

PACS: 61.46.Bc, 61.10.-i, 61.66.Hq

А.Д. Алексеев<sup>2</sup>, Г.М. Зелинская<sup>1</sup>, А.Г. Ильинский<sup>1</sup>, И.Г. Кабан<sup>3</sup>,  
Ю.В. Лепеева<sup>1</sup>, Г.С. Могильный<sup>1</sup>, Е.В. Ульянова<sup>2</sup>, А.П. Шпак<sup>1</sup>

## АТОМНАЯ СТРУКТУРА ПРИРОДНЫХ УГЛЕЙ

<sup>1</sup>Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины  
б. Акад. Вернадского, 36, г. Киев-142, ГСП, 03680, Украина

<sup>2</sup>Институт физики горных процессов НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

<sup>3</sup>Institut für Physik, Technische Universität Chemnitz  
D-09107 Chemnitz, Germany

Статья поступила в редакцию 25 января 2008 года

*Методами рентгеноструктурного анализа исследовано атомное строение углей разных марок. Показано, что все изученные угли аморфны и микронеоднородны по распределению компонентов и типу упаковки атомов. Основной структурной составляющей углей всех марок являются кластеры с упаковкой атомов по типу решетки графита. Судя по положениям максимумов на полных функциях радиального распределения атомов, в кластерах, помимо углерода, содержатся другие компоненты. Вероятнее всего, это атомы водорода, поскольку по величине атомного содержания в углях именно водород занимает второе место. По данным малоуглового рассеяния, размеры кластеров составляют порядка 2–3 нм.*

### 1. Введение

Дифрактограммы от аморфных объектов не имеют ничего общего с аналогичными функциями, полученными от кристаллических объектов, и очень близки к таковым, получаемым от металлических материалов в жидком состоянии. Дифрактограммы по своей сути являются функциями, физический смысл которых – зависимость интенсивности рассеянного образцом рентгеновского излучения от угла рассеяния. Как и в случае расплавов, дифрактограммы аморфных материалов представляют собой непрерывные размытые функции (диффузное рассеяние), на которых наблюдается до пяти максимумов, из них наиболее четко выделен лишь один – первый. И даже для объектов, существенно различающихся по физической природе, о чем можно судить по диаграммам фазовых равновесий, эти функции порой различаются незначительно. Такие особенности экспериментальных функций привели к отсутствию, по сей день, надежной теории структуры и жидких, и аморфных

объектов. По сути, в настоящее время изучение структуры находится на уровне модельных представлений. Следует еще добавить, что отмеченные особенности функций интенсивности способствовали и появлению большого количества различных моделей строения как жидких, так и аморфных объектов. Причем у многих из них отсутствует строгий математический формализм, что не позволяет проводить анализ на количественном уровне.

Знакомство с литературой [1–11], посвященной исследованию структуры углей дифракционными методами, особой пользы не принесло, не удалось получить какой-либо полезной информации. Поэтому для лучшего восприятия нашего подхода к интерпретации экспериментальных данных, на наш взгляд, будет полезно сначала кратко остановиться на основных положениях теории рассеяния рентгеновских лучей неупорядоченными объектами, на методике съемки дифрактограмм, методах интерпретации полученных данных и выяснить, что можно использовать при изучении структуры углей из накопленного нами опыта исследования структуры металлических материалов в жидком и аморфном состояниях.

## 2. Основные уравнения теории рассеяния рентгеновских лучей расплавами и аморфными материалами

Как уже отмечалось, аморфные материалы по физической природе являются, по мнению большинства исследователей, замороженной жидкостью. В начале прошлого столетия Дебаем была разработана теория рассеяния рентгеновского излучения однокомпонентными расплавами, которая впоследствии была доработана и распространена на многокомпонентные расплавы. В настоящее время эта же теория успешно используется и при изучении структуры аморфных материалов.

Интенсивность когерентно рассеянного излучения в случае скопления атомов одного сорта, приведенная к электронным единицам, может быть записана в виде [12–16]:

$$I(s) = \left\langle \sum_i \sum_j f^2 \exp(is(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \right\rangle, \quad (1)$$

где  $f^2$  – атомный фактор;  $\mathbf{s}$  – вектор дифракции, скалярная величина которого  $|\mathbf{s}| = 4\pi \sin\theta/\lambda$  ( $2\theta$  – угол рассеяния);  $(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$  – векторное расстояние между  $i$ - и  $j$ -атомами.

Для вычисления интенсивности необходимо знать совокупность межатомных расстояний в объекте, которая может быть описана статистическим интегралом. В случае жидкостей или аморфных материалов рассчитать статистический интеграл не представляется возможным. Поэтому, ввиду того, что статистика положений атомов имеет в среднем сферическую симметрию, вводятся сферически-симметричные функции атомной плотности  $\rho(r)$  или вероятности  $g(r) = \rho(r)/\rho_0$ , зависящие только от длины вектора  $r_{ij}$ . Сумма

(1) заменяется непрерывным распределением, проводится усреднение по углам, в результате распределение интенсивности в зависимости от угла рассеяния принимает вид

$$I_k^{e.u}(s) = Nf^2 + Nf^2 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin(sr)}{sr} dr, \quad (2)$$

где  $\rho(r)$  – функция атомной плотности, которая определяет, какое количество атомов находится в единице объема на расстоянии  $r$  от начального атома;  $\rho_0$  – средняя атомная плотность объекта.

Вводим функцию  $i(s) = I(s)/Nf^2$ , называемую структурным фактором или интерференционной функцией.  $Nf^2$  является суммарным рассеянием от изолированных атомов (независимое «газовое рассеяние»), которое в расчетах легко учитывается. Применяя фурье-преобразование, получаем полную корреляционную функцию, характеризующую радиальное распределение атомов:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} [i(s) - 1] s \sin(sr) ds. \quad (3)$$

По полной функции радиального распределения атомов определяем среднее координационное число  $N$  (равное площади первого максимума), а также радиус корреляции. По структурному фактору, используя фурье-преобразование, можно также рассчитать и относительную функцию радиального распределения атомов  $g(r)$ :

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^{\infty} [i(s) - 1] s \sin(sr) ds. \quad (4)$$

Следует подчеркнуть, что информация о геометрии распределения рассеивающих центров в жидкости, содержащаяся в функциях  $g(r)$ , не является исчерпывающей, поскольку эта функция не позволяет определять вероятности взаимного расположения трех, четырех и большего числа частиц.

В случае сплавов конечные уравнения теории рассеяния рентгеновского излучения существенно усложняются, так как возникает необходимость учитывать различие в рассеивающей способности атомов разного сорта.

Для решения этой задачи Уорреном [17] были введены средняя по рассеивающему объему функция рассеяния одним электроном и эффективное количество электронов в каждом атоме. Эти допущения позволили выполнить фурье-преобразование и рассчитать функции радиального распределения электронов, по которым в дальнейшем на основе модельных предположений получить функции атомного распределения.

В 1955 г. А.С. Лашко [18] предложил более прямой способ расчета функции атомного распределения для многокомпонентных систем. В его методе функция радиального распределения атомов является линейной комбинацией частных функций атомной плотности  $\rho_{ij}(r)$  (в дальнейшем названных

парциальными). Функция  $\rho_{ij}(r)$  пропорциональна вероятности нахождения атома сорта  $i$  на расстоянии  $r$  от атома сорта  $j$ .

Основным уравнением для интенсивности рассеянного рентгеновского излучения многокомпонентными объектами является следующее:

$$I(s) = \left\langle \sum_i \sum_j f_i f_j \exp(is(r_i - r_j)) \right\rangle, \quad (5)$$

где суммирование распространяется на все атомы рассеивающего объема,  $f_i$  и  $f_j$  – атомные факторы компонентов.

В случае двухкомпонентного объекта правая часть уравнения (5) запишется в виде трех сумм:

$$I(s) = \left\langle f_1^2 \sum_n \sum_k \exp(is(r_n - r_k)) \right\rangle + \left\langle f_2^2 \sum_n \sum_k \exp(is(r_n - r_k)) \right\rangle + \left\langle f_1 f_2 \sum_n \sum_k \exp(is(r_n - r_k)) \right\rangle. \quad (6)$$

Усреднение этих сумм производится аналогично однокомпонентным объектам. После соответствующих преобразований уравнение (6) запишется в виде

$$I_k^{e.u}(s) = \langle F^2 \rangle + \langle F^2 \rangle \int_0^\infty 4\pi r^2 \left[ \sum_i \sum_j n_i K_i K_j \rho_{ij}(r) - \left( \sum_{i=1} n_i K_i \right)^2 \rho_0 \right] \frac{\sin(sr)}{sr} dr, \quad (7)$$

где  $\langle F^2 \rangle = \sum_{i=1} n_i f_i^2$ ,  $K_i^2 = \left\langle \frac{f_i^2}{F^2} \right\rangle$  – не зависящие от угла рассеяния коэффициенты;  $f_i^2$ ,  $n_i$  – атомный фактор и концентрация атомов  $i$ -го компонента.

Используя фурье-преобразование, из уравнения (7) получаем полную функцию радиального распределения атомов

$$4\pi r^2 \sum_i \sum_j n_i K_i K_j \rho_{ij}(r) = \left( \sum_i n_i K_i \right)^2 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty [i(s) - 1] s \sin(sr) ds. \quad (8)$$

Из уравнений (7) и (8) следует, что в бинарных объектах, помимо пространственного распределения атомов (топологический ближний порядок), существенно также и взаимное расположение в пространстве разнородных атомов (композиционный ближний порядок). Информацию о последнем и дают парциальные функции атомной плотности  $\rho_{ij}(r)$ .

### 3. Методические условия съемки дифрактограмм от металлических материалов в жидком и аморфном состояниях

Рентгеноструктурное исследование строения материалов в жидком и аморфном состояниях включает три этапа:

1) экспериментальное измерение угловой зависимости интенсивности рассеянного образцом рентгеновского излучения – дифракционной функции;

2) математическую обработку экспериментальных данных, вычисление структурного фактора и функций радиального распределения атомов;

3) интерпретацию полученных результатов.

Из предыдущего подраздела следует, что для получения количественной информации о строении аморфных материалов необходима высокая точность: съемки дифрактограмм, расчета структурного фактора и функции радиального распределения, а также определения основных структурных характеристик.

Можно выделить два вида погрешностей полученных функций: непосредственно экспериментальные и погрешности математической обработки. Экспериментальные погрешности обусловлены целым рядом факторов. К их числу относятся: совершенство монохроматизации рентгеновского излучения; методы юстировки образца; создание и сохранение в течение длительного времени определенных условий эксперимента (стабильность работы рентгеновской и электронной аппаратуры, температурные условия, сохранение центрировки образца на время проведения эксперимента и др.); способы регистрации рентгеновского излучения; геометрия съемки дифрактограмм; форма открытой поверхности образца и др. Погрешности, вносимые на стадии проведения эксперимента, достаточно хорошо изучены и подробно описаны в работе [19].

Точно оценить погрешность определения тех или иных параметров не представляется возможным вследствие того, что теоретическая погрешность записывается сверткой большого количества различных функций. В этой связи для определения погрешностей экспериментальных дифрактограмм, их первичной обработки, расчета основных структурных параметров и др. на протяжении длительного времени (обычно одного года) на некоторых объектах нами проводятся повторные съемки дифрактограмм. Обычно за это время заменяются рентгеновские трубки, заново юстируется дифрактометр и др. Мы понимаем, что таким образом можно определить лишь случайные погрешности, а систематические оценить невозможно.

Существуют и более простые оценочные критерии полученных результатов. К таковым можно отнести: ход структурных факторов (насколько четко они осциллируют около единицы); величину и форму ложных осцилляций (в области малых расстояний) на полных функциях радиального распределения и др. На рис. 1 приведены два структурных фактора, рассчитанные по дифрактограммам, снятым от образцов антрацита: массивного (кривая 1) и тонкого (кривая 2) в геометрии «омывания». В случае (2) структурный фактор четко осциллирует около единицы, для случая (1) ничего подобного не наблюдается.

Следует добавить, что лучше сравнивать функции интенсивности, приведенные к электронным единицам, в противном случае выводы могут быть не всегда верными. Так, на рис. 2 представлены две экспериментальные дифрактограммы, съемка которых проводилась в разные месяцы года. Если интенсивности, выраженные в импульсах (рис. 2,а), существенно различаются, то выраженные в электронных единицах (рис. 2,б) полностью совпадают.

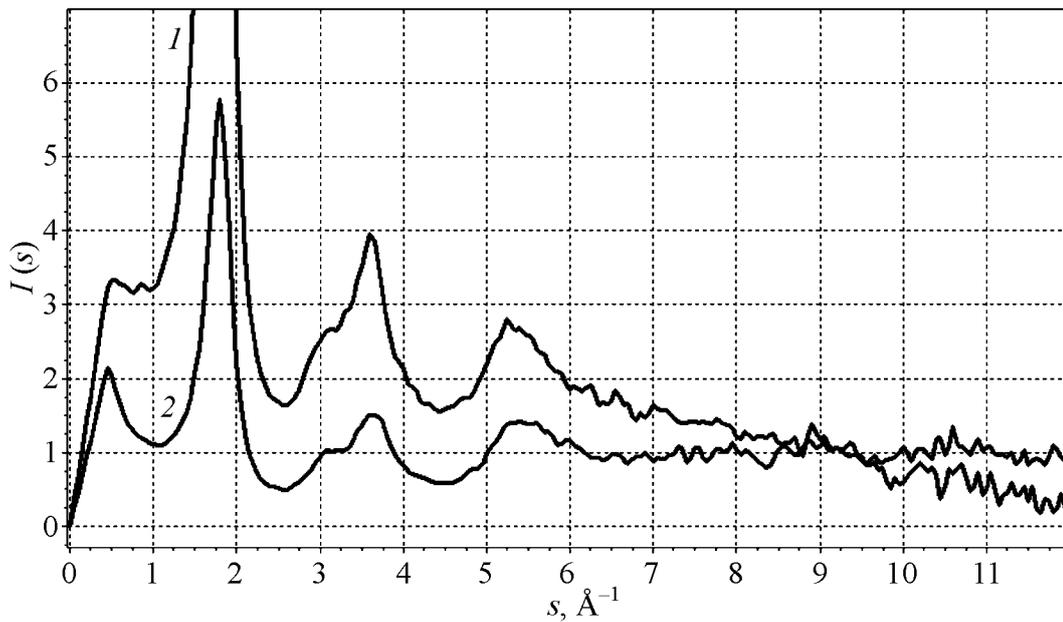


Рис. 1. Структурные факторы угля марки А, полученные при съемке дифрактограмм на массивном (1) и тонком (2) образцах

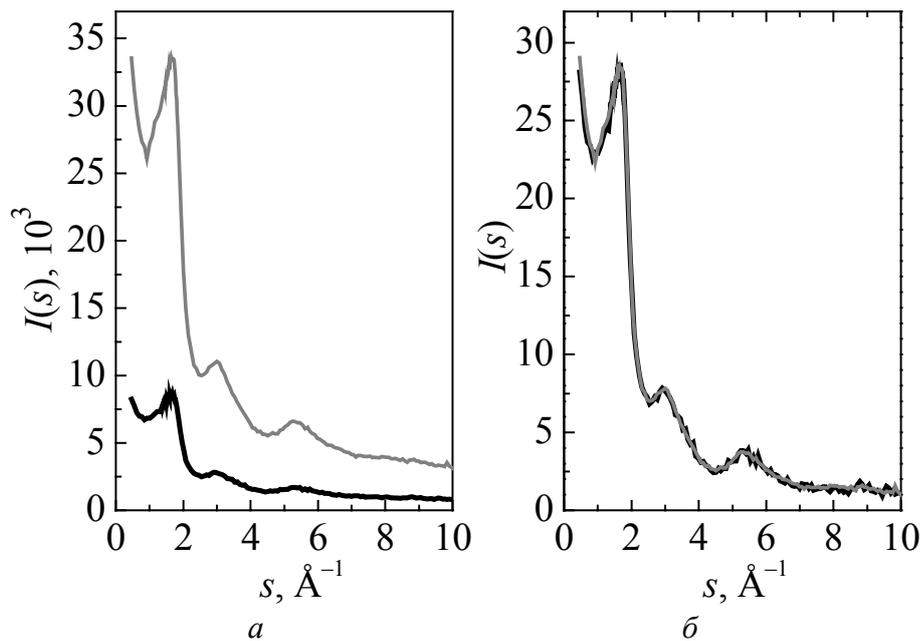


Рис. 2. Функции интенсивности угля марки Д: *a* – интенсивность выражена в импульсах, *б* – в электронных единицах. Съемка дифрактограмм проводилась в разные месяцы года

Уравнения (1)–(8) позволяют сделать важные выводы:

- экспериментальные дифрактограммы должны сниматься в случае жидких и аморфных объектов только в монохроматическом излучении;
- уравнения (2)–(8) интегральные, и интегрирование необходимо проводить при расчете всех функций атомного распределения согласно теории в интервале

вектора дифракции от 0 до  $\infty$ . Провести эксперимент в таком диапазоне невозможно – экспериментально доступный диапазон ограничивается габаритами кожуха рентгеновской трубки и детектора, а также длиной волны рентгеновского излучения. Первое – очевидно, а зависимость величины вектора дифракции от длины волны рентгеновского излучения следует из уравнения  $s = 4\pi\sin\theta/\lambda$ . Действительно,  $s$  будет максимальным при  $\sin\theta = 1$ , т.е.  $s = 4\pi/\lambda$ . Если использовать медное излучение, то максимальное значение  $s$  будет меньше  $8 \text{ \AA}^{-1}$ . Замена бесконечного предела интегрирования на конечное значение приводит к ошибкам в расчетах. Эта ошибка, получившая название «эффекта обрыва», будет тем больше, чем короче вектор дифракции, т.е. чем уже диапазон, в котором снята дифрактограмма (функция интенсивности). Если ставится задача корректного расчета функций распределения атомов, то использование медного излучения нежелательно, более приемлемым может быть излучение  $K_{\alpha}$ -молибдена.

Мы предлагаем при интерпретации данных дифракционного эксперимента использовать еще одну функцию, которая записывается следующим образом:

$$f(r) = \int_0^r 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] dr . \quad (9)$$

Аргументом этой функции является верхний предел интегрирования. В работе [13] описан физический смысл данной функции и показано, что с ее помощью все пространство вокруг атома, расположенного в начале координат, можно разбить на сферические слои, средняя атомная плотность в которых будет такая же, как и в целом в объекте. Это обстоятельство позволяет выделить не одну координационную сферу, а с единых физически обоснованных позиций все координационные сферы в пределах радиуса корреляции.

Уравнение Вульфа–Брегга относится к упрощенной теории рассеяния рентгеновского излучения кристаллическими объектами. Оно получено на основании геометрических соображений и позволяет быстро определять только положения дифракционных максимумов. В случаях жидких и аморфных материалов это уравнение не работает. К тому же символом  $d$  обозначают межплоскостное расстояние, которое не всегда совпадает с расстояниями между какими-либо атомами.

Авторы некоторых работ второму максимуму на дифрактограммах от аморфных углей приписывают индексы Мюллера (10). Это не согласуется с теорией Лауэ, согласно которой невозможно получить отражение, свойственное двумерному объекту, от трехмерного. По общепринятому мнению, в аморфных материалах отсутствует дальний порядок, что также не согласуется с такой трактовкой размытых диффузных максимумов, особенно если при этом не приводятся веские аргументы, подтверждающие обратное.

И, наконец, большая часть исследователей принимают повышенное рассеяние в области малых углов за фон и вместо проверки причин его появления удаляют его. Хотя это рассеяние действительно нужно отделить от рассеяния на независимом кластере, но делается это, на наш взгляд, не совсем корректно.

#### 4. Объекты исследования и методика эксперимента

В статье приведены результаты исследования атомной структуры углей марок: Д (длиннопламенный), Г (газовый), Ж (жирный), К (кокосовый), ОС (отощенный спекающийся), Т (тощий) и А (антрацит) (таблица). Угли марки Т исследовались как выбросоопасные, так и невыбросоопасные. Образцы углей брали из разных лав и горизонтов 18 шахт Донецкого угольного бассейна («Коммунист», «Грудовская», «13-Бис», «Ясиновская», «Чайкино» и др.). Съемку дифрактограмм от углей марок Д, К, ОС проводили как от исходных, так и отожженных при температуре 100°C в течение одного часа.

Таблица

Результаты химического анализа угольных образцов

Марка угля	$V^T$	С	Н	W	Зольность
	%				
Д	42.9	81.9	5.6	11.5	2.87
Г	35.6	85.0	5.5	7.4	1.35
Ж	34.1	86.1	5.4	1.0	1.9
К	23.7	89.1	5.15	1.0	3.9
ОС	21.4	90.0	4.94	1.1	2.79
Т	11.2	91.8	4.55	1.7	3.5
А	7.0	95.4	2.2	4.0	1.0

Примечание:  $V^T$  – количество летучих на 1 g угольного вещества.

Ранее уже отмечалось, что съемку дифрактограмм необходимо проводить как можно в более широком интервале вектора дифракции, и пояснялось, чем эта необходимость обусловлена. Также отмечалось, что это возможно лишь при использовании рентгеновского излучения с более малой длиной волны, и оптимальным является излучение  $K_{\alpha}$  Mo. Как мы и ожидали, оказалось, что такое излучение слабо поглощается углями и съемка рентгенограмм со свободных поверхностей при использовании геометрии съемки  $\theta-2\theta$  невозможна, поскольку при этом очень сильно изменялся рассеивающийся объем при изменении угла рассеяния, учесть который корректно было невозможно.

В этой связи нами предложено съемку дифрактограмм проводить от тонких образцов (в виде цилиндрических стержней), размещенных вдоль главной оси дифрактометра (оси образца и гониометра совмещены), в «омывающем» рентгеновском пучке (аналогичная геометрия использовалась в камере Дебая). Действительно, лишь в таком случае на всех углах рассеяния рассеивающий объем сохраняется постоянным. Сначала мы опробовали эту методику на углях нескольких марок, во всех случаях получили положительный результат. Затем таким же методом были сняты дифрактограммы всех объектов, перечисленных выше. Правильный структурный фактор (кривая 2) получается при съемке дифрактограммы от тонкого цилиндрического образца по описанной методике, а ошибочный структурный фактор (кривая 1) – от массивного плоского образца (см. рис. 1).

### 5. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Съемка дифрактограмм от углей всех марок, из которых удалось изготовить образцы описанной в предыдущем разделе формы, проведена в двух излучениях –  $Mo K_{\alpha}$  и  $Co K_{\alpha}$ . В  $Mo K_{\alpha}$ -излучении дифрактограммы снимали в диапазоне углов рассеяния  $2\theta$  от 3 до  $90^{\circ}$ , а в  $Co K_{\alpha}$  – от 2 до  $40^{\circ}$ . По дифрактограммам, снятым в молибденовом излучении, рассчитывали структурные факторы и все функции распределения атомов, определяли основные структурные характеристики, которые впоследствии использовали при моделировании структуры углей. Исследования в кобальтовом излучении проводили для выяснения физической природы рассеяния в области малых углов. Эксперимент на углях некоторых марок повторяли с интервалом в 1 месяц. Никаких изменений не обнаружили (см. рис. 2,б).

На рис. 3 приведены дифрактограммы некоторых углей, из которых следует, что эти функции для углей разных марок довольно существенно различаются. Когда мы рассчитали и построили графики полных функций распределения атомов (рис. 4), оказалось, что различия этих функций не столь значительны, как в случае функций интенсивности. (Позже покажем, чем объясняется эта аномалия).

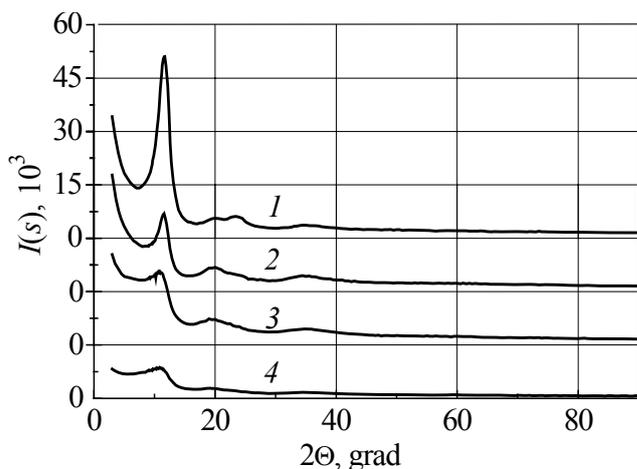


Рис. 3. Дифрактограммы углей марок А (кривая 1), Т (2), Ж (3), Д (4)

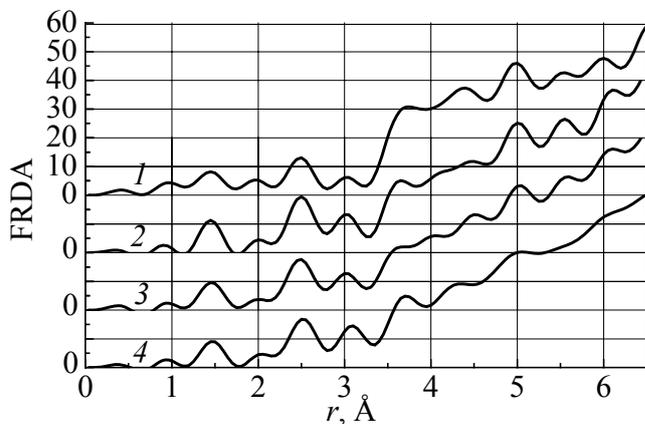
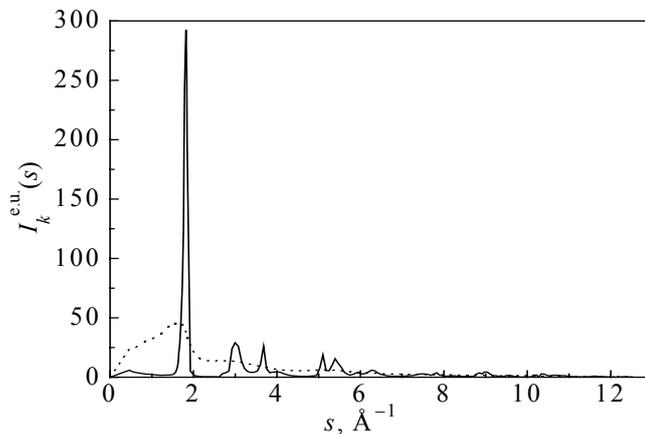


Рис. 4. Полные функции радиального распределения атомов углей марок А (кривая 1), Т (2), Ж (3), Д (4)

Учитывая, что основным элементом всех марок углей является углерод, мы исследовали и спектрально чистый графит. Один из углей марки Ж закристаллизовался при комнатной температуре. Так, первая съемка дифрактограммы этого угля была проведена 21.07.2004 г., а вторая – 25.10.2004 г. Если при первой съемке мы имели размытую функцию интенсивности, характерную аморфной фазе (пунктирная линия на рис. 5), то при второй – свойственную кристаллическим объектам (сплошная линия). Чем обусловлена кристаллизация угля этой марки, пока не совсем понятно, повторить этот результат на других углях марки Ж нам не удалось. Если сравнить рентгенограммы закристаллизовавшегося угля и графита, можно отметить, что на обеих дифрактограммах наблюдается однотипный набор дифракционных максимумов, очень близка их интенсивность (отклонения в пределах ошибки эксперимента), но несколько смещены их положения. Дифракционные максимумы в случае угля несколько смещены в сторону меньших значений вектора дифракции, что связано с увеличением параметров элементарной ячейки.

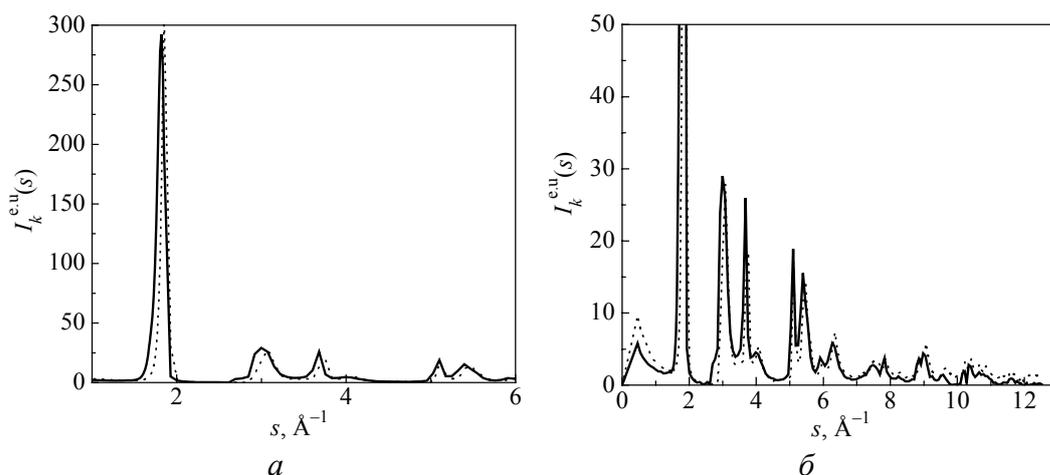


**Рис. 5.** Дифрактограммы угля марки Ж, снятые в разное время года: — – 21.07.2004, ... – 25.10.2004

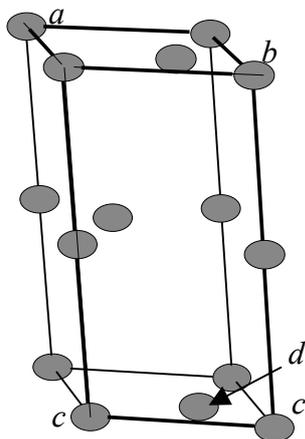
Исследуя структуру и особенности кристаллизации аморфных сплавов состава металл–металлоид, мы получили убедительные факты, свидетельствующие о том, что в аморфных лентах содержатся кластеры, компонентный состав и упаковка атомов в которых такая же, как и в кристаллических фазах, появляющихся на первом этапе кристаллизации [20]. Это позволило нам предположить, что и в аморфных углях основной структурной составляющей являются кластеры с упаковкой атомов по типу решетки графита. Приведем некоторые экспериментальные факты, которые однозначно доказывают справедливость такого предположения.

Во-первых, на рис. 6 приведены дифрактограммы закристаллизовавшегося угля марки Ж (а) и спектрально чистого графита (б). Как видно из рисунка, на дифрактограммах угля содержатся такие же дифракционные рефлексы, как и на чистом графите.

Во-вторых, анализ элементарной ячейки графита и функции атомного распределения аморфных углей и кристаллического графита также подтверждают правильность нашего предположения. Действительно, решетка графита



**Рис. 6.** Дифрактограмма закристаллизованного угля марки Ж (сплошная кривая) и спектрально чистого графита (пунктирная): *a* – растянута ось абсцисс, *б* – ось ординат



**Рис. 7.** Элементарная ячейка решетки графита

гексагональная, основанием элементарной ячейки является ромб, т.е. параметры  $a = b = 0.246 \text{ nm}$ , параметр  $c = 0.671 \text{ nm}$ . Кратчайшее межатомное расстояние (между атомом, расположенным внутри основания, и тремя атомами ромба) равно  $0.142 \text{ nm}$  (на рис. 7 атомы *c* и *d*). Радиус второй координационной сферы равен параметрам решетки  $a$  и  $b$  ( $0.246 \text{ nm}$ ), т.е. в  $\sim 1.5$  раза больше кратчайшего расстояния. Очевидно, это и привело к тому, что на полной функции радиального распределения атомов первый координационный максимум оказался полностью изолированным (см. рис. 4), что само по себе уже свидетельствует в пользу кластерного строения углей.

На рис. 8 приведены полные функции распределения атомов чистого графита (кристаллический) и аморфного угля марки Т. На обоих графиках первые две координационные сферы практически полностью совпадают. Это также доказывает, что основной структурной составляющей аморфных углей являются кластеры с упаковкой атомов по типу решетки графита.

Этот вывод подтверждают и данные рис. 9, на котором приведена полная функция радиального распределения угля марки Т. Вертикальными отрезками показаны координационные сферы кристаллического спектрально чистого графита (гексагональная решетка с параметрами:  $a = b = 0.2464 \text{ nm}$  и  $c = 0.6.711 \text{ nm}$ ). Несмотря на то, что координационные сферы графита не совсем точно совпадают с максимумами функции распределения, они довольно полно описывают все максимумы. А наблюдаемое различие параметров решетки графита и угля можно объяснить тем, что в кластерах помимо атомов углерода содержатся атомы и других элементов, скорее всего – водорода,

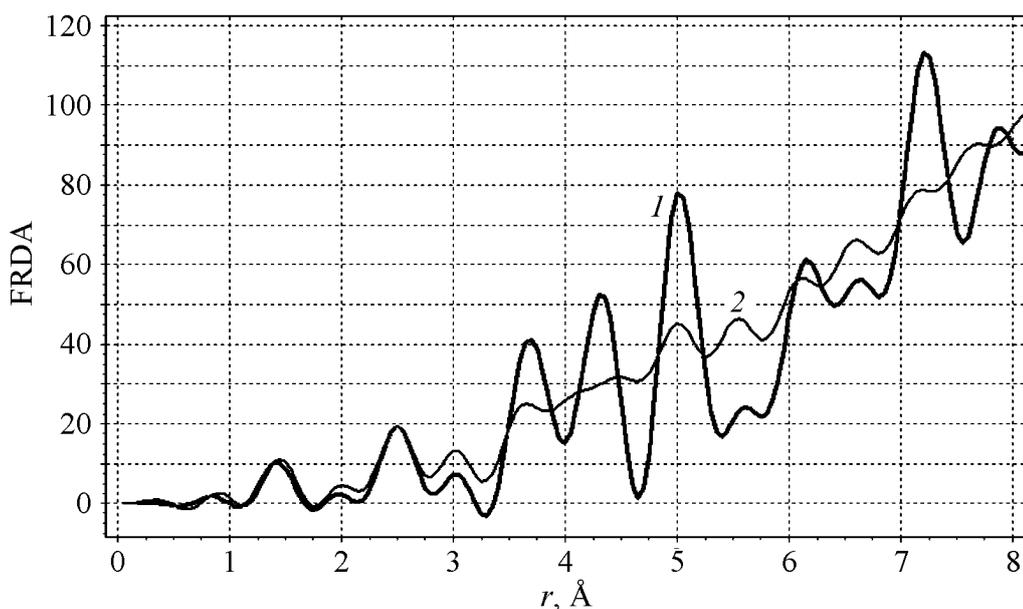


Рис. 8. Полные функции радиального распределения атомов чистого графита (1) и угля марки Т (2)

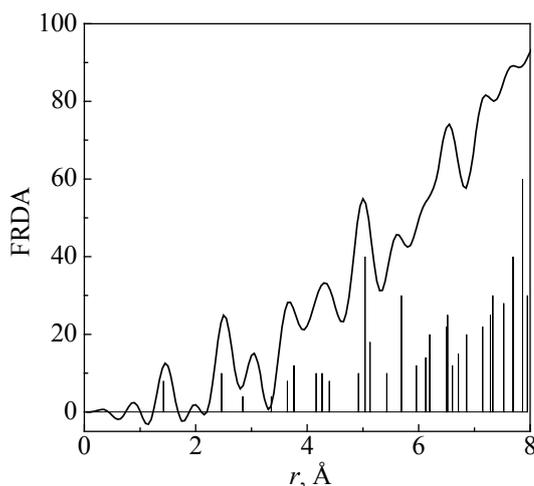


Рис. 9. Полная функция радиального распределения атомов угля марки Т. Вертикальными отрезками показаны координационные сферы графита

поскольку по величине атомной концентрации именно этот компонент в углях всех марок занимает второе место после углерода. Атомная концентрация остальных компонентов, входящих в состав углей, очень мала, чтобы приводить к таким заметным изменениям параметров. Возможно также, что во всех углях, помимо кластеров с упаковкой атомов по типу твердого раствора, содержатся еще и небольшие доли кластеров с иной упаковкой атомов.

Уже отмечалось, что на дифрактограммах всех без исключения углей в диапазоне углов рассеяния от  $3$  до  $7^\circ$  даже при съемке в молибдено-

вом излучении наблюдается существенное рассеяние, интенсивность которого возрастает с уменьшением угла рассеяния. Упомянулось также бытующее в литературе мнение, что это фон, с чем мы совершенно не согласны. Для выяснения природы данного рассеяния нами были проведены более детальные съемки вблизи первичного пучка в  $K_\alpha$ -излучении как Мо, так и Со.

Поскольку дифрактограммы снимали на обычных рентгеновских дифрактометрах общего назначения (ДРОН-3), для исключения рассеяния воздухом и влияния «хвостов» первичного пучка предварительно во всем диапазоне

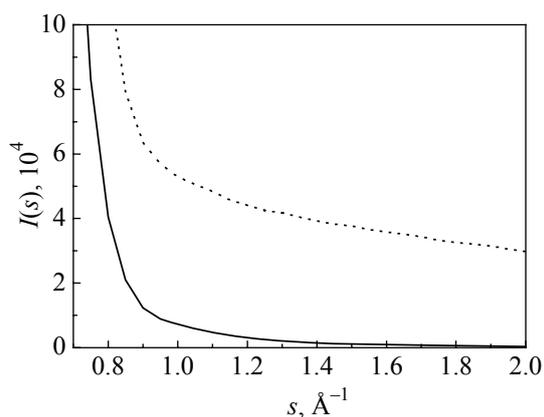


Рис. 10. Фрагмент дифрактограмм вблизи первичного пучка

вектора дифракции измеряли интенсивность рассеяния без образца (рис. 10, сплошная кривая), а затем на образце (пунктирная кривая) и из величины второй вычитали величину первой. На время съемки рассеяния воздухом на пути первичного пучка устанавливали свинцовую ловушку специальной формы, которая полностью поглощала первичный пучок, но не влияла на интенсивность рассеяния. Рис. 10 свидетельствует, что и после вычитания рассеяния воздухом интенсивность в области малых углов остается очень высокой. Более того, на дифрактограммах почти всех марок углей, снятых в  $Co K_{\alpha}$ -излучении, вблизи первичного пучка наблюдается четкий максимум (рис. 11).

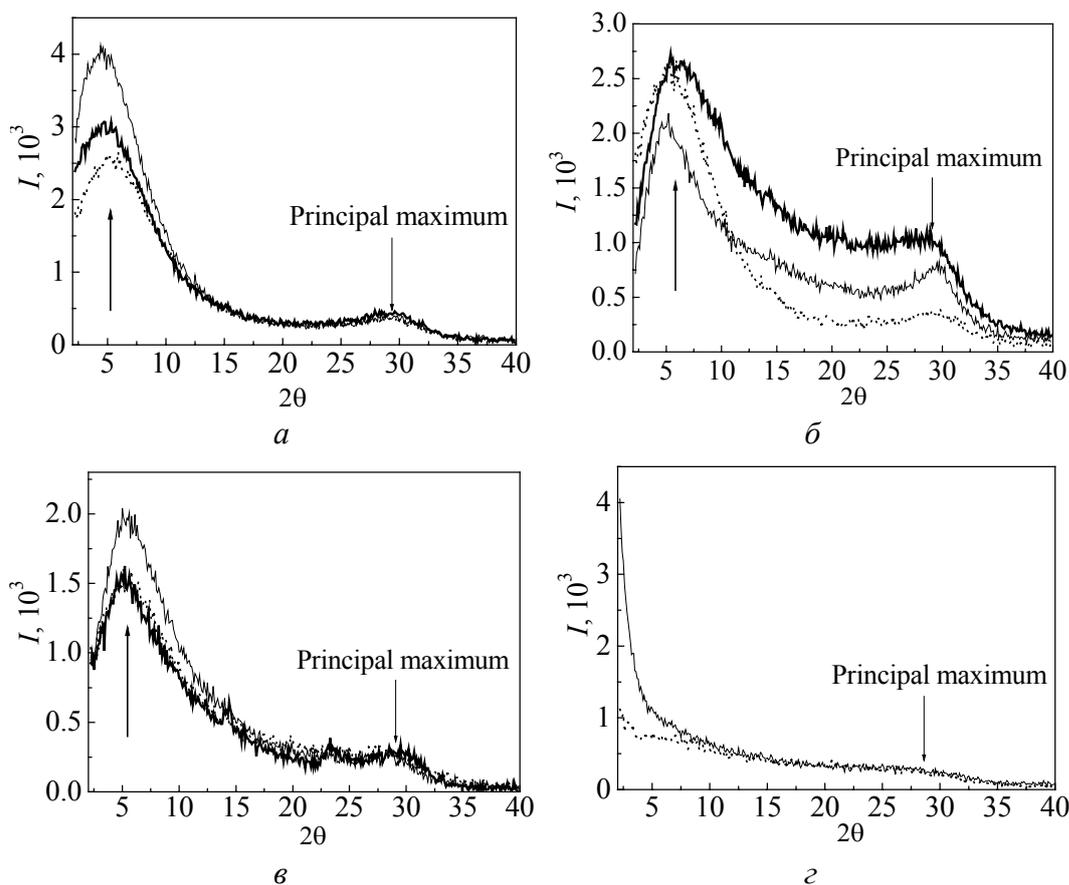


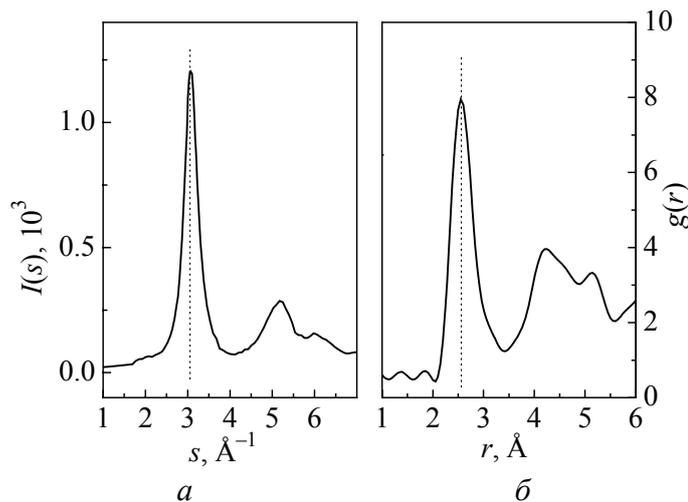
Рис. 11. Фрагменты дифрактограмм, снятые в  $K_{\alpha}$ -излучении кобальта,  $\lambda = 1.79 \text{ \AA}$ : а: — — уголь марки А,  $d = 25.7 \text{ \AA}$ , ... — 23.0, — — 27.4; б: — — уголь марки Ж,  $d = 19.7 \text{ \AA}$ , — — уголь ОС,  $d = 24.5 \text{ \AA}$ , ... — А,  $d = 23.0 \text{ \AA}$ ; в: — — уголь марки К,  $d = 22.9 \text{ \AA}$ , — — ОС,  $d = 22.3 \text{ \AA}$ , ... — Т,  $d = 23.8 \text{ \AA}$ ; г: —, ... — уголь марки Д (образцы с разных шахт)

На рис. 11 символом  $d$  обозначен размер кластеров, который определялся по уравнению, предложенному А.Ф. Скрышевским [21]:

$$R_1 = \frac{7.73}{S_1}. \quad (10)$$

Следует отметить, что сам А.Ф. Скрышевский использовал это уравнение для определения наиболее вероятного межатомного расстояния  $r_1$  металлических объектов (положение первого максимума на функциях радиального распределения атомов). В некоторых случаях это простое уравнение позволяло по положению первого максимума дифрактограмм определять наиболее вероятное расстояние с достаточно высокой точностью.

Пример удачного применения уравнения (10) приведен на рис. 12. На рис. 12,*а* показан фрагмент структурного фактора, приведено положение первого максимума  $S_1$  и рассчитан размер атомов (усредненный) по методу А.Ф. Скрышевского. На рис. 12,*б* показан фрагмент относительной функции распределения атомов и положение первого максимума  $r_1$ . Расчетное значение  $r_1$  по методу А.Ф. Скрышевского оказалось меньше экспериментального значения всего на 0.003 nm.

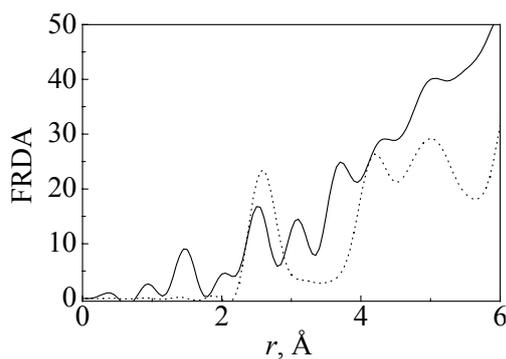


**Рис. 12.** Функция интенсивности (*а*) и относительная функция распределения (*б*) аморфного сплава  $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ : *а* –  $s_1 = 3.07 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $7.73/3.07 = 2.52 \text{ \AA}$ , *б* –  $r_1 = 2.55 \text{ \AA}$

Можно ли уравнение (10) использовать в нашем случае и какова при этом будет погрешность определения параметра  $d$ , – пока однозначно ответить не представляется возможным. Очевидно, это можно будет оценить лишь после того, как удастся корректно убрать рассеяние, присутствующее на дифрактограммах углей всех марок в области малых значений вектора дифракции.

Такое рассеяние рентгеновского излучения не может являться фоном, как отмечается в большом количестве публикаций. По нашему мнению, оно обусловлено кластерной природой углей. Кластеры можно трактовать как большие молекулы, и тогда становится понятной причина полной изоляции первого максимума функций радиального распределения атомов.

На функциях радиального распределения атомов (см. рис. 4, 8, 9) в области малых расстояний (до первого обособленного максимума) наблюдаются достаточно большие осцилляции, которые, как уже упоминалось, обусловлены



**Рис. 13.** Фрагменты полных функций радиального распределения атомов: — — уголь марки Ж, ... —  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$

«эффектом обрыва». В случае металлических аморфных материалов ложных осцилляций гораздо меньше (рис. 13).

На самом деле на величину этих осцилляций и их форму оказывает влияние не только «эффект обрыва» (замена бесконечного верхнего предела интегрирования на конечный), но и другие ошибки экспериментальных функций интенсивности. Мы уже останавливались на факторах, влияющих на погрешность экспериментальных функций интенсивности. Результа-

ты исследования углей показали, что существует еще один источник ошибок как на экспериментальных функциях интенсивности, так и на рассчитанных по ним функциях атомного распределения. Этим источником, на наш взгляд, является малоугловое рассеяние (МУР).

В отличие от металлических объектов, в углях МУР распространяется на довольно значительную область вектора дифракции, чем и объясняются особенности дифрактограмм и полных функций радиального распределения атомов. Действительно, полная дифракционная картина состоит из рассеяния на независимом кластере (можно назвать кластерным фактором) с упаковкой атомов по типу кристаллической решетки графита и на совокупности кластеров (МУР). Область вектора дифракции, на которую распространяется кластерный фактор, равна радиусу кластера, а область распространения МУР гораздо меньше. В этой области вектора дифракции интенсивность рассеянного образцом излучения равна аддитивной сумме кластерного фактора и МУР. Это приводит к искажению в данной области вектора дифракции как кластерного фактора, так и МУР. В области вектора дифракции, где уже отсутствует МУР, кластерный фактор не искажается, что можно заметить при внимательном рассмотрении структурных факторов углей марок Ж и А (рис. 14). Оба структурных фактора состоят из двух участков. Одна часть структурных факторов (ближняя к началу координат) осциллирует около горизонтальной линии, тогда как вторая — около наклонной. Приблизительно оба участка разделены на рисунках пунктирными линиями. Об этом же свидетельствуют и данные, приведенные на рис. 15.

Функции интенсивности должны осциллировать около атомного фактора. Это наблюдается для металлического материала, а для угля — нет. В первом случае на дифрактограммах отсутствует малоугловое рассеяние, и поэтому функция интенсивности не искажена, а во втором — из-за наличия МУР функция интенсивности сильно искажена, и значительная ее часть не удовлетворяет отмеченному условию. Это приводит к большим ошибкам и на функциях радиального распределения атомов.

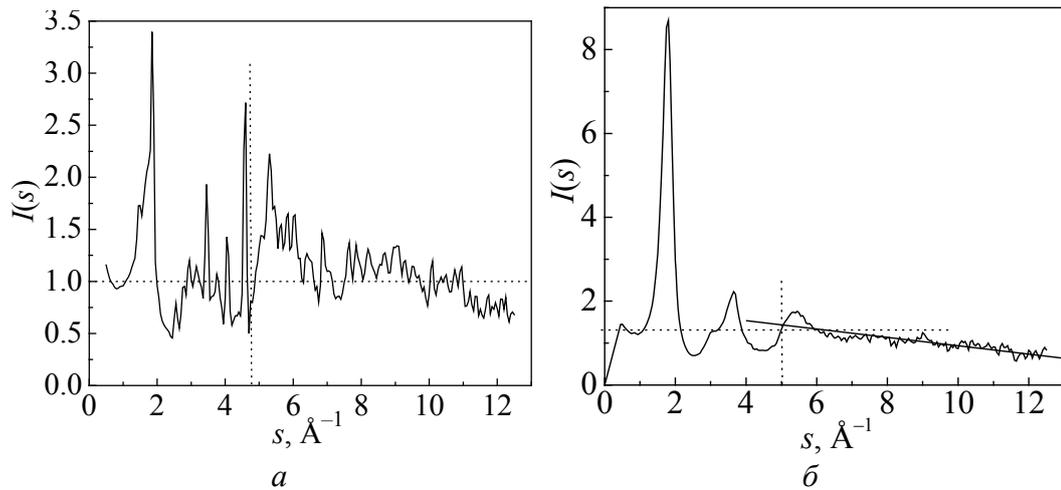


Рис. 14. Структурные факторы углей марок Ж (а) и А (б)

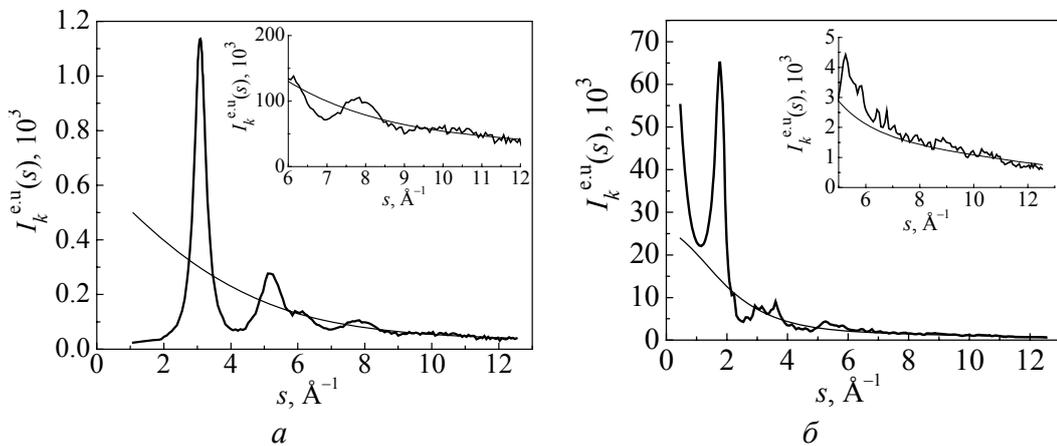


Рис. 15. Функции интенсивности аморфного сплава  $Fe_{80}Si_6B_{14}$  (а) и угля марки А шахты 2-2 Бис (пласт h<sub>8</sub>, глубина 493 м) (б)

Ввиду сказанного, для получения более надежных функций интенсивности и радиального распределения атомов необходимо найти способ выделения МУР из общей функции интенсивности. Как уже отмечалось, кластеры можно рассматривать как молекулы с большим числом атомов. Поэтому для решения задачи вычитания МУР можно использовать теорию Джеймса о рассеянии когерентного излучения на скоплениях многоатомных молекул.

К сожалению, все наши попытки решить данную задачу пока закончились неудачно. Связано это с тем, что функцию интенсивности рассеяния независимым кластером мы получаем в одном излучении, а полностью малоугловое рассеяние – в другом. Первую функцию мы легко можем привести к электронным единицам, а вторую – нет. Это обстоятельство пока не позволяет осуществить экспериментальную проверку правильности выделения МУР. Работы в этом направлении будут продолжены.

### Выводы

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

- основной структурной составляющей углей всех марок являются кластеры с упаковкой атомов по типу решетки графита;
- на дифрактограммах, полученных от углей всех марок, присутствует мощное малоугловое рассеяние рентгеновского излучения, которое распространяется на значительный диапазон вектора дифракции;
- на МУР большинства углей наблюдается четкий максимум, который не только подтверждает достоверность первого вывода, но и свидетельствует, что в углях имеется преимущественный размер кластеров.

Работа выполнена в рамках проекта УНТЦ № 4202.

1. *А.Ф. Луковников, Ю.М. Королев, Г.С. Головин и др.*, Химия твердого топлива № 5, 3 (1996).
2. *Г.Б. Скрипченко*, Химия твердого топлива № 6, 18 (1984).
3. *В.Е. Warren*, Phys. Rev. **59**, 693 (1941).
4. *R.E. Franklin*, Acta Cryst. **3**, 107 (1950).
5. *В.И. Касаточкин, Н.К. Ларина*, Строение и свойства природных углей, Недра, Москва (1975).
6. *В.И. Саранчук, А.Т. Айруни, К.Е. Ковалев*, Надмолекулярная организация, структура и свойства угля, Наукова думка, Киев (1988).
7. *Л.К. Лазаров, Г.К. Ангелова*, Структура и реакции углей, Изд-во Болгарской АН, София (1990).
8. *J.B. Nelson*, Fuel **381**, № 32, 153 (1954).
9. *P.B. Hirsch*, in: Proc. Res. Conf. on Science in Use of Coal, Sheffield (1958), p. 29.
10. *T. Petersen, I. Yarovsky, I. Snook, D.G. McCulloch, G. Opletal*, Carbon **42**, 2457 (2004).
11. *L. Lu, V. Sahajwalla, C. Kong, D. Harris*, Carbon **39**, 1821 (2001).
12. *В.И. Данилов*, Строение и кристаллизация жидкости, Изд-во АН УССР, Киев (1956).
13. *Физика простых жидкостей*, Г. Темперли, Дж. Роулинсон, Дж. Рашбрук (ред.), Мир, Москва (1971).
14. *Я.И. Дутчак*, Рентгенография жидких металлов, Вища школа, Львов (1977).
15. *C.N.J. Wagner, H. Ruppertsberg*, Atomic energy review **1** (1981).
16. *Металлические стекла*, Г. Бек, Г. Гюнтеродт (ред.), Мир, Москва (1988).
17. *А.В. Романова*, в сб.: Металлофизика, Наукова думка, Киев (1971), вып. 36, с. 3–14.
18. *А.С. Лашко*, в сб.: Вопросы физики металлов и металловедения, Изд-во АН УССР, Киев (1955), вып. 6, с. 66–70.
19. *А.В. Романова, А.Г. Ильинский*, Аморфные металлы **22**, № 3, 3 (1987).
20. *А.Г. Ильинский, В.В. Маслов, В.К. Носенко, Г.М. Зелинская, Т.М. Христенко, Ченгдонг Ли*, Металлофиз. новейшие технол. **28**, 1369 (2006).
21. *А.Ф. Скрышевский*, Рентгенография жидкостей, Изд-во Киев. ун-та, Киев (1966).

*A.D. Alexeev, G.M. Zelinskaya, A.G. Il'insky, I.G. Kaban, Yu.V. Lepeyeva, G.S. Mogilny, E.V. Ulyanova, A.P. Shpak*

## ATOMIC STRUCTURE OF FOSSIL COALS

The atomic structure of coals of different types has been investigated by the methods of X-ray diffraction analysis. It is shown that the studied coals are amorphous and microheterogeneous as for distribution of components and packing of atoms. Clusters with the packing of atoms according to the type of graphite lattice are basic structural component of coals of all types. Judging by positions of maxima on full radial distribution functions, clusters contain other components in addition to carbon. Most likely, these components are hydrogen atoms, since just hydrogen occupies the second place in atomic content in coals. Judging by the small-angle scattering, size of clusters is of the order of 2–3 nm.

**Fig. 1.** Structure factors for A-rank coal. Diffraction patterns are for bulk (1) and thin (2) samples

**Fig. 2.** Intensity functions for Д-rank coal:  $a$  – the intensity is in pulses,  $\bar{\sigma}$  – in electron units. Diffraction patterns were taken in different months

**Fig. 3.** Intensity functions of A- (curve 1), T- (2), Ж- (3), Д- (4) rank coals

**Fig. 4.** Full functions of the radial distribution of atoms of A- (curve 1), T- (2), Ж- (3), Д- (4) rank coals

**Fig. 5.** Intensity functions of Ж-rank coal recorded in different seasons: — – 21.07.2004, ... – 25.10.2004

**Fig. 6.** Intensity functions of the crystalline Ж-rank coal (solid line) and of spectral pure graphite (dotted):  $a$  – stretched  $X$ -axis,  $\bar{\sigma}$  –  $Y$ -axis

**Fig. 7.** Elementary cell of the graphite lattice

**Fig. 8.** Full functions of the radial distribution of atoms of pure graphite (1) and T-rank coal (2)

**Fig. 9.** Full functions of the radial distribution of atoms of T-rank coal. Coordination spheres of graphite are shown by vertical lines

**Fig. 10.** Fragment of the intensity curve near the primary beam

**Fig. 11.** Fragments of the intensity functions recorded in  $K_{\alpha}$ -radiation of cobalt,  $\lambda = 1.79 \text{ \AA}$ :  $a$ : — – A-rank coal,  $d = 25.7 \text{ \AA}$ , ... – 23.0, — – 27.4;  $\bar{\sigma}$ : — – Ж-rank coal,  $d = 19.7 \text{ \AA}$ , — – OC coal,  $d = 24.5 \text{ \AA}$ , ... – A-rank,  $d = 23.0 \text{ \AA}$ ;  $\epsilon$ : — – K-rank coal,  $d = 22.9 \text{ \AA}$ , — – OC coal,  $d = 22.3 \text{ \AA}$ , ... – T-rank,  $d = 23.8 \text{ \AA}$ ;  $\epsilon$ : —, ... – Д-rank (samples from different mines)

**Fig. 12.** Intensity function ( $a$ ) and relative distribution function ( $\bar{\sigma}$ ) of amorphous alloy  $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ :  $a - s_1 = 3.07 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $7.73/3.07 = 2.52 \text{ \AA}$ ,  $\bar{\sigma} - r_1 = 2.55 \text{ \AA}$

**Fig. 13.** Fragments of full functions of the radial distribution of atoms: — – Ж-rank coal, ... –  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$

**Fig. 14.** Structure factors of Ж- ( $a$ ) and A- ( $\bar{\sigma}$ ) rank coals

**Fig. 15.** Intensity functions of amorphous alloy  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$  ( $a$ ) and A-rank coal from the mine 2-2 Bis (seam h<sub>8</sub>, depth 493 m) ( $\bar{\sigma}$ )