressure in 600～760 ℃ by the Melting Point of Plumbum [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,1989,3(2):159-164. (in Chinese)
洪时明,罗湘捷,王永国,等. 600～760 ℃范围内超高压力的测定-铅熔点法 [J]. 高压物理学报,1989,3(2):159-164.

[11] Hao Z Y,Chen Y F,Zou G T. Synthetic Diamond [M]. Changchun:Jilin University Press,1996:245-254. (in Chinese)
郝兆印,陈宇飞,邹广田. 人工合成金刚石 [M]. 长春:吉林大学出版社,1996:245-254.

[12] Hao Z Y,Chen Y F. Study on the Heating Technology of Non-Constant Power [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,1993,7(3):238-240. (in Chinese)
郝兆印,陈宇飞. 非恒功率加热技术的研究 [J]. 高压物理学报,1993,7(3):238-240.

[13] Luo X J,Luo B C,Chen S T,et al. Studies on the Recrystallized of Graphite during the Process of Diamond Growth Used Excess Pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,1996,10(2):107-113. (in Chinese)
罗湘捷,罗伯诚,陈世途,等. 用过剩压法生长金刚石过程石墨再结晶现象的研究 [J]. 高压物理学报,1996,10(2):107-113.

[14] He Y X,Hao Z Y,Wang D R,et al. Effects of Pressure on the Recrystallized Graphite [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,1992,6(3):161-168. (in Chinese)
贺义兴,郝兆印,王德荣,等. 压力变化对再结晶石墨的影响 [J]. 高压物理学报,1992,6(3):161-168.

[15] Chen L. Relationship between Recrystallized Graphite and Diamond Nucleation during Diamond Synthesis [J]. Diamond & Abrasives Engineering,2005,(3):39-41. (in Chinese)
陈　仑. 金刚石合成过程中的再结晶石墨与金刚石成核 [J]. 金刚石与磨料磨具工程,2005,(3):39-41.

[16] Li H S,Li M S,Gong Z G,et al. Study on Synthetic Diamond Technology with Iron-Based Catalysts Made by Powder Metallurgy [J]. Industrial Diamond,2005,(1):1-4. (in Chinese)
李和胜,李木森,公志光,等. 采用粉末冶金铁基触媒合成金刚石的工艺初探 [J]. 工业金刚石,2005,(1):1-4.

[17] Li H S,Li M S,Gong Z G,et al. Synthetic Diamond Test with Sheeted Iron-Based Catalyst Made by Powder Metallurgy [J]. Materials for Mechanical Engineering,2006,30(5):38-40. (in Chinese)
李和胜,李木森,公志光,等. 用片状粉末冶金铁基金刚石催化剂合成金刚石 [J]. 机械工程材料,2006,30(5):38-40.

[18] Xiang Z Z. Research and Application of Diashape Image Analyzing System [A]//4th Zhengzhou International Superhard Materials & Related Products Conference Proceedings [C]. Beijing:China Machine Press,2003:217-221. (in Chinese)
向震泽. 金刚石形貌电脑检测系统的研究与应用 [A]//第四届郑州国际超硬材料及制品研讨会论文集 [C]. 北京:机械工业出版社,2003:217-221.

[19] Li H S,Li M S,Gong Z G,et al. The Influence of Carbon Piece and Synthetic Time on Synthesizing Diamond with Iron-Based Catalyst [J]. Industrial Diamond,2005,(3-4):91-94. (in Chinese)
李和胜,李木森,公志光,等. 碳片厚度及合成时间对铁基触媒合成金刚石的影响 [J]. 工业金刚石,2005,(3-4):91-94.

[20] Li H S,Liu X G,Li M S,et al. The Influence of the Thickness of Catalyst on Synthesizing Diamond with Iron-Based Catalyst [J]. Industrial Diamond,2006,(2):29-33. (in Chinese)
李和胜,刘宪刚,李木森,等. 触媒厚度对粉末冶金铁基触媒合成金刚石的影响 [J]. 工业金刚石,2006,(2):29-33.

[21] Li H S,Li M S,Zhou G D. The Influence of Synthetic Time on Synthesizing Diamond with Iron-Based Catalyst [J]. Super Hard Material Engineering,2006,18(3):19-22. (in Chinese)
李和胜,李木森,周贵德. 合成时间对粉末冶金铁基触媒合成金刚石的影响 [J]. 超硬材料工程,2006,18(3):19-22.

[22] Yin L W. Diamond Nucleation and Growth Mechanism from Fe-Ni-C System at HTHP and Crystal Defects in HTHP-Grown Diamonds [D]. Jinan:Shandong University,2001:33-52. (in Chinese)
尹龙卫. 高温高压下 Fe-Ni-C 系中金刚石的形核长大机制及晶体缺陷分析 [D]. 济南:山东大学,2001:33-52.

[23] Xu B,Li M S,Gong J H,et al. Progress in the Metallic Film Surrounding Synthetic Diamond [J]. Journal of Synthetic Crystals,2002,31(1):75-79. (in Chinese)
许　斌,李木森,宫建红,等. 人造金刚石金属包膜研究进展 [J]. 人工晶体学报,2002,31(1):75-79.

[24] Xu B,Li M S,Yin L W,et al. Structure of Metallic Film and Diamond Growth with Iron-Based Catalyst [J].

Chinese Science Bulletin,2002,47(9):669-673. (in Chinese)
许 斌,李木森,尹龙卫,等. 金属包膜的结构与铁基触媒合成金刚石的生长 [J]. 科学通报,2002,47(9):669-673.

[25] Cui J J,Xu B,Li M S,et al. Relationship of Original Cementite in Iron-Based Catalyst and Synthesis of Diamond Monocrystal [J]. Diamond & Abrasives Engineering,2005,(2):1-4. (in Chinese)
崔建军,许 斌,李木森,等. 铁基触媒中的初生渗碳体与金刚石单晶的合成 [J]. 金刚石与磨料磨具工程,2005,(2):1-4.

[26] Cui J J,Xu B,Gong J H,et al. Single Crystal Diamond Growth Depending on Consumption of Original Cementite in Iron-Based Catalyst [J]. Journal of Synthetic Crystals,2006,35(2):363-366. (in Chinese)
崔建军,许 斌,宫建红,等. 铁基触媒中金刚石单晶的生长对初生渗碳体的消耗 [J]. 人工晶体学报,2006,35(2):363-366.

[27] Li H Y. Diamond Synthetic Technology,Structure of Catalyst and Metallic Film and Thermodynamics at HTHP [D]. Jinan:Shandong University,2006:75-91. (in Chinese)
李洪岩. 金刚石单晶合成工艺与触媒和金属包膜的结构及高温高压热力学 [D]. 济南:山东大学,2006:75-91.

[28] Li H Y,Xu B,Li M S,et al. Microanalysis on Diamondization of Cementite at HTHP [J]. Diamond & Abrasives Engineering,2006,(2):19-22. (in Chinese)
李洪岩,许 斌,李木森,等. 渗碳体高温高压金刚石化的显微分析 [J]. 金刚石与磨料磨具工程,2006,(2):19-22.

[29] Gong J H,Li M S,Xu B,et al. Study on the Relationship of Atoms Match between γ-(Fe,Ni)(111) and Fe_3C (004) and Electron Density [J]. Progress in Natural Science,2005,15(5):591-596. (in Chinese)
宫建红,李木森,许 斌,等. 人造金刚石金属包覆膜内 γ-(Fe,Ni) (111)与 Fe_3C (004)晶面上原子匹配关系与电子密度分析 [J]. 自然科学进展,2005,15(5):591-596.

[30] Xu B. Microstructures of the Film Surrounding Diamond and Its Effects under Diamond Growth at HTHP [D]. Jinan:Shandong University,2003:103-125. (in Chinese)
许 斌. 金属包膜的微观结构及其在高温高压合成金刚石中的作用 [D]. 济南:山东大学,2003:103-125.

Study on Synthesizing Diamond from Fe-Ni-C System at High Temperature and High Pressure

LI He-Sheng,LI Mu-Sen

(1. *School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan* 250061, *China*;
2. *Shandong Engineering Research Centre for Super-Hard Materials, Zoucheng* 273500, *China*)

Abstract: The synthesizing diamond experiment was carried out with iron-based catalysts made by powder metallurgy using industrial iron and nickel powder as stuff at cubic high pressure apparatus. By employing Raman spectroscopy and X-ray diffraction, it can be proved that the crystal gotten from the experiment whose grain size is 200～500 μm is cubic diamond single crystal. The results of the mechanical property test indicate that the quality of diamond exceeds the standard of SMD25. By analysis, it can be judged that the process of diamond nucleation is the one that the molten alloy dissolves and catalyses the carbon atoms. Based on a lot of results, it can be illustrated that the carbon, which is needed for diamond growth, comes from the $(Fe,Ni)_3C$ under the absorption of γ-(Fe,Ni) and the film is not only the diffuse path of carbon, but also the catalysts of structure deformation.

Key words: synthetic diamond; iron-based catalysts; powder metallurgy; high temperature and high pressure