

А. К. ГАПЕЕВ, А. С. БОЛЬШАКОВ, Д. М. ДАШЕВСКАЯ,
Б. Н. МЕЛЬНИКОВ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ВЫЗЫВАЮЩИЕ
САМООБРАЩЕНИЕ НАМАГНИЧЕННОСТИ
В МАГНОМАГНЕТИТАХ КОВДОРА**

(Представлено академиком М. А. Садовским 18 III 1974)

В работе ⁽¹⁾ обнаружено самообращение термоостаточной намагниченности в Mg-магнетитах Ковдорского месторождения. Аналогичное явление найдено также на различных сильномагнитных материалах: промышленных ферритах, пермалое, никеле ⁽²⁾. При исследованиях на никеле было показано, что самообращение TRM может быть вызвано деформацией образца и уничтожено его отжигом. Прямая зависимость от деформаций, подавление эффекта с ростом напряженности намагничивающего поля, характерные температурные зависимости высокотемпературных PTRM привели к предположению, что такое самообращение возникает благодаря магнитостатическому взаимодействию напряженных и ненапряженных объемов образца. В Mg-магнетитах Ковдора самообращение возникает при их однократном нагреве до 550–600° С и постепенно исчезает при выдержке при 700° или более высокой температуре.

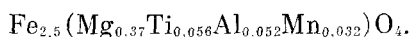
В данной работе сделана попытка ответить на вопрос: какие физико-химические процессы вызывает термообработка Mg-магнетитов и возможно ли распространить на них механизм самообращения, предполагаемый для самообращения TRM, деформированного никеля.

Возможные процессы, протекающие при нагревах образца и приводящие к самообращению, сводятся к следующему: 1) растворение включений шпинели и ильменита с образованием ряда промежуточных шпинельных фаз за счет диффузионной подвижности катионов структуры шпинели; 2) перераспределение катионов (в основном Mg) по тетраэдрическим и октаэдрическим узлам исходного магномагнетита; 3) окисление магномагнетита с образованием более кислородсодержащих фаз.

Состав и состояние магномагнетитов и их примесей изучались с помощью рентгенофазового, локального рентгеноспектрального и электронно-микроскопического анализов в исходных образцах, после однократного нагрева до 600° (промежуточное состояние) и после выдержки при 800° (конечное состояние).

Для изученных магномагнетитов характерны включения шпинели и ильменита. Шпинель слагает неравномерно распределенные зерна размером от 0,1–0,3 мм до 10–20 мкм и закономерно распределенные — продукты распада твердого раствора ⁽³⁾. Ильменит слагает единичные зерна неправильной формы размером 10–50 мкм. По данным рентгеноспектрального анализа шпинель по составу отвечает благородной шпинели, а ильменит — пирофаниту с примесью магния и железа.

Пересчет среднего состава магномагнетита привел к формуле



В исходном магномагнетите примесные катионы распределены равномерно по всему образцу. Границы включений шпинели и ильменита с магнетитом четкие. Однократный нагрев до 600° на воздухе не приводит к изменению распределения примесных катионов в исходной фазе в пре-

делах локальности микрозонда (порядка 1–2 мкм), граница между магнетитом и включениями остается четкой. Рентгенофазовый анализ тоже не указывает на появление новых фаз, однако параметр решетки исходной фазы увеличивается с 8,387 до 8,391 Å (параметр решетки шпинельной фазы рассчитывался методом наименьших квадратов с использованием экстраполяции по $\cos^2 \theta$ по отражениям с $\theta > 50^\circ$. Точность определения параметра решетки $\pm 0,0005$ Å).

Нагрев до 800° в течение 8 час. на воздухе приводит к образованию гематитовой фазы. Гематит состоит из тонких пересекающихся пластинок размером 0,1 мкм и отдельные овальные включения. При этом происходит перераспределение примесных катионов: Ti преимущественно концентрируется в новообразованном гематите, в то время как содержание в нем Mn и Al и особенно Mg значительно ниже, чем в магномagnetите. Граница между включениями, как и при нагреве до 600° остается четкой. Параметр элементарной решетки шпинельной фазы уменьшается до 8,381 Å.

Для выяснения влияния окислительных процессов на самообращение были исследованы образцы, подвергнутые термообработке в вакуумированной ампуле (вакуум 10^{-3} мм рт. ст.). Нагрев до 600° в этих условиях приводит к появлению эффекта, однако максимальной величины он достигает при нагреве выше 700° и только нагрев при 800° в течение 8 час. приводит к некоторому его уменьшению, но не к исчезновению. Параметр решетки образца, нагретого при 700° , был равен 8,395 Å, а после выдержки при 800° — 8,391 Å.

Обсудим последовательно возможность реализации вышеуказанных процессов.

1) Рассматривая диффузию в полубесконечной паре включение — матрица и используя решение второго закона Фика (*) для полубесконечных пар, можно оценить концентрацию какого-либо диффундирующего элемента на фиксированном расстоянии от границы раздела фаз. Коэффициенты взаимодиффузии в шпинелях довольно близки между собой (5) и при 600° составляют 10^{-18} – 10^{-16} см²/сек. Принимая время нагрева равным 30 мин., получаем, что концентрация какого-либо элемента на расстоянии 100 Å от границы раздела фаз должна быть не более 5% от его концентрации в матрице. Нагрев в вакуумированной ампуле не должен приводить к существенному изменению коэффициента взаимодиффузии катионов. С другой стороны, растворение мелких включений не должно приводить к существенному изменению состава пограничных слоев матрицы из-за ограниченной растворимости $MgAl_2O_4$ в Fe_3O_4 при $T=600^\circ$. $MgAl_2O_4$ и Fe_3O_4 образуют непрерывный ряд твердых растворов лишь при $T=1400^\circ$ (6). При $T=1250^\circ$ твердые растворы имеют предельные составы $MgAl_{0,8}Fe_{1,2}O_4$ и $MgAl_{1,7}Fe_{0,3}O_4$, а магнитный момент их не имеет точки компенсации. Более того, растворение $MgAl_2O_4$ в Fe_3O_4 должно приводить к уменьшению

Таблица 1

Химический состав магномagnetита, %

Вид анализа	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO
Химический	68,48	20,47	1,21	1,80	6,45	0,54
Рентгеноспект- ральный	69,02	21,04	1,04	2,55	5,97	0,24
			0,91	0,75	6,60	0,60
			0,83	1,03	7,80	0,58

Таблица 2

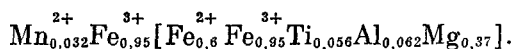
Химический состав продуктов термообработки магномagnetита, вес. %. Анализ выполнен на микрозонде JXA-5

Термообработка	Фаза	TiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	MgO
Исходный	Магнетит	0,83	0,58	1,03	7,80
	Нагрев до 600° С	0,80	0,56	1,07	8,00
Нагрев до 800° С	Магнетит	0,40	0,58	1,15	8,60
	Гематит	2,61	0,27	0,81	0,73

параметра решетки (⁷), но не к увеличению ее. Растворимость $MnTiO_3$ в Fe_3O_4 при низких температурах тоже ограничена (⁸).

Все эти факты указывают на то, что диффузионные процессы не могут быть ответвленны за эффект самообращения, так как они происходят очень медленно и из-за ограниченной растворимости $MgAl_2O_4$ в Fe_3O_4 не могут привести к существенному изменению как состава, так и магнитных свойств матрицы, прилегающих к границе раздела фаз.

2) Наиболее вероятным катионным распределением в Mg -магнетите следует считать следующее (⁷):



При нагреве может происходить перераспределение катионов. При этом примесные катионы, в основном катионы Mg , должны стремиться частично заполнить тетраэдрические узлы, при этом параметр решетки должен увеличиваться (⁹), причем тем сильнее, чем выше температура термообработки. Переход значительного количества Mg в тетраэдры должен обязательно привести к существенному увеличению магнитного момента (⁹). Отсутствие монотонного увеличения параметра решетки с ростом температуры нагрева, с одной стороны, и незначительное увеличение намагниченности насыщения образца при нагреве до 600° по сравнению с исходным ($70 \text{ гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ против $66 \text{ гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$), с другой, по-видимому, говорят о незначительном перераспределении катионов.

3) Как уже говорилось, в магномагнетите при нагревах активно протекают процессы окисления, приводящие к образованию сетчатых структур гематита. В работе (¹⁰) при изучении процесса окисления вюститы было найдено, что окисление протекает в две стадии. На первой промежуточной стадии происходит образование слоев маггемита толщиной в несколько десятков или сотен ангстрем, когерентно связанных с исходной матрицей. Это значит, что катионы Fe^{3+} , полученные при окислении Fe^{2+} сохраняют тот же порядок, что и в исходной матрице, и к ним достраивается кислород для компенсации избыточного положительного заряда, что приводит к увеличению межплоскостного расстояния. На второй стадии окисления происходит переход $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с образованием отдельных исходной и окисленной фаз, при этом межплоскостное расстояние в исходной фазе уменьшается. Аналогичный процесс окисления можно предположить в исследуемом магномагнетите. Действительно, на первой промежуточной стадии (нагрев на воздухе до 600°) в магномагнетите наблюдается одна фаза с увеличенной по сравнению с исходной фазой постоянной решетки. После нагрева до 800° образуется вторая гематитовая фаза, а постоянная решетки магномагнетита уменьшается.

Протекание процессов окисления в вакуированной ампуле объясняется наличием в магномагнетите микровключений слюды и карбонатов, которые являются источником H_2O и CO_2 . Равновесное давление кислорода над магномагнетитом значительно ниже парциального давления в смеси газов H_2O и CO_2 при температуре $600\text{--}800^\circ$ (¹¹). Это создает принципиальную возможность протекания процесса окисления магномагнетита.

Сопоставление результатов рентгенофазового и магнитных исследований (¹) показывает, что самообращение остаточной намагниченности связано с присутствием в магномагнетите промежуточной метастабильной фазы окисления: эффект самообращения и маггемитовая фаза синхронно развиваются и исчезают с изменением температуры нагрева. При затруднении процессов окисления (нагрев образца в вакуированной ампуле) максимум эффекта самообращения достигается при более высоких температурах, а сам эффект оказывается более стабильным, чем при нагреве на воздухе. Наоборот, при нагреве на воздухе порошковых образцов магномагнетита (размер зерна $<100 \text{ мкм}$), когда существуют условия, способствующие быстрому окислению, эффект самообращения не наблюдается (¹).

Образование сетки когерентной маггемитовой фазы, имеющей постоянную решетки, большую, чем у магномагнетитовой матрицы, должно приводить к возникновению в матрице пространственно-неоднородной дислокационной системы напряжений и деформаций. Образование дислокационной структуры действительно наблюдалось⁽¹²⁾ при окислении $MnFe_2O_4$ и образовании в них сетчатых структур гематита, причем было найдено, что плотность дислокаций в непосредственной близости от включений Fe_2O_3 колеблется в пределах 10^6 – 10^7 см⁻², в то время как в исходной матрице она составляет 10^3 – 10^5 см⁻² (плотность дислокаций сильно деформированного и отожженного никеля также различается на 2–3 порядка⁽¹³⁾).

Аналогия эффектов самообращения термоостаточной намагниченности наблюдаемых на деформированном внешними напряжениями никеле и на подвергнутом нагреву 600–700° магномагнетите Ковдора, с одной стороны, и наличие данных, указывающих на возникновение при нагревах дислокационной структуры в магномагнетитах, с другой, по-видимому, позволяют предположить, что причиной наблюдаемого на исследуемых магномагнетитах самообращения TRM является, как и в деформированном никеле⁽²⁾, магнитостатическое взаимодействие между напряженными и ненапряженными областями магномагнетита.

Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта
Академии наук СССР
Москва

Поступило
13 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. С. Большаков, Б. Н. Мельников, Д. М. Дашевская, Физика Земли, № 6, 103 (1973). ² А. С. Большаков, Б. Н. Мельников, ДАН, т. 213, № 6, 1296 (1973). ³ О. М. Римская-Корсакова, Зап. Всесоюзн. миш. общ., т. 79, № 3 (1950). ⁴ П. Шьюмон, Диффузия в твердых телах, М., 1966. ⁵ Л. А. Башкиров и др., В сборн. Физ. и физ.-хим. свойства ферритов, Минск, 1972. ⁶ W. Kwestroo, Inorg. and Nucl. Chem., v. 9 (1959). ⁷ Ж. Блассе, Кристаллохимия феррошпинелей, М., 1968. ⁸ E. Z. Basta, Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., v. 94, 1017 (1960). ⁹ C. J. Krissman, S. E. Harrison, Phys. Rev., v. 103, 857 (1955). ¹⁰ R. Collonguss, La nonstoechiometrie, Paris, 1971. ¹¹ Ю. Д. Третьяков, Термодинамика ферритов, М., 1968. ¹² H. Burger, J. Hanke, Zs. angew. Phys., v. 14, № 1, 40 (1962). ¹³ Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, М., 1963.