文章编号:1000-5773(2010)06-0409-06

高温高压下金刚石单晶生长过程的声发射动态特征*

刘 磊[1,2],张元培[1,2],王 风[2],陈 冲[2],李木森[1,2]

(1.山东大学材料液固结构演变与加工教育部重点实验室,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:采用声发射技术对高温高压下人造金刚石单晶的生长过程进行了动态检测。结合合成压块的断口形貌,对金刚石单晶生长过程对应的主要声发射参数进行了分析。结果表明,声发射信号的能量计数、振铃计数、幅度和上升时间等特征参数能客观反映金刚石单晶在高温高压下的动态生长规律,为研究金刚石单晶的生长机制提供了重要的实验依据。

关键词:声发射检测技术;金刚石单晶;高温高压;特征参数
中图分类号:O521.2;TQ164 **文献标识码**:A

1 引 言

声发射(Acoustic Emission,简称 AE)是指材料内部局部区域在外界激励下(如应力、温度或磁场等变化),以弹性应力波的形式释放出应变能的现象。声发射现象是一种非常普遍的物理现象,它的源机制丰富多样,如固体内部裂纹的形成和扩展、材料塑性形变、晶体位错的移动、孪晶界移动等。由于声发射信号来自被测试物体本身,并且对构件的几何形状不敏感,因此,声发射检测能实时监测结构完整性和对声发射源进行实时评价。目前,作为一种成熟的动态无损检测技术,声发射已被广泛应用于石油化工、电力工业、材料试验、民用工程、航空和航天、金属加工和其它许多工业领域[1-9]。

在声发射检测中,通常是将测到的声发射信号进行初步处理和整理,变换成一系列声发射特征参数,如振铃计数、幅度、能量、持续时间等。通过对这些声发射特征参数的分析,能够获得材料或结构内部变化的基本信息[10-11]。

本研究用声发射技术检测了高温高压下金刚石单晶的生长过程,并利用参数分析法分析了金刚石单晶在不同合成阶段的声发射信号特征。用光学显微镜观察不同合成阶段金刚石压块的断口形貌,将金刚石单晶的观察结果与 AE 信号分析结果相结合,从而建立金刚石单晶动态生长过程与 AE 信号的对应关系,为进一步探讨声发射技术在研究金刚石合成机理中的应用奠定了重要的实验基础。

2 实验方法

2.1 高温高压合成金刚石单晶工艺

利用尺寸规格为∅25 mm×0.6 mm 的自制铁基触媒配以∅25 mm×1.4 mm 的碳片,采用片状迭加的方式组装成合成压块。组装好的合成压块在 120 ℃下烘烤 12 h,然后在 LMD-8000 型铰链式六面

* **收稿日期**:2009-11-23;**修回日期**:2010-04-28
基金项目:国家自然科学基金(50772060);山东省自然科学基金(Y2007F12);山东大学研究生自主创新基金(yzc09037)
作者简介:刘 磊(1981—),男,博士研究生,主要从事金刚石合成机理的研究. E-mail:tianyu1110@163.com
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

顶压机上进行人造金刚石单晶的合成，为声发射信号采集提供正常的金刚石单晶生长的实验条件[12]。实验中采用的合成工艺参数如下：送温压力(p_1)为 79 MPa；暂停压力(p_2)为 90 MPa；合成压力(p_3)为 97 MPa；暂停时间为 30 s；合成功率为 8.5～9.5 kW；合成时间分别为 3、5、7 min。利用声发射仪采集每次合成结束前 40 s 内的声发射信号，为简便起见，将合成时间分别为 3、5、7 min 的金刚石分别标注为 A、B、C，其对应合成过程的声发射信号亦标注为 A、B、C。观察金刚石合成压块的断口形貌，并对分离提纯后的金刚石单晶进行了综合检测。

2.2 声发射采集系统

采用美国物理声学公司(PAC)生产的 SAMOS 系列声发射仪采集和存储声发射信号，采集控制软件为 AEwin。该仪器是基于 PCI 总线控制的八通道声发射仪，主要包括计算机、声发射信号采集处理卡、前置放大器、传感器、采集分析软件等，系统配有 8 个 R6α 型传感器和 8 个 1220A 型前置放大器。固定门槛值设定为 30 dB，前置放大器增益设定为 40 dB，预触发时间均为 32 μs，记录数据长度 1024 点，峰值定义时间(PDT)、波击定义时间(HDT)和波击闭锁时间(HLT)分别是 300、600 和 1 000 μs。带通滤波器的带通频率设定在 1～200 kHz，采样频率 1 MHz。传感器通过自制的金属波导与金刚石合成腔体连接，并利用高温油脂作为耦合剂，使用宽橡胶带将其固定到波导上，使传感器能灵敏地检测到在高温高压下金刚石单晶生长过程中的 AE 信号。

3 实验结果与分析

3.1 有无金刚石单晶生长过程的声发射信号对比分析

在同样的条件下，利用声发射系统分别采集有金刚石单晶生长以及无金刚石单晶生长时产生的 AE 信号。实验发现，当没有金刚石单晶生长时，AE 信号的振铃、能量、振幅、持续时间等参数均较有金刚石单晶生长时大幅降低，并且各参数在整个过程中无明显的变化。其中，在两种过程中分别选取各合成阶段 2 s 内的能量进行累计，变化情况如图 1 所示。

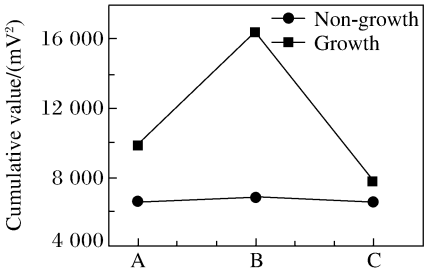


图 1 有金刚石生长过程和无金刚石生长过程中不同合成阶段的能量累计值

Fig. 1 Cumulative energy of AE signals of diamond growth process and diamond non-growth process

由此可见，金刚石单晶的生长会作为声发射源产生弹性波，形成声发射信号。这些信号能直接提供金刚石单晶在整个高温高压合成过程中的变化信息，为研究金刚石单晶合成的原位反应机制提供了客观、实时的检测方法。

3.2 合成压块断口的形貌观察与金刚石单晶生长参数测量

在正常合成金刚石的过程中，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，3、5、7 min 3 个合成阶段的合成压块断面均有金刚石单晶生成，如图 2 所示。

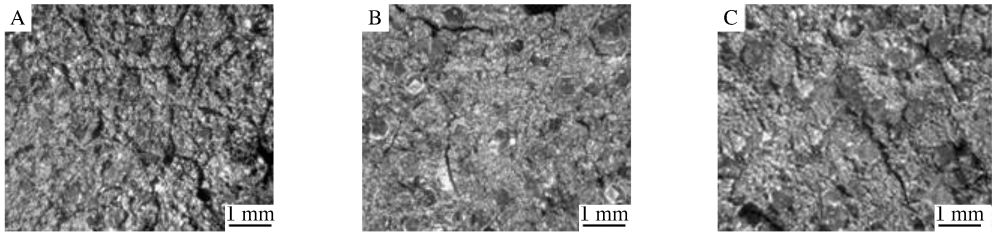


图 2 合成压块的断口形貌

Fig. 2 Fracture morphologies of the synthetic mass

从图 2 可以看出,随着合成时间的增加,金刚石单晶有明显长大的趋势。同时发现,在金刚石单晶生长过程的 3 个阶段中,A-B 时间段小粒径金刚石颗粒的粒度显著变大,B-C 时间段的金刚石单晶粒度变化幅度则较小。

表 1 为 A、B、C 3 个合成时间段的 10 块合成压块提纯的金刚石单晶总产量和平均单产数量。显然,随着合成时间增加,金刚石单晶产量持续增长。但是,A-B 时间段的相对增加比例为 146.20%;而 B-C 时间段的相对增加比例为 43.15%。

表 1　不同合成时间的金刚石单晶产量

Table 1　Production quantities of the diamonds synthesized in different times

Sample	Total output/(g)	Average output/(g)
A	6.77	0.677
B	16.67	1.667
C	23.86	2.386

图 3 是 A、B、C 3 个合成时间段的金刚石单晶粒度分布。可以看出,随着合成时间增加,金刚石单晶的粒度峰值分别为 70/80、50/60 和 45/50。显然,A-B 时间段的粒度峰值增加比 B-C 时间段的粒度峰值相对增加要快。

3.3　金刚石单晶生长过程的声发射特征

通过声发射系统硬件对检测到的信号波形进行初步的处理和整理,可将复杂的波形转换成不同的声发射信号简化波形参数来对声发射源的特征进行分析和处理[10-11]。图 4 为标准突发型声发射信号简化波形参数的示意图。本研究选用振铃、能量、上升时间、幅度这 4 个声发射信号特征参数,通过这些参数与时间的相关图分析,来研究高温高压下金刚石单晶的生长过程[13-14]。

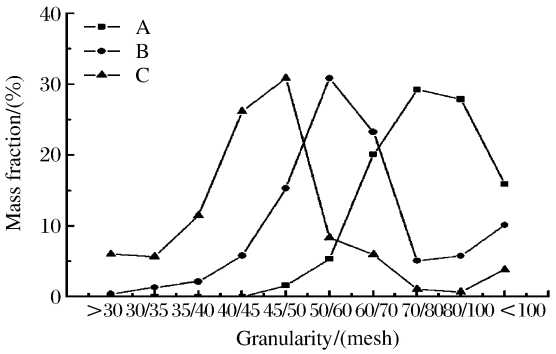


图 3　不同合成时间的金刚石粒度分布

Fig. 3　Granularity distributions of diamond grains synthesized in different times

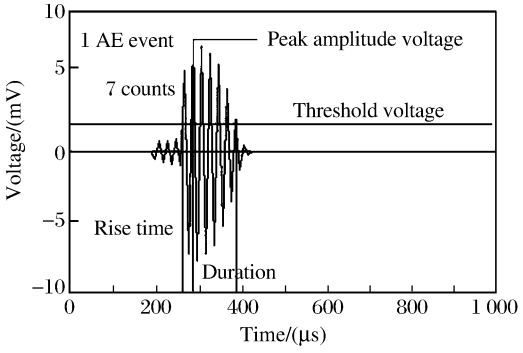


图 4　声发射信号简化波形参数示意图

Fig. 4　Schematic diagram of AE signal simple waveform parameters

在金刚石单晶合成过程的 A、B、C 3 个阶段中,分别取 2 s 时间内声发射信号的振铃和能量的累计值进行比较,如图 5 所示。可以看出,声发射源的活动性并不是随着时间的延长呈线性增加,而是存在着明显的拐点,即呈现 A—B 时间段先增加,而 B—C 时间段后降低的趋势。这是因为在利用铁基触媒合成金刚石单晶的过程中,在高温高压条件下一旦达到合适的温度和压力,金刚石单晶就会形核、长大。在生长前期(A—B 时间段)金刚石单晶长大速率逐步加快,声发射源的活动性明显增加;而在生长后期(B—C 时间段)金刚石单晶因周围碳源供给不足,生长速率减缓,导致相关的声发射源的活动性降低。声发射信号的能量和振铃随时间的变化与图 1 中在

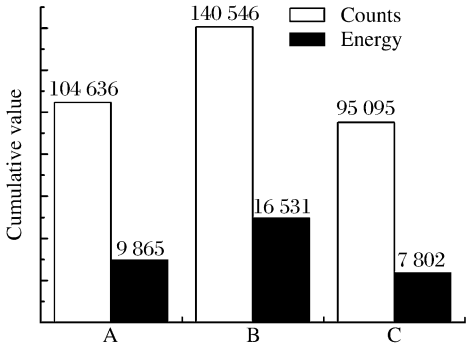


图 5　声发射信号振铃和能量在不同合成阶段的累计值

Fig. 5　Cumulative counts and energy of AE signals in different times

合成压块断口上观察到的金刚石单晶生长基本一致，因而采用声发射技术检测高温高压下金刚石单晶的生长过程是可行的。

金刚石单晶合成过程中不同生长阶段的声发射信号幅度变化如图 6 所示。由于系统阈值选择为 30 dB，故低于 30 dB 的信号未被记录。每一个点代表一个振铃，点的位置高低表示幅度大小，点的密集程度反映了声发射事件的频度。可以看出，在金刚石单晶合成初期（A 时间段），信号幅度集中在 55 dB 以下；随着金刚石单晶生长过程的进行，B 时间段明显有高幅度的信号产生，主要集中于 70～85 dB 之间；而在金刚石单晶合成的后期（C 时间段），声发射信号幅度明显下降，较初始阶段的信号幅度亦有所降低，主要分布在 50 dB 以下。幅值低于 38 dB 的信号在整个合成过程中密集分布，这与高温高压下合成金刚石单晶的系统背景噪声有关。实验结果表明，AE 信号的幅度-时间关系曲线以点图的形式直观地描述了高温高压合成腔体内的信号强度变化情况，可以初步识别金刚石单晶合成过程不同阶段的特征。

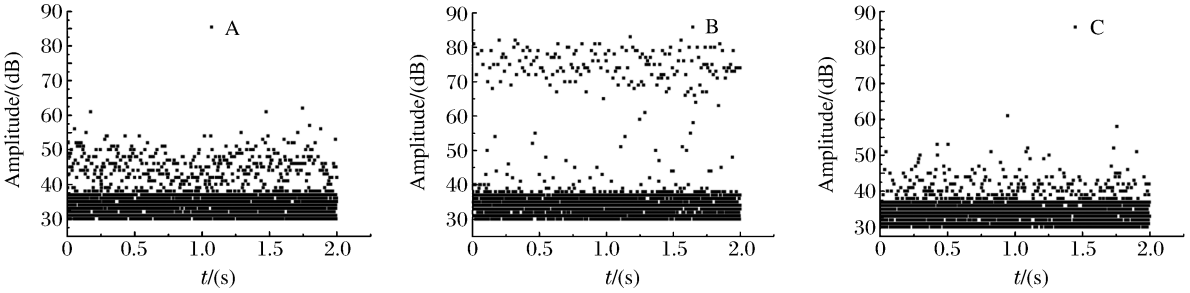


图 6 声发射信号幅度变化图

Fig. 6 Amplitude of signals of acoustic emission versus time curve

图 7 给出了声发射信号的上升时间随时间的变化图，其变化趋势与图 6 基本相同。AE 信号的上升时间随金刚石单晶的生长过程有明显的变化，在金刚石单晶生长的前期和后期，信号的上升时间较短，大部分集中在 2.5 ms 以下；而在金刚石单晶的快速生长阶段，出现大量上升时间在 4.5～5.0 ms 的声发射信号。

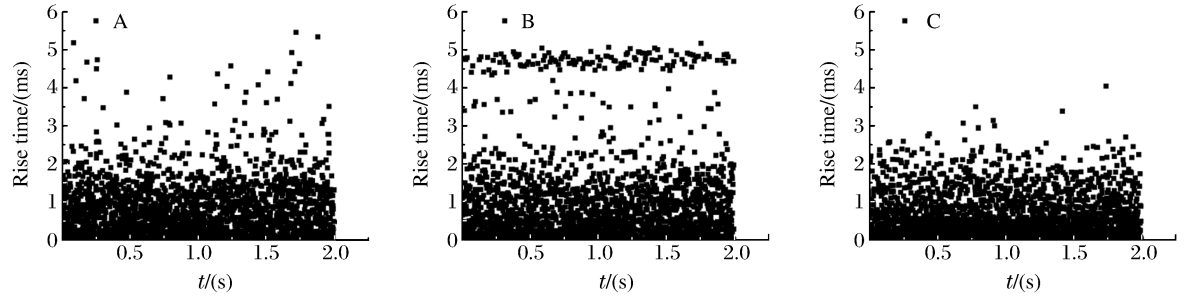


图 7 声发射信号上升时间变化图

Fig. 7 Rise time of signals versus time curve

4 声发射源与金刚石单晶动态生长的相关性分析

图 5～图 7 展现了金刚石单晶生长过程中声发射信号某些特征参数的变化规律，反映了高温高压状态下金刚石合成腔体内的变化情况。金刚石的合成是一个复杂的多相系统的物理化学过程，由于它是在高温高压状态下的密闭腔体中进行的，使得对金刚石的原位反应进行实时动态检测十分困难。声发射检测技术和信号分析方法为研究金刚石单晶的生长过程提供了一种新的方法，因而可以直接利用声发射信号特征参数的变化规律分析和研究高温高压下金刚石单晶生长过程的原位反应。

高温高压下金刚石单晶生长时始终包覆着一层金属熔体。合成压块内石墨片中的碳原子和触媒片中的金属原子不断溶入金属熔体包覆膜，化合生成碳化物。同时，在包覆膜中还存在金属中间相，碳化

物在中间相的吸引下易于发生分解,释放出活性碳原子。这些活性碳原子可以通过包覆膜熔体向金刚石晶体表面扩散,在包覆膜/金刚石界面处形成具有类 sp^3 结构的活性碳原子团,不断沉积到正在生长的金刚石晶体表面,从而促进金刚石单晶的生长[15-17]。

根据在高温高压条件下直接检测到的金刚石单晶生长过程的声发射信号,并对上述声发射特征参数的变化规律进行分析,可以看出,金刚石单晶的长大是一个非线性过程,即在生长初期金刚石单晶生长缓慢,激发的声发射信号较少,这与 A 阶段所得的检测结果相对应。金刚石单晶生长进入到 B 阶段,长大速率明显增加,激发的声发射信号明显增多,出现大量振幅较高、上升时间较长的声发射信号。而金刚石单晶生长进入到 C 阶段,长大速率减小,激发的声发射信号随之明显减少。这可能是由于金刚石单晶包覆膜内的碳源供给不足,导致金刚石单晶的生长速度减缓。

5　结　论

(1) 在高温高压条件下金刚石单晶生长过程中,采集的声发射信号特征参数,如振铃计数、能量计数、幅度和上升时间等随合成时间的增加呈现先增加、后降低的变化规律。

(2) 结合合成压块的断口观察及金刚石单晶生长参数测量结果表明,选择的振铃计数、能量计数、幅度和上升时间等声发射信号特征参数的变化规律与金刚石单晶生长过程一致,说明金刚石单晶在生长初期的长大速率随着合成时间的延长逐步增加,而长大速率达到最大值后将会逐步减小,呈现非线性长大的特征。

(3) 声发射信号特征参数的变化规律与金刚石单晶生长过程的对应关系为利用声发射检测技术进一步研究金刚石单晶的生长机制提供重要的实验依据。

References:

[1] Yang M W, Geng R S. Acoustic Emission Testing [M]. Beijing: China Machine Press, 2005: 2-4. (in Chinese)
杨明纬,耿荣生. 声发射检测 [M]. 北京:机械工业出版社,2005:2-4.

[2] Yang R F, Ma T H. A Study on the Applications of Acoustic Emission Technique [J]. Journal of North University of China (Natural Science Edition), 2006, 27(5): 456-461. (in Chinese)
杨瑞峰,马铁华. 声发射技术研究及应用进展 [J]. 中北大学学报(自然科学版),2006,27(5):456-461.

[3] Shen G T, Dai G, Liu S F. Acoustic Emission Testing Progress in China [J]. Nondestructive Testing, 2003, 25(6): 32-35. (in Chinese)
沈功田,戴　光,刘时风. 中国声发射检测技术进展 [J]. 无损检测,2003,25(6):32-35.

[4] Roberts T M, Talebzadeh M. Acoustic Emission Monitoring of Fatigue Crack Propagation [J]. Journal of Construction Steel Research, 2003, 59(6): 695-712.

[5] Yu Y H, Choi J H, Kweon J H, et al. A Study on the Failure Detection of Composite Materials Using an Acoustic Emission [J]. Composite Structures, 2006, 75: 163-169.

[6] Holroyd, Trevor J. The Application of AE in Condition Monitoring [J]. Non-Destructive Testing and Condition Monitoring, 2005, 47(8): 481-484.

[7] Feng J F, Wu G H, Geng R S, et al. AE Monitoring during Aircraft Flight Loading Conditions Fatigue Test [J]. Nonde Structive Testing, 2008, 30(8): 526-529. (in Chinese)
冯剑飞,邬冠华,耿荣生,等. 某型飞机飞行载荷疲劳试验过程中的声发射监测 [J]. 无损检测,2008,30(8):526-529.

[8] Liu H X, Zhang H. Application and Study Progress of Acoustic Emission Technology in Composite Material [J]. Fiber Composites, 2002, (4): 50-53. (in Chinese)
刘怀喜,张　恒. 声发射技术在复合材料中的应用及研究进展 [J]. 纤维复合材料,2002,(4):50-53.

[9] Mba D, Raj B, Rao K N. Development of Acoustic Emission Technology for Condition Monitoring and Diagnosis of Rotating Machines: Bearings, Pumps, Gearboxes, Engines, and Rotating Structures [J]. The Shock and Vibration Digest, 2006, 38(1): 3-16.

[10] Shen G T, Geng R S, Liu S F. Parameter Analysis of Acoustic Emission Signals [J]. Nonde Structive Testing, 2002, 24(2): 72-77. (in Chinese)
沈功田, 耿荣生, 刘时风. 声发射信号的参数分析方法 [J]. 无损检测, 2002, 24(2): 72-77.

[11] Ji H G, Zhang T S, Zhang Z Y, et al. Analysis on the Acoustic Emission Parameters for Nondestructive Testing [J]. Nonde Structive Testing, , 2001, 23(7): 289-294. (in Chinese)
纪洪广, 张天森, 张志勇, 等. 无损检测中常用声发射参数的分析与评价 [J]. 无损检测, 2001, 23(7): 289-294.

[12] Li H S, Gong J H, Wang M, et al. Synthesizing Diamond with Sheeted Iron-Based Catalyst Accepting Powder Technology [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2007, 36(6): 573-577. (in Chinese)
李和胜, 宫建红, 王 美, 等. 采用片状铁基触媒借鉴粉末工艺合成金刚石 [J]. 人工晶体学报, 2007, 36(6): 573-577.

[13] Ren H L, Ning J G, Wang Y. Acoustic Emission Characterization of Ceramic Fracture [J]. Journal of Materials Engineering, 2009, (2): 54-57. (in Chinese)
任会兰, 宁建国, 王 颖. 陶瓷材料破坏的声发射特性 [J]. 材料工程, 2009, (2): 54-57.

[14] Yang S L, Yang D M, Yin X F. Acoustic Emission Study of the Damage Process of Fiber Reinforced Aluminium Composites [J]. Journal of Materials Engineering, 1998, (6): 46-49. (in Chinese)
杨盛良, 杨德明, 尹新方. 纤维增强铝基复合材料变形损伤过程声发射研究 [J]. 材料工程, 1998, (6): 46-49.

[15] Li H S, Li M S. Study on Synthesizing Diamond from Fe-Ni-C System at High Temperature and High Pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2007, 21(4): 401-408. (in Chinese)
李和胜, 李木森. 高温高压下 Fe-Ni-C 系合成金刚石的研究 [J]. 高压物理学报, 2007, 21(4): 401-408.

[16] Yin L W, Li M S, Gong Z G. A Relation between a Metallic Film Covering on Diamond Formed During Growth and Nanosized Inclusions in HPHT As-Grown Diamond Single Crystals [J]. Materials Science & Processing, 2003: 1031-1065.

[17] Li L, Xu B, Li M S, et al. Progress of the Metal Film Aimed to Explain the Synthetic Diamond Growth Mechanism [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2006, 35(5): 992-997. (in Chinese)
李 丽, 许 斌, 李木森, 等. 人造金刚石单晶生长机理的金属包膜研究进展 [J]. 人工晶体学报, 2006, 35(5): 992-997.

Acoustic Emission Dynamic Characteristics of Growth Process of Diamond Single Crystals under HPHT

LIU Lei[1,2], ZHANG Yuan-Pei[1,2], WANG Feng[2], CHEN Chong[2], LI Mu-Sen[1,2]

(1. *Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution and Processing of Materials (Ministry of Education), Shandong University, Jinan* 250061, *China*;
2. *Shandong Engineering Research Centre for Super-Hard Materials, Zoucheng* 273500, *China*)

Abstract: The growth process of synthetic diamond single crystals under high-pressure and high-temperature (HPHT) was tested with acoustic emission technique. Associated with the fracture morphologies of the synthetic mass, the main acoustic emission dynamic parameters corresponding to growth process of diamond single crystals were analyzed. The results indicate that the energy, count, amplitude and rise time of recorded acoustic emission signals can be objective reflection of the dynamic growth process of diamond single crystals under HPHT. The research provides the important experimental basis for studying the *in-situ* reaction mechanics of synthetic diamond single crystals under HPHT by using acoustic emission testing.

Key words: acoustic emission testing; diamond single crystal; high-pressure and high-temperature; characteristic parameter