Т.А.ВАСИЛЕНКО, П.И.ПОЛЯКОВ, Т.А.РЮМШИНА, В.В.СЛЮСАРЕВ
ОФТГП ДонФТИ НАНУ,
Донецк, Украина

ЭВОЛЮЦИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕЙ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Исследование воздействия высокого давления на структуру и поведение углей представляет не только практический, но и академический интерес, поскольку способствует накоплению информации, необходимой для наиболее полного понимания происходящих здесь процессов. Результаты экспериментов [13] показывают, что тектонические напряжения в процессе метаморфизма достигают значений, достаточных для молекулярного упорядочения, что ведет к повышению степени графитизации углей.

1. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы. Исследовались угли марки КЖ (шахта Засядько, пласты k_8 и l_7) и марки Т (пласт k_5 «Боковский»). Марка КЖ была выбрана, поскольку угли этой стадии метаморфизма наиболее подвержены структурным изменениям при различных воздействиях, в том числе и механических. В ряду метаморфизма эти угли проявляют особенность большинства физических и механических свойств вследствие минимума межмолекулярных взаимодействий [4]. Образцы представляли собой параллелепипеды ($6 \times 6 \times 20$ мм), изготовленные из цельного куска угля, и порошки фракции 0,2-0,25 мм. Размер частиц порошка контролировался ситовым методом.

Аппаратура для создания высокого давления. Исследовались методы обжатия высоким гидростатическим (ВГД) и высоким неравнокомпонентным (ВНД) давлением.

А. Данные образцы подвергались воздействию высокого давления (ВД) с помощью специальной аппаратуры. Для создания высоких гидростатических давлений использовался двухслойный немагнитный контейнер высокого давления (КВД), разработанный в ДонФТИ НАН Украины им.А.А.Галкина [11]. Давление в канале КВД контролировалось измерением относительного приращения сопротивления манганинового датчика.

Б. Для исследования процесса сжатия хрупкопористых тел под высоким неравнокомпонентным давлением была разработана и изготовлена камера высокого давления [1].

Рентгенографические исследования в больших углах (БУР) проводились на установке ДРОН-1.5. Регистрация высоты и ширины дифракционных максимумов проводилась после вычета фона. Гамма-полоса выделялась графическим вычитанием симметричного рефлекса (002) из экспериментально регистрируемого максимума, содержащего γ-полосу. Межплоскостные расстояния d_{002} и d_γ определялись по угловым положениям θ соответствующих максимумов; размеры «кристаллитов» оценивались по формулам работ [7,12].

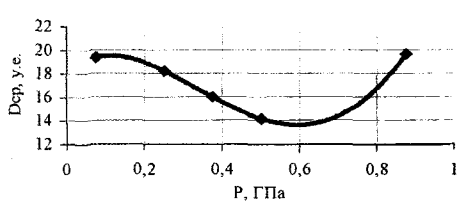


Рис.1. Зависимость среднего размера частиц от приложенного давления

Оптические исследования. Параллельно с рентгенографическими исследованиями проводились оптические исследования ископаемого угля, подвергнутого воздействию высокого давления. Целью этих исследований являлась оценка размеров гранул порошка в зависимости от приложенного давления. Оптические исследования проводились на установке NEOFOT 21. Съемка выполнялась на отражение при увеличениях 65^x и 125^x. Полученные данные по средним размерам частиц приведены на рис.1. График имеет характер параболы, нисходящая ветвь которой свидетельствует о дроблении частиц, а восходящая – об их росте.

2. СТАДИЙНОСТЬ ПРОЦЕССА РАЗРУШЕНИЯ УГЛЕЙ

Результаты исследований приведены на рис.2 в виде зависимостей относительной плотности прессовок порошков от давления. На зависимостях отчетливо просматриваются три стадии. Каждую стадию кривой можно экстраполировать как наложение двух линейных участков, при этом второй участок имеет меньший угол наклона. Начало новой стадии определяем в месте пересечения касательных к кривым, где угол наклона увеличивается. Соответствующее значение усилия обозначаем как пороговое давление. В исследуемом диапазоне давлений на кривой выявляется три стадии: первая – от 100 до 500 МПа, вторая – от 500 до 750 МПа, третья – от 750 МПа до 1,25 ГПа.

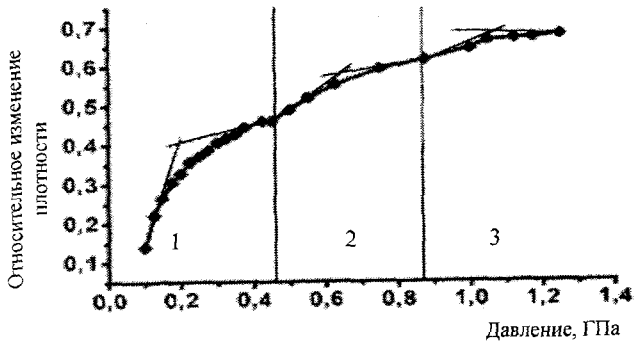


Рис.2. Изменение относительной плотности под давлением

Рентгеноструктурные исследования углей после обработки давлением также выявили стадийное поведение, причем границы стадий соответствуют данным по деформированию.

Установлено, что на первой стадии размеры кристаллитов в направлении L_c уменьшаются с ростом давления, в то время как размеры в направлении L_a, напротив, возрастают. На второй стадии размеры L_c увеличиваются, а L_a уменьшаются. Третья стадия аналогична первой, но разброс точек значительно меньший (рис.3, *а*, *б*).

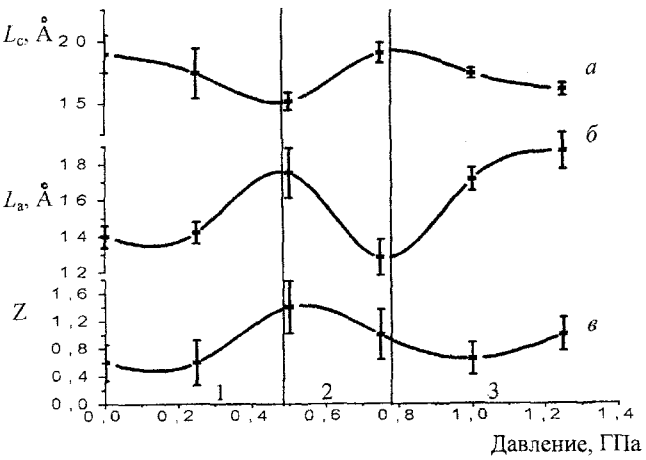


Рис.3. Зависимость от давления параметров $L_{c(002)}$ (*а*), $L_{a(10)}$ (*б*) и параметра упорядочения Z (*в*)

Зависимости параметра упорядочения Z от давления (рис.3, *в*) показывают, что на первой стадии упорядочение возрастает, на второй – убывает, на третьей – почти не изменяется. Рентгеноструктурные данные также показывают, что после снятия давления расстояния между плоскостями в «кристаллитах» в пределах погрешности измерений не изменяются. Поскольку наблюдаемые эффекты имеют место в области давлений более 250 МПа, можно считать, что процессы уплотнения, деформации и разрушения крупных частиц уже исчерпаны и начинается деформация более мелких элементов структуры, а именно «угольных кристаллитов». Об этом свидетельствуют и данные рентгеноструктурного анализа, которые выявляют отчетливые изменения в размерах кристаллитов именно в исследуемом интервале давлений. Воздействие всестороннего высокого давления приведет к упорядочению ламелей, повышению степени их па-

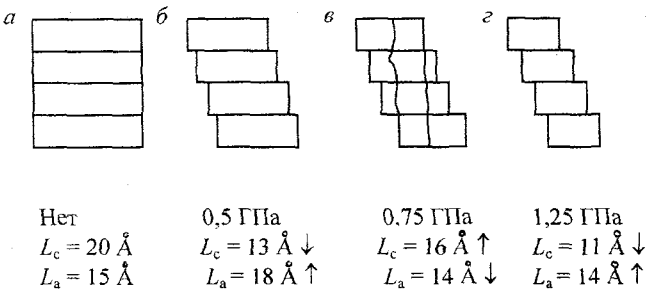


Рис.4. Схема разрушения кристаллитов

раллельности и сближению. При этом часть микропор закроется и силы взаимодействия между ламелями возрастут. Все это приведет к возрастанию совершенства материала, что выявляют рентгенографические данные (рис.3). Кстати, при увеличении параллельности слоев размеры кристаллитов в направлении оси c (L_c) будут уменьшаться, а в направлении оси a (L_a) возрастать. По всей вероятности,такие процессы имеют место на начальных стадиях деформирования. Та часть пор и других дефектов, которая не смогла залечиться или выйти на поверхность кристаллита, останется внутри него и будет являться источником напряжений, которые, возрастая по мере увеличения давления и не имея другой возможности к релаксации, будут срабатывать как источники микротрещин и приведут к разрушению кристаллитов. В пользу такого механизма говорят данные, приведенные на рис.3, *в*, показывающие убывание области когерентного рассеяния на второй стадии. На третьей стадии степень упорядочения не изменяется, однако размеры кристаллитов меняются существенно. Возможно, идет объединение некоторых кристаллитов при их сближении.

Однако, по нашему мнению, на протекание вышеописанных процессов оказывают влияние и другие факторы, роль которых может быть исключительно важной. Существование стадий на полученных кривых может быть объяснено в рамках следующего механизма.

На первой стадии деформирования наличие сдвиговых напряжений приведет к сдвигу ламелей относительно друг друга в плоскости ламелей (рис.4), поскольку связь между ламелями в кристаллитах достаточно слабая по сравнению со связями внутри ламелей. Это проявится на рентгенограммах в виде уменьшения размеров L_c и возрастания размеров L_a. Под действием сдвиговых напряжений дефекты, присутствующие в кристаллитах, выходят на поверхность или взаимодействуют, о чем свидетельствуют данные по возрастанию параметра упорядочения (рис.3, *в*).

Зависимость относительного изменения плотности от давления на первой стадии имеет два участка: первый соответствует активному развитию процесса, на втором – прирост плотности уменьшается, развитие процесса затрудняется, увеличивается упрочнение материала. Это говорит о том, что данный механизм деформации исчерпывает свои ресурсы. На второй стадии возрастание внутренних сдвиговых напряжений при увеличении нагрузок приводит к релаксации напряжений путем частичного разрушению кристаллитов, что, скорее всего, проявится в обламывании выступающих частей кристаллитов, находящихся в наиболее неблагоприятных деформационных условиях. Зерна становятся как бы более равноосными, о чем свидетельствует изменение средних размеров кристаллитов: размеры L_c увеличиваются, а L_a уменьшаются (рис.4, *б*). Очевидно на этой стадии уцелеют наиболее прочные, наиболее совершенные кристаллиты. Однако в целом упорядочение структуры ухудшается (см. рис.3, *в*), поскольку в общую интенсивность когерентного рассеяния вносят свой вклад и отколовшиеся осколки.

Вторая стадия деформирования имеет два участка, характер которых говорит о включении нового механизма деформации. Материал в целом упрочняется, что на зависимости относительного сжатия от давления проявляется в виде изменения угла наклона кривой (см. рис.2).

Начало третьей стадии деформирования при давлении P_3, проявляющееся в виде возрастания относительного изменения плотности материала, свидетельствует о включении нового механизма или изменении характеристик прежних механизмов. В любом случае для развития процесса необходимы значительные усилия, что обусловлено необходимостью развития процесса в условиях возросшего сжатия. Кроме того, после предыдущих стадий мы имеем упрочненный материал. Скорее всего, возрастающие с ростом давления сдвиговые напряжения деформируют кристаллиты по сдвиговому типу, как на первой стадии. При дальнейшем деформировании средние размеры L_c уменьшаются, а L_a возрастают. Однако этот механизм развивается на базе «улучшенной», более совершенной структуры. Кстати, в пользу такого предположения свидетельствуют и рентгенографические данные: в области давлений от 7 до 12,5 кбар погрешность экспериментальных данных существенно уменьшается (рис.4, *а*, *б*), т.е. по размерам кристаллиты становятся более однородными.

3. СРАВНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ РАЗРУШЕНИЯ В ЦЕЛЬНОМ И ПОРОШКООБРАЗНОМ ОБРАЗЦАХ

Рассмотренные выше исследования проводились на порошках. Сравним их результаты с измерениями на цельных образцах (рис.5). Экспериментальное определение суммарного объема несплошностей (пор и трещин) ископаемого угля (цельные образцы) путем разрушения образцов высоким неравнокомпонентным нагружением состоит из двух этапов.

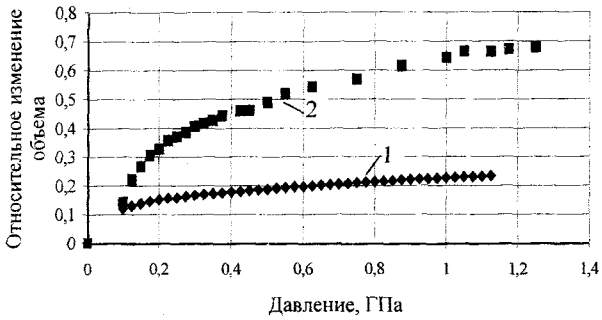


Рис.5. Изменение относительной плотности цельных образцов (1) и порошков (2) под давлением

На первом этапе измерялась кажущаяся плотность угольных образцов по стандартной методике. Для статистики проводилась серия экспериментов, результаты которых затем усреднялись. Полученные значения кажущейся плотности угля марки КЖ хорошо согласуются с табличными данными и для изучаемых образцов составляют 1,21 г/см^3.

На втором этапе из куска исследуемого угля вытачивался цилиндрический цельный образец, размеры которого не превышали внутренних размеров камеры высокого давления. Затем этот образец взвешивался на аналитических весах для определения его массы. Далее образец подвергался воздействию высокого неравнокомпонентного давления (до 15 кбар). Контейнер высокого давления и методика нагружения описаны в работах [1,11]. Под воздействием давления образец разрушался. Изменение объема образца в процессе нагружения определялось по положению поршня. После приложения максимальной нагрузки определялся конечный объем образца $V_к$. Начальный объем образца рассчитывался по данным кажущейся плотности. Разность этих объемов равна пустотности изучаемого образца, убираемой при приложении давления. В наших экспериментах эта величина, являющаяся фактически пористостью образца, составила ~28 %. Сравнение с сорбционными методами определения пористости (закрытая – 28 %, открытая – 6 %) для исследуемых углей показало, что описанным выше способом удаляется не вся пористость, но бóльшая ее часть – в основном макро- и мезопоры. Количество микропор остается достаточно большим, но их суммарный объем невелик.

Исходя из полученных данных пористости углей,можно провести простую оценку энергии и давления сжатого метана в порах угля. Предположим, что объем пор в разных угольных образцах может варьироваться от 10 до 50 %, а газоносность от 20 до 30 м^3 на 1 м^3 угля. Установлено, что в зависимости от пористости и температуры давление сжатого метана варьируется от 35 до 150 атм для газоносности 20 м^3/м^3 и от 50 до 220 атм для газоносности 30 м^3/м^3. Экспе-

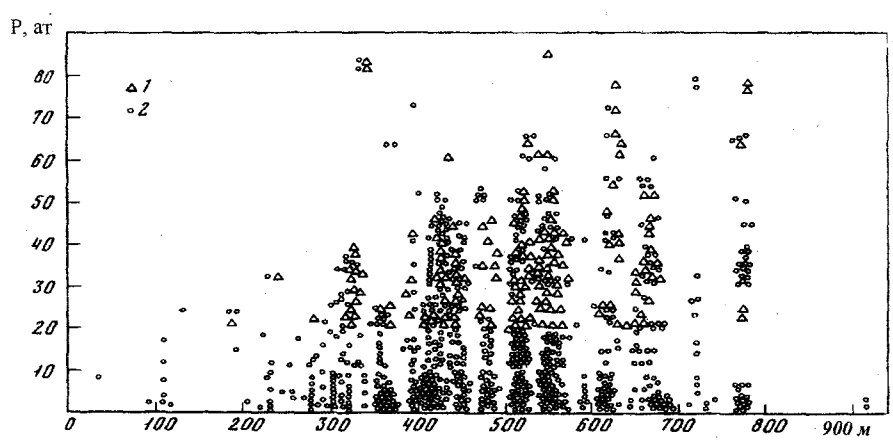


Рис.6. Давление газа в пласте в зависимости от глубины залегания ниже зоны газового выветривания

риментальные данные по измерению давления газа в пласте от глубины пласта и его выбросоопасности [5] показывают, что предельные значения газового давления достигают 100 атм (рис.6). Однако несовершенство существующих методик измерения пластового давления газа позволяет предположить, что истинные значения давления несколько выше [5]. Поэтому можно сказать, что полученные нами расчетные значения давления достаточно хорошо согласуются с экспериментом.

4. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА ПРОЦЕССЫ РАЗРУШЕНИЯ В УГЛЯХ

Изучалось разрушение порошкообразных образцов под нагрузкой при различных значениях температуры – от комнатной до 200 °С (рис.7). Немонотонный характер температурной

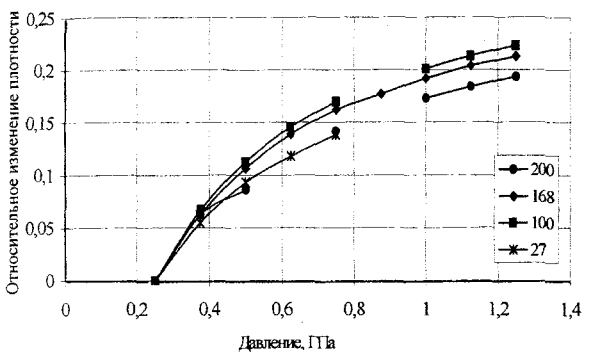


Рис.7. Изменение относительной плотности под давлением при различных температурах

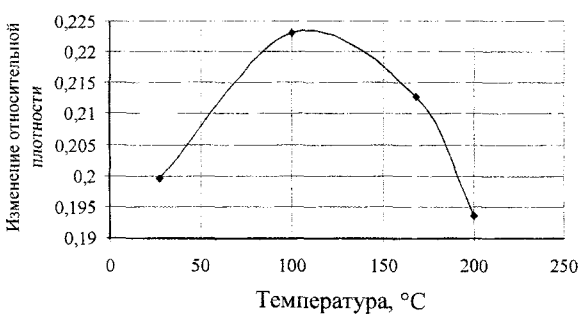


Рис.8. Относительная плотность под давлением 1,25 ГПа в зависимости от температуры

зависимости изменения относительной плотности при фиксированном давлении 1,2 ГПа (рис.8) указывает на наличие по крайней мере двух конкурирующих температурных процессов, влияющих на разрушение.

5. ОЦЕНКА УПРУГИХ ПАРАМЕТРОВ УГЛЕЙ

Исследования зависимости структурных параметров от направления напластования угля марки Т проводились на цельных образцах угля. Рентгенограммы снимались при двух взаимно перпендикулярных фиксированных положениях образцов. Направление напластования определялось визуально. Результаты эксперимента приведены в табл.1.

Таблица 1

Рентгеноструктурные параметры угля марки Т

Положение образца	Средние значения параметров из трех измерений					
	d_{002}	L_c	L_a	d_γ	h/l (002)	$h/l(\gamma)$
∥ исх.	3,50±0,03	19±0,7	20±2	4,11±0,06	1,2	0,4
∥ давл.	3,50±0,03	20±2	28±5	4,10±0,21	1,7	0,4
⊥ исх.	3,50±0,02	23±1	24	4,25±0,3	4,7	0,9
⊥ давл.	3,48±0,02	24±2	30±3	3,94±0,15	6,1	1,0

Установлено, что продольный (L_a) и поперечный (L_c) размеры углеродных пакетов, межплоскостные расстояния d_{002} и межплоскостные расстояния алифатических слоев(d_γ) (гам-

ма-полоса) с учетом точности рентгенографических измерений не зависят от направления напластования. Проведены качественные оценки степени совершенства структуры углеродных пакетов и алифатических слоев, которая характеризуется величиной $\varphi = h/l$ (где h – высота дифракционного максимума; l – его полуширина).

Величина $\varphi_{\perp}$ для углеродных пакетов перпендикулярно напластованию примерно в 4 раза больше $\varphi_{\parallel}$ – углеродные пакеты, параллельные напластованию, менее совершенны, чем перпендикулярные. Для алифатических слоев это отношение равно примерно 2.

При изучении влияния обжатия на структуру угля марки Т дифрактограммы снимались до и после приложения давления в двух перпендикулярных направлениях. Были использованы три режима набора и сброса давления: медленный, средний, быстрый. Полученные рентгенограммы показывают, что результаты не зависят от режима нагружения.

Величины d_{002}, L_c, L_a, d_γ, φ_γ после обжатия не изменились. Величина $\varphi_{002\parallel}$ в направлении напластования после обжатия увеличилась на ~ 42 %; величина $\varphi_{002\perp}$ увеличилась на ~35 %. Это значит, что давление существенно упорядочивает структуру углеродных пакетов (табл.1).

Рентгенограммы порошков марки КЖ пласта *L* после обжатия показали, что величины d_{002}, L_c, L_a, d_γ не изменяются. Степень упорядоченности структуры углеродных пакетов под давлением возрастает, степень упорядоченности алифатики (φ_γ) возрастает слабо (табл.2). Результаты от режима нагружения и сброса давления не зависят.

Таблица 2

Рентгеноструктурные параметры угля марки КЖ

Положение образца	d_{002}	L_c	L_a	d_γ	h/l (002)	h/l (γ)
Исх.	3,57	19	23	4,31	2,3	0,76
Давл.	3,57	17	26	4,39	3,4	0,81

Информацию о надмолекулярной структуре дает метод малоуглового рентгеновского рассеяния. С его помощью оцениваются размеры неоднородностей электронной плотности. При определенных условиях можно оценивать средние расстояния между этими неоднородностями. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей показало, что как исходные, так и обработанные давлением образцы в положении, перпендикулярном напластованию, рассеивают в малых углах (рис.9).

Как видно из рисунка, плавное уменьшение наклона в координатах Гинье свидетельствует о непрерывном наборе размеров рассеивающих частиц. Вместе с тем отчетливо обнаруживается фракция размером 150 Å, которая значительно крупнее углеродных пакетов, определяемых методом БУР. В связи с этим можно предположить, что этими частицами являются крупные поры или межпакетные области, обладающие иной физической плотностью.

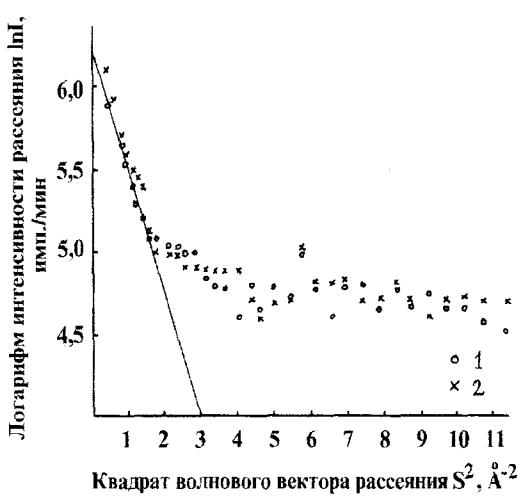


Рис.9. Малоугловое рентгеновское рассеяние на угле марки Т до (1) и после (2) обжатия

После обжатия интенсивность рассеяния сохраняется на одном уровне и размеры рассеивающих частиц не изменяются (рис.9). Это значит, что и более крупномасштабная надмолекулярная структура под воздействием гидростатического обжатия существенно не меняется.

В качестве модельного вещества для углей высокой стадии метаморфизма нами был выбран графит. Проведение такой аналогии, т.е. аналогии

между упругими свойствами углей и графитов, представляется возможным, если учесть, что органическая масса угля в основном состоит из графитоподобных кристаллитов. Степень ароматичности исследуемых марок углей составляет порядка 0,9 [6,9]. Контроль за изменением структуры угля проводился методом высокоуглового рентгеноструктурного анализа. Применение метода рентгеноструктурного анализа для углей возможно [3,8,10] в связи с наличием на непрерывной кривой интенсивности рассеяния нескольких максимумов.

Сравним полученные нами данные с результатами авторов [2], проводивших прямое рентгенографическое исследование сжимаемости графита при высоких гидростатических давлениях. Сжимаемость графита вдоль гексагональной оси во много раз превосходит сжимаемость в перпендикулярном направлении, вследствие чего объемная сжимаемость определяется сжимаемостью k [2]. Рентгенограммы снимались на одну пленку непосредственно в камере высокого давления при различных значениях давления – до 16,7 кбар. По данным этой работы, сжимаемость меняется от 29 $см^2/кг$ при атмосферном давлении до 22 $см^2/кг$ при 15 кбар. До 15,8 кбар зависимость сжимаемости от давления с достаточной степенью точности можно считать линейной. Кроме того, на рентгенограмме смещение линий (002), возникающее при наложении давления, после его снятия исчезает. Наши же исследования показали, что в испытанных образцах углей приложенное гидростатическое давление до 15,8 кбар не вызывает существенных необратимых структурных изменений, за исключением степени совершенства углеродных пакетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Василенко Т.А., Поляков П.И, Слюсарев В.В.* // ФТВД.2000. № 3. С.83-90.
2. *Верещагин.* Твердое тело при высоких давлениях. М.: Наука, 1981. 288 с.
3. *Гагарин С.Г., Еремин И.В., Лисуренко А.В.* // ХТТ. 1997. № 3. С.3-13.
4. *Еремин И.В., Гагарин С.Г., Лисуренко А.В.* // ХТТ.1997. № 2. С.32-41.
5. *Иванов Б.М.* Механические и физико-химические свойства углей выбросоопасных пластов / Б.М.Иванов, Г.Н.Фейт, М.Ф.Яновская. М.: Наука, 1979. 97 с.
6. *Касаточкин В.И.* Строение и свойства природных углей / В.И.Касаточкин, Н.К.Ларина. М.: Недра, 1975. 159 с.
7. *Китайгородский А.И.* Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.-Л.: Изд-во технико-теоретической литературы, 1952. 586 с.
8. *Королев Ю.М.* // ХТТ. 1989. № 6. С.11-19.
9. *Лазаров Л.К.* Структура и реакции углей / Л.К.Лазаров, Г.К.Ангелова. София: Изд-во БАН, 1990.
10. *Луковников, Королев Ю.М., Головин Г.С.* и др. // ХТТ. 1996. № 5. С.3-13.
11. *Олейник А.В.* Немагнитный контейнер для физических исследований / А.В.Олейник, П.И.Поляков, В.Г.Сынков // ФТВД. 1994. Т.4. Вып.1. С.88-90.
12. *Guinier A.* Small-Angle Scattering of X-Rays / A.Guinier, G.Fournet. Willey, New-York, 1955. 218 p.
13. *Ross J.V.* Vitrinite anisotropy resulting from simple shear experiments at high temperature and high confining pressure / J.V.Ross, R.M. Bustin // International Journal of Coal Geology. 1997. Vol 33. Iss 2. P. 153-168.