

文章编号: 1671-0118(2006)05-0272-04

煤表面结构介观表象的原子力显微镜 (AFM) 观测

王云鹤^{1,2}, 梁 栋¹, 肖淑衡¹, 莫善军¹

(1. 中山大学 工学院, 广州 510275; 2 广州大学 土木工程学院, 广州 510405)

摘 要: 针对煤复杂的表面结构, 运用原子力显微镜 (AFM) 观测介观尺度下煤表面特征的研究方法, 对煤表面形貌进行了初步观测, 获得煤样的二维和三维表面形貌图, 并进行了煤表面的粒度、粗糙度及功率谱分析。分析结果表明: 幅度参数是表征煤样表面粗糙度的特征参数之一; 利用功率谱密度有助于分析煤表面的分形特征, 将 AFM 用于煤的表面结构特征研究, 为研究煤表面介观特征提供了新的研究方法。

关键词: 煤; 原子力显微镜; 表面结构; 介观

中图分类号: TQ531

文献标识码: A

Experiment observation of coal surface structure in mesoscopic scale by atomic force microscope (AFM)

WANG Yunhe^{1,2}, LIANG Dong¹, XIAO Shuheng¹, MO Shanjun¹

(1. School of Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510405, China)

Abstract: Aiming at the complicated surface structure of coal, atomic force microscopy (AFM) is used to observe surface characteristic of coal in mesoscopic scale. A preliminary observation on the surface of coal is done by AFM. The two-dimension and three-dimension graphics are obtained. The analysis of the roughness, hierarchic and power on coal surface is concluded according to AFM observation. The result indicates that amplitude parameters are characteristic parameters that are taken surface roughness and it is useful to analyse the surface fractal character by using power spectrum. It is obvious that it may be as a new method for coal surface in mesoscopic scale that AFM is used in studying of coal surface.

Key words: coal; AFM; surface structure; mesoscopic scale

0 引 言

一般说来,煤具有复杂的表面结构,特别是在燃烧、汽化、液化等过程中将发生变化。许多学者一般采用传统方法对煤的表面结构(如比表面积和孔结构)进行分析^[1-6]。

目前,以揭示事物外观现象来反映本质变化规

律的细观(μm 级)、介观和纳米技术已成为各学科领域争相研究的热点,且在工程应用方面取得了许多成果。采用具有纳米量级乃至原子量级的分辨率的原子力显微镜(AFM)来研究介观尺度(1~1000 nm)下煤的表面特征是一项新的尝试。运用AFM观测煤表面结构,可以在介观尺度下观测到煤样表面三维图像。这将为煤表面结构的研究提供新的研究手段。同时,对从新的角度认识煤的表面形貌、从更深的层次认识煤的各种热化学过程(如自燃、热解、汽化、燃烧、液化等)的机理具有重要意

收稿日期: 2006-09-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50374034)

义。笔者基于 AFM 煤表面结构介观形貌的测量方法,根据在 AFM 上对煤介观表面的观测结果,对相关参数作初步探讨与分析。

1 测量原理

1.1 AFM 组成与工作原理

原子力显微镜一般由激光器、探针、激光监测器、压电陶瓷管扫描器、微悬臂等组成。探针装在弹性微悬臂的一端,微悬臂另一端固定。当探针在样品表面扫描时,探针与样品表面原子间的作用力使得微悬臂随着样品表面发生起伏变形,照射到微悬臂背面的反射光路发生偏移,激光监测器因激光光斑位置的变化而获得样品表面形貌的信息。原子力显微镜可以对样品表面特征、粗糙度、粒度、高度、层次、功率谱及相关性分析。

1.2 煤样表面形貌测量

测量装置主体为国产本原纳米仪器有限公司的扫描探针显微镜 (CSPM - 3000)。该机集成了扫描隧道显微镜 (STM)、原子力显微镜 (AFM) 和横向力显微镜 (LFM)。该实验使用 AFM,其主要性能指标为:分辨率为原子级 (0.1 nm),检测深度为 100 μm 量级,选用最大扫描范围为 30 μm \times 30 μm 的扫描器。用作 AFM 研究的煤样分别沿其层理方向和垂直层理方向切成 10 mm \times 10 mm \times 3 mm 的薄片,并细磨精抛光。观察前用酒精清洗样品两遍,以清除表面吸附的杂质颗粒。

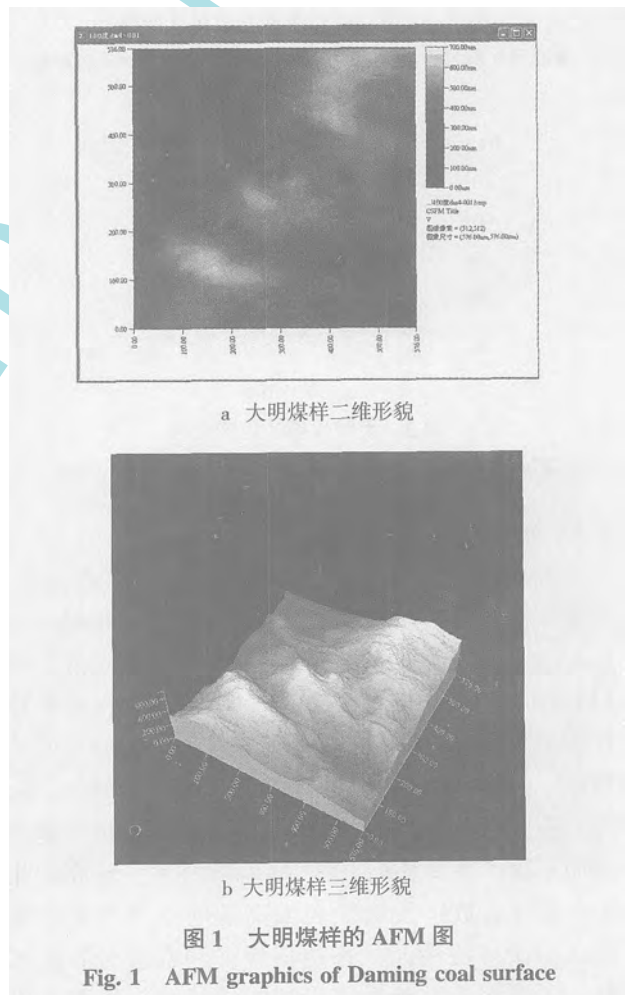
将处理好的煤样粘贴在位于压电陶瓷管上方的样品台上。测量前进行光路调节,使激光束聚集照射在 V 形悬臂背面前端。当控制系统操纵步进电机使样品自动逼近微悬臂探针时,激光监测器监测激光反射点位置的变化,反映微悬臂的形变。聚焦在微悬臂上的光反射到激光器上,微悬臂变形量将由激光监测器的信号差值得到,系统在反馈回路作用下,夹在样品扫描器垂直方向电压值产生变化。当控制系统的电压读数接近 0 V 时,步进电机自动停止。光路的调节和样品逼近均可由实时控制软件 SPM control 在显示器上观察。

测量时,扫描器扫描样品,根据激光检测器信号的变化,扫描器不断调整 z 方向电压使煤样做适当的移动,与针尖保持合适的作用力。 z 向电压对应着加给压电陶瓷管的 x 及 y 向电压 (x 和 y 向电压表达 x 和 y 向的扫描位置)。图像处理程序 Imagin 4.0 表现被测样品——煤样的空间三维形貌,进而得到煤样的颗粒尺度分析、粒度分布图、样品表面粗糙度分析等。

2 结果与分析

2.1 煤表面形貌特征

实验在 AFM 上对样品表面进行了多处扫描,获得样品表面的一系列图像。在介观尺度下,煤表面具有极为凹凸不平的特征,有很多大小不等、形状不一的洼坑和突起。加热到 100 的大明矿煤样形貌,如图 1 所示。图 1a 为该煤样的表面二维形貌图,图片的扫描范围为 512 nm \times 512 nm。在图 1a 中,图中颜色的深浅不同表明了煤样表面的粗糙不平的特点,煤样表面颜色深的位置代表凹坑深,颜色浅的位置表示该处表面突起。图 1b 为煤样的三维表面形貌,从另一个角度反映了介观尺度下煤表面的凹凸不同的形貌。



2.2 煤样表面颗粒

后处理软件对 AFM 形貌图进行自动倾斜校正、曲面拟合校正及平均滤波预处理,选取高度阈值,并剔除 10% 的最大和最小颗粒,得到煤样的表面颗粒分析结果 (如图 2 所示)。图左侧的比例图代表各个面积尺度的颗粒百分比,图中每一条线段代表某

个尺度 (面积) 颗粒的百分比; 图右侧表示系统所识别到的所有颗粒状况, 黑色区域为表面凹陷部分, 灰白相间部分为所识别到的颗粒。从颗粒分析得到的粒度分布如图 3 所示。图 2、3 表明: 总颗粒数为 81, 平均粒径为 15.3 nm。其中近 90% 的颗粒粒径小于 27 nm。可见, 采用 AFM 扫描, 获得了该煤样纳米级的表面形貌特征。

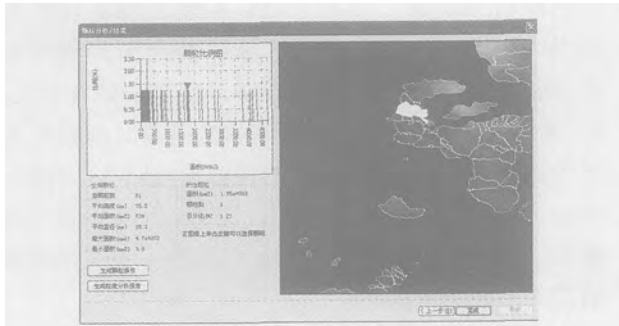


图 2 大明煤样的表面颗粒尺度分析

Fig. 2 Scale analysis of Daming coal surface grain

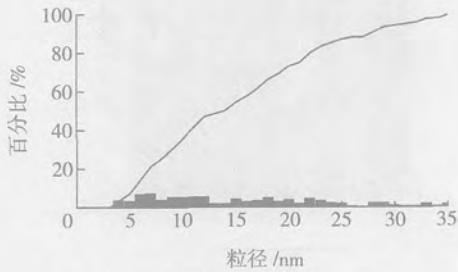


图 3 大明煤样的粒度分布

Fig. 3 Granularity distribution of Daming coal

2.3 煤样表面粗糙度

表面粗糙度是表面结构的主要特征之一^[7]。表征表面粗糙度的参数有幅度参数 (Amplitude parameters)、混合参数 (Hybrid Parameters) 和功能参数 (Function Parameters)。混合参数是影响表面摩擦性能的重要因素。功能参数是表征表面某些特殊的性能, 如表示表面支承性能的表面支承指数 S_{bi} 等。该实验侧重于研究煤样表面形貌特性。幅度性能是表面形貌的主要特征之一, 幅度参数大多与高度相关。幅度参数主要表征表面高度的三个方面的特性: (1) 统计特性; (2) 极值特性; (3) 高度分布的形状。表面粗糙度分析结果如图 4 所示。从图 4 可见, 煤表面形貌的均方根偏差 S_q (统计幅度参数) 的数值达 114 nm, 说明在 AFM 扫描区域内, 该煤样表面粗糙度偏离参考基准的统计值。表面偏斜度 $S_{sk} = 0.0786 > 0$, 表明该煤样表面的分布在基准面之上有很大的“尖峰”。对于表征表面高度的峭度 $S_{ku} = 2.42 < 3$, 说明该煤样形貌高度分布分散, 没有集中

在表面的中心部分。

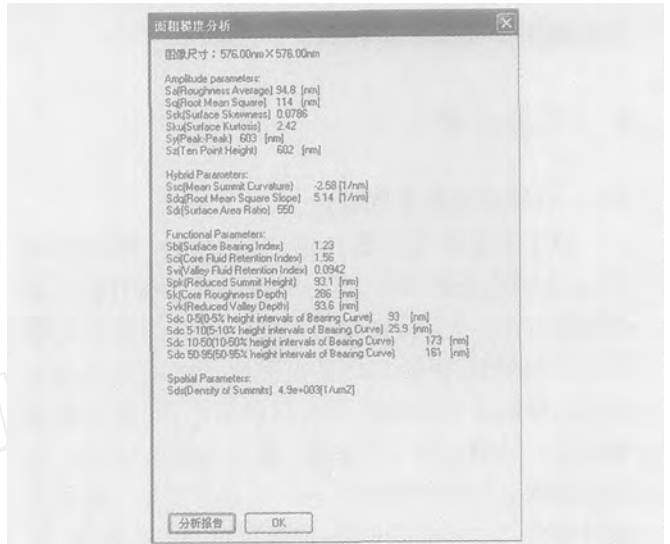


图 4 大明煤样表面粗糙度分析

Fig. 4 Surface roughness analysis of Daming coal surface

2.4 煤样表面的功率谱分析

AFM 扫描获得的煤样信息, 经后处理软件处理, 得到扫描曲线, 再经过傅里叶转换获得频谱和功率谱密度函数。不同的煤样得到的功率谱密度图各异, 其中大明煤样 100 表面的功率谱密度如图 5 所示。该图表达了不同的频率对应的功率谱密度值。结合分形理论^[8], 通过计算可得到该煤样的分形维数 D 。分形维数是表征表面结构的特征参数。采用功率谱法计算分形维数, 有助于进一步研究煤样表面的分形特征。

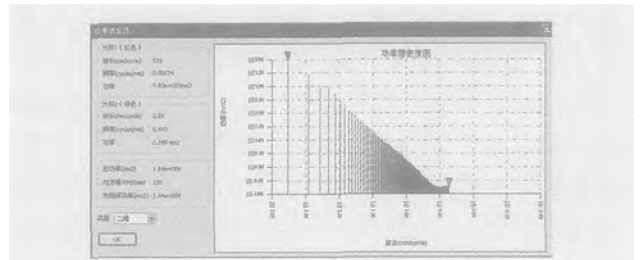


图 5 大明煤样表面的功率谱密度

Fig. 5 Power spectrum density graphics of Daming coal

3 结论

(1) AFM 是一种分辨率高、能提供数字化三维信息和对样品无特殊要求的表面分析仪器。AFM 用于介观尺度下煤表面结构的研究, 为更深层次地研究煤的微观结构提供了新的手段。

(2) AFM 形象直观地观测到介观尺度下的煤表面形貌。通过煤表面的粗糙度、粒度及功率谱分析, 得到表征表面形貌特征的特征参数。在此基础上深入开展相关研究, 将对揭示煤炭自燃、热解、汽

化、燃烧、液化等过程的机理和特征具有重要意义。

参考文献:

- [1] 丘纪华. 煤粉在热分解过程中比表面积和孔隙结构的变化 [J]. 燃料化学学报, 1994, 22 (3): 316 - 320.
- [2] 姜秀民, 杨海平, 闫 澈, 等. 超细化煤粉表面形态分形特征 [J]. 中国电机工程学报, 2003, 23 (12): 165 - 169.
- [3] 胡大为, 吴争鸣, 李 凡, 等. 从煤的表面特性研究煤燃烧过程 [J]. 煤炭转化, 1998, 21 (3): 7 - 13.
- [4] 孙 波, 王魁军, 张兴华, 等. 煤的分形孔隙结构特征的研究 [J]. 煤矿安全, 1999, 1: 38 - 40.
- [5] MANDELBROT B B. The fractal geometry of nature [M]. San Francisco: Freeman, 1982.
- [6] 曾凡桂. 煤的分形表面结构 [J]. 煤炭转化, 1995, 18 (2): 7 - 13.
- [7] 李成贵, 董 申. 三维表面微观形貌的表征参数和方法 [J]. 摩擦力学报, 1999, 19 (6): 33 - 43.
- [8] 褚武扬. 材料科学中的分形 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- 作者简介: 王云鹤 (1975 -), 女, 山西省孝义市人, 讲师, 博士研究生, 研究方向: 热环境及安全技术, E-mail: yyhw-yh2004@163. com.
-
- (上接第 271 页)
- [9] W W IK SUJANTI, ZHANG DONGKE, CHENG XIAODONG. Low-temperature oxidation of coal studied using wire-mesh reaction with both steady-state and transient methods [J]. Combustion and Flame, 1999, (117): 646 - 651.
- [10] FRANK-KAMENETSKII D A. Diffusion and heat exchange in chemical kinetics [C]. 2nd Edn, Transl J. P. Appleton, Plenum, New York, 1969.
- [11] STOTT J B. The spontaneous heating of coal and the role of moisture transfer Final Report [R]. US Bureau of Mines, Contract, 1980.
- [12] CLIFF D, DAVIS R, BENNETA, et al. Large scale laboratory testing of the spontaneous combustibility of Australia coals [R]. In Queensland Mining Industry Health & Safety Conference, Brisbane, Australia: Queensland Mining council, 1998, 175 - 179.
- [13] 邓 军, 徐精彩. 鲍店矿煤样自燃特性实验研究 [J]. 湘潭工学院学报, 1999, 9 (1): 1 - 4.
- [14] 徐精彩. 煤炭自燃过程研究 [J]. 煤炭工程师, 1989, (5): 7 - 13.
- [15] 徐精彩. 煤自燃危险区域判定理论 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2001.
- 作者简介: 肖 旻 (1979 -), 男, 贵州省遵义人, 助教, 博士研究生, 研究方向: 煤层火灾治理理论及技术、安全技术及工程, E-mail: xiaoy212@163. com.