

УДК 538.7+550.382.3

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ГЕМАТИТА

© 2004 г. С. С. Абсаямов

Башкирский государственный университет, г. Уфа

Поступила в редакцию 24.09.2002 г.

Приведены результаты экспериментального изучения температурной зависимости намагниченности насыщения и фазового состава микрокристаллического порошка гематита, полученного сдвиговым воздействием под повышенным квазисвсторонним давлением. Установлено, что при нагреве в вакууме микрокристаллического порошка гематита, начиная с 330°C, наблюдается его частичное восстановление с образованием маггемита, магнетита и железа. Показано, что фазовая неустойчивость гематита зависит от размеров частиц.

Ключевые слова: давление, порошок, температура, намагниченность, гематит.

Размеры ферромагнитных включений в значительной степени определяют величину магнитных параметров пород и их устойчивость к внешним воздействиям [Dunlop, Ozdemir, 1997]. Однако получить однородные по составу мелкие ферромагнитные частицы трудно. Частицы ферромагнитных минералов обычно имеют сложный фазовый состав. Фазовая нестабильность в различных соединениях изучалась в следующих работах: показано превращение оксидов высшей валентности в оксиды низшей валентности в процессе сдвигового воздействия под давлением [Верещагин и др., 1971]; установлено восстановление микрокристаллического порошка гематита, полученного сдвиговым воздействием под давлением, до железа [Абсаямов, Мулюков, 2000], а также выделение железа при отжиге сплава Fe–Nd–B, полученного кристаллизацией быстро закаленных аморфных лент [Miyazaki, Takada, Takahashi, 1987]; при нагреве в вакууме обнаружен распад порошка соединения $\text{Eu}_{0.45}\text{Ho}_{0.55}\text{Fe}_2$ на железо, оксиды и нитриды [Мулюков и др., 2002].

В работе изучены температурные зависимости намагниченности и фазовый состав гематита в крупнокристаллическом (~3–4 мм) и микрокристаллическом (~0.5 мкм) состояниях. Выбор объекта исследования обусловлен тем, что обычно для порошка гематита однородные мелкие частицы получить трудно [Banerjee, 1971]. При этом непонятно, почему мелкие частицы гематита обладают сложным фазовым составом, обнаруживая фазовую нестабильность. Хотя известно, что гематит является крайним членом окислов железа и в крупнокристаллическом состоянии стабилен к температурным воздействиям.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве исходного материала использован естественный монокристалл гематита из месторождения Шабры. Гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) обладает кристаллической структурой типа корунда и является антиферромагнетиком со слабым ферромагнетизмом, образованным небольшой неколлинеарностью магнитных моментов подрешеток. Порошок гематита, состоящий из кристаллитов различных размеров, был получен сдвиговым воздействием под повышенным квазисвсторонним давлением на установке Бриджмена [Бриджмен, 1955]. Для исключения внедрения железосодержащих сплавов в порошок наковальни изготовлены из высокопрочной керамики. Седиментационным методом была выбрана самая мелкая фракция порошка гематита с размером частиц порядка ~0.5 мкм. Размер частиц микрокристаллического (МК) порошка определялся на растровом электронном микроскопе JSM-840. Кривая температурной зависимости удельной намагниченности насыщения ($\sigma_s(T)$) образцов записывалась на автоматических магнитных микровесах [Мулюков и др., 1998]. Фазовый анализ образцов проводился в автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М методом пошагового сканирования с использованием CuK_α -излучения графитового монохроматора на дифрагированном пучке.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 1 представлена кривая температурной зависимости намагниченности насыщения ($\sigma_s(T)$)

крупнокристаллического (КК) гематита. Эта кривая записана в процессе нагревания и остывания образца после 15 минутной выдержки при 700°C . Как видно из рисунка, кривые нагревания, охлаждения образца совпадают. Точка Кюри, определенная экстраполяцией наиболее крутого участка кривой $\sigma_s(T)$ на ось температур составляет 675°C .

На рис. 2 приведены кривые температурной зависимости удельной намагниченности ($\sigma(T)$) МК гематита, снятые в вакууме при нагревании (кривая 1) и остывании (кривая 2) образца. Величина намагниченности МК гематита при комнатной температуре на 30% меньше ее величины в КК состоянии. Во-вторых, характеры кривых $\sigma(T)$ МК гематита, снятых в процессе нагревания и остывания не только отличаются друг от друга, но и не совпадают с кривой для КК образца. При нагревании образца величина намагниченности до температуры 330°C остается практически постоянной. Далее она начинает резко возрастать и при 480°C проходит через максимум, равный $1.13 \text{ Ам}^2/\text{кг}$. Дальнейшее увеличение температуры приводит к уменьшению величины намагниченности с появлением ступеньки при 675°C . Значение намагниченности достигает нуля только при 760°C . Следует отметить, что кривая $\sigma(T)$ порошка гематита, записанная при охлаждении до температуры 490°C совпадает с кривой нагревания. Ниже 490°C кривая 2 идет выше кривой нагревания. При дальнейшем понижении температуры величина намагниченности продолжает увеличиваться, и при комнатной температуре она становится в 5.7 раз больше величины намагниченности КК гематита.

На рис. 3 представлены кривые температурной зависимости намагниченности ($\sigma(T)/\sigma_0$) МК порошка гематита, снятые на воздухе. В выражении $\sigma(T)/\sigma_0 - \sigma(T)$ означает величину удельной намагниченности при температуре T , а σ_0 – при комнатной температуре. МК порошок гематита был предварительно отожжен в вакууме $1.5 \times 10^{-3} \text{ Па}$ при температуре 800°C в течение 15 минут. Кривая охлаждения 2 лежит ниже кривой нагрева 1. Уменьшение величины намагниченности после охлаждения составляет 93%. На кривой нагрева в интервале температур $350\text{--}430^{\circ}\text{C}$ появляется ступенька. Точка Кюри равна 450°C и намагниченность обращается в нуль при температуре 675°C .

На рис. 4а и рис. 4б приведены дифрактограммы МК порошка гематита до и после нагрева в вакууме при температуре 800°C в течение 15 минут. До нагрева все основные максимумы принадлежат гематиту и присутствие пиков, принадлежащих другим фазам, не обнаружено. На дифрактограмме того же МК порошка, отожженного в вакууме при температуре 800°C в течение 15 ми-

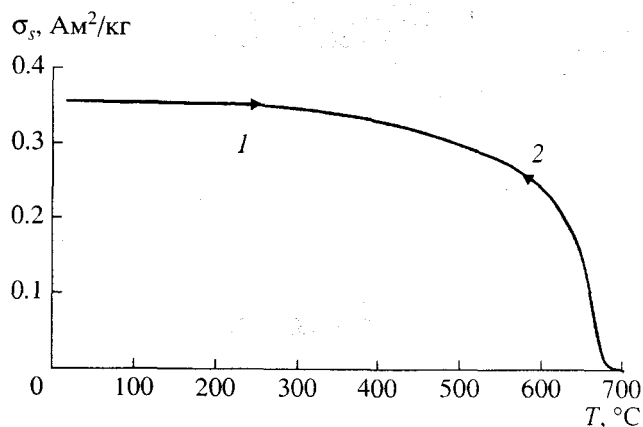


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности насыщения гематита в крупнокристаллическом состоянии: 1 – кривая нагревания; 2 – кривая охлаждения.

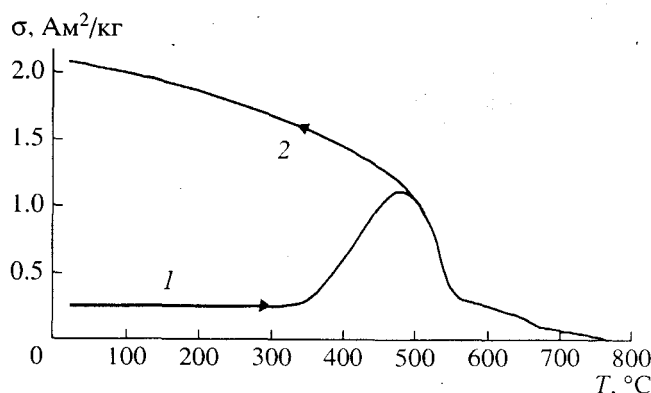


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности гематита в микрокристаллическом состоянии: 1 – кривая нагревания, 2 – кривая охлаждения. Нагрев в вакууме.

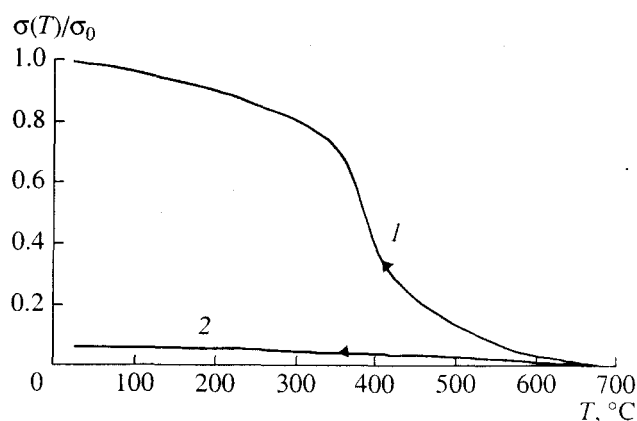


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности микрокристаллического гематита после предварительного отжига в вакууме при температуре 800°C в течение 15 минут: 1 – кривая нагревания, 2 – кривая охлаждения. Нагрев на воздухе.

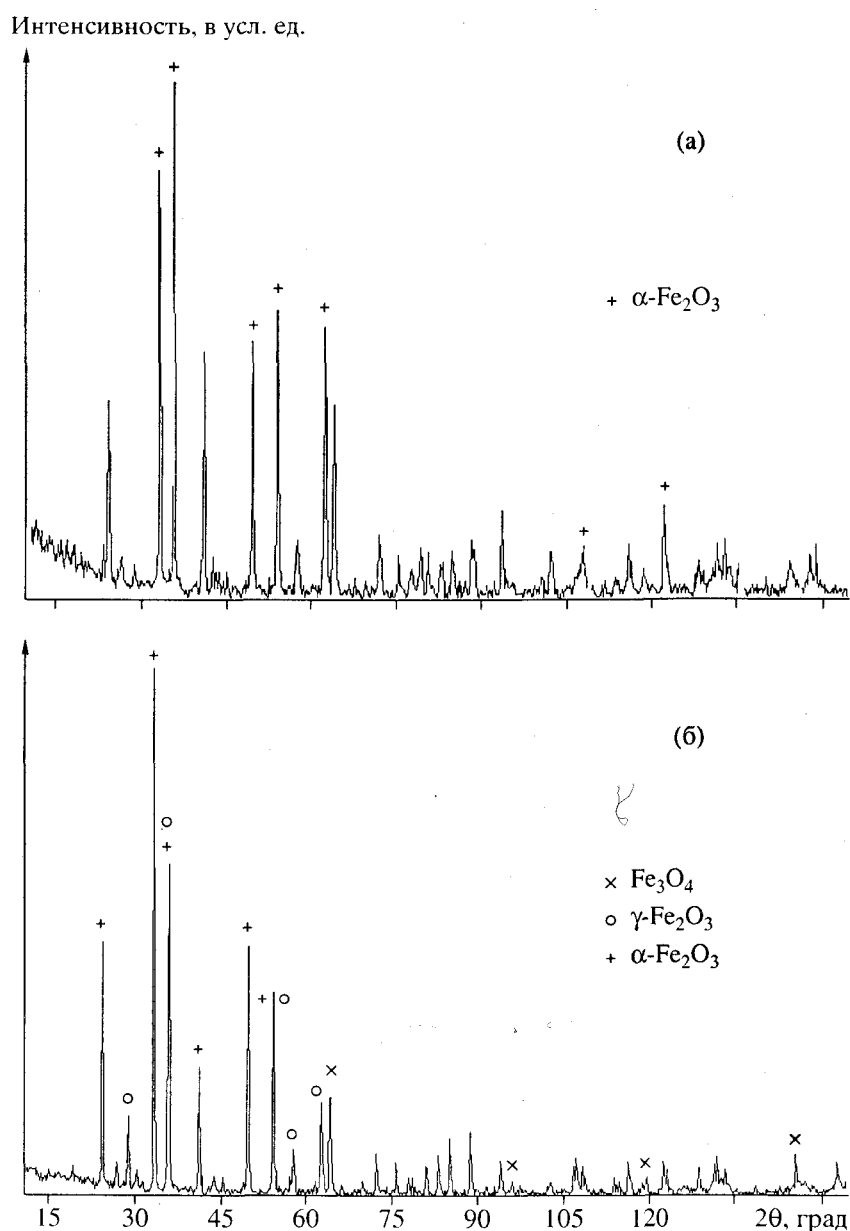


Рис. 4. Дифрактограмма микрокристаллического гематита до (а) и после (б) нагрева в вакууме при температуре 800°C в течение 15 минут.

нут, появляются дополнительные пики (рис. 4б). Идентификация фаз, проведенная по угловому положению дополнительных максимумов, показывают, что в процессе нагрева порошка гематита образовались маггемит и магнетит. На рис. 4б дополнительные максимумы соответствуют следующим фазам: линии (106), (206), (119) и (012) – маггемиту, линии (202), (315), (444) и (008) – магнетиту.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Переходя к обсуждению наблюдаемых эффектов, в первую очередь следует отметить, что

кривые $\sigma_s(T)$ крупнокристаллического гематита при нагреве и охлаждении образца совпадают. Это говорит о том, что КК гематит в вакууме до температур 800°C является устойчивым.

Уменьшение же величины намагниченности МК порошка гематита после сдвигового воздействия под повышенным квазивсесторонним давлением (ВД + СД) может быть вызвано следующими причинами. Во-первых, переходом определенной доли МК порошка гематита в суперпарамагнитное состояние из-за уменьшения размеров частиц в результате их раздробления в процессе обработки в условиях ВД + СД. Во-вторых, искажения

строгой периодичности кристаллической решетки в местах накопления дислокаций, вызванных обработкой в условиях ВД + СД, приводят к уменьшению удельного магнитного момента гематита. В результате интенсивного сдвигового воздействия под повышенным квазисвессторонним давлением в частицах гематита возникают сильно деформированные области с высокой плотностью дислокаций [Абсалямов, 2002]. В этих областях частиц с высокой плотностью дислокаций среднее расстояние между атомами из-за искажения кристаллической решетки увеличивается. При этом зависимость энергии косвенного обменного взаимодействия от расстояния между атомами приводит к уменьшению ее величины и, следовательно, к затруднению удержания антиферромагнитного упорядочения в участках, насыщенных дислокациями и подверженных сильным внутренним напряжениям. В-третьих, уменьшение величины σ_s МК порошка гематита может быть обусловлено недостаточностью напряженности намагничивающего поля. Для того, чтобы выяснить, действительно ли после обработки в условиях ВД + СД величина σ_s гематита уменьшается или это уменьшение в наших опытах обнаружено из-за недостаточности H была проведена экстраполяция величины σ_s МК порошка гематита на бесконечно большое поле при помощи закона приближения к насыщению [Вонсовский, Шур, 1948]. Для этого дополнительно снята кривая намагничивания МК порошка гематита в вибрационном магнетометре в полях до 960 кА/м и построена прямая зависимости $\sigma = f(1/H)$. Величина σ МК порошка гематита, соответствующая бесконечно большому полю, оказалась равной 0.30 Ам²/кг, что на 14% меньше табличного значения σ_s гематита. Это подтверждает, что намагниченность насыщения α -Fe₂O₃ после обработки в условиях ВД + СД действительно уменьшается. Разница в значениях намагниченности насыщения МК порошка, полученная путем экстраполяции σ на бесконечно большое поле, получилась меньше чем σ_s КК гематита. Следовательно, величина H , приложенная при измерении $\sigma = f(T)$ МК порошка гематита, действительно была недостаточной.

Из приведенных данных видно, что температурные зависимости намагниченности образцов в КК и МК состояниях различаются. В частности, при нагревании МК порошка гематита выше 330°C величина намагниченности возрастает и проходит через максимум. Такой рост намагниченности может быть связан с выделением новых ферромагнитных фаз с большими значениями T_c . Резкое увеличение величины намагниченности, а также наличие максимума на кривой нагрева объясняется переходом определенной доли порошка гематита в маггемит и магнетит 6α -Fe₂O₃ →

→ 4Fe₃O₄ + O₂. Подтверждением этого факта является то, что экстраполяция крутого участка кривой $\sigma(T)$ дает температуру 575°C, совпадающую с точкой T_c магнетита. Наличие небольшой ступеньки на кривой $\sigma(T)$ после максимума свидетельствует о том, что в порошке имеются и достаточно крупные кристаллиты гематита, которые, как показано выше, стабильны и не переходят в маггемит и магнетит. Наличие намагниченности после ступеньки (выше 675°C) показывает, что некоторая доля порошка гематита, по-видимому, самая мелкая, восстанавливается до магнетита 6α -Fe₂O₃ → → 4Fe₃O₄ + O₂ затем до вюститита $2Fe_3O_4$ → 6FeO + O₂ и до чистого железа $2FeO$ → 2Fe + O₂. Наличие Fe подтверждается тем, что температура исчезновения намагниченности образца совпадает с ее точкой T_c .

Для подтверждения предположения о восстановлении МК порошка гематита до маггемита и магнетита нами были также сняты кривые $\sigma(T)/\sigma_0$ МК порошка на воздухе после предварительного отжига их в вакууме. Присутствие маггемита приводит к появлению "ступеньки" на кривой нагревания МК порошка, обусловленной превращением маггемита в гематит в процессе нагрева на воздухе.

Как указывалось выше дифрактограмма на рис. 4а соответствует основной фазе – гематиту. Следовательно, в процессе обработки в условиях ВД + СД изменения фазового состава гематита не происходит. На дифрактограмме отожженного порошка видны максимумы, соответствующие кроме основной фазы и новым фазам (рис. 4б). Превращение гематита в маггемит и магнетит происходит, по-видимому, только в самых мелких частицах. В крупных частицах >0.5 мкм гематит сначала переходит в γ -Fe₂O₃, а затем в Fe₃O₄. Дифракционные максимумы, принадлежащие маггемиту и магнетиту, очень слабые. Это также свидетельствует о том, что при такой длительности отжига только очень мелкие частицы гематита успевают превращаться в магнетит, а частицы гематита более крупных размеров превращаются до маггемита.

Оценим долю восстановленного гематита, предполагая, что рост намагниченности обусловлен только превращением гематита в магнетит. В исходном состоянии $m\sigma_3 = a$, где m – масса гематита, σ_3 – удельная намагниченность МК порошка гематита, a – показания магнитных весов. После нагрева в вакууме $m_1\sigma_1 + m_2\sigma_2 = b$, где m_1 – масса восстановленного магнетита, m_2 – масса оставшегося гематита, b – показания весов, σ_1 – удельная намагниченность насыщения магнетита, σ_2 – удельная намагниченность насыщения гематита. Учיתי-

вая $m_1 + m_2 = m$, определим $m_2 = \frac{a - m_1 \sigma_3}{\sigma_3} = \frac{a}{\sigma_3} - m_1$. Заменяя его значение в уравнение $m_1 \sigma_1 +$

$$\left(\frac{a}{\sigma_3} - m_1 \right) \sigma_2 = b, \text{ находим } m_1 = \frac{b - a \frac{\sigma_2}{\sigma_3}}{\sigma_1 - \sigma_2}. \text{ Подставляя}$$

численные значения $\sigma_1 = 92.2 \text{ Ам}^2/\text{кг}$, $\sigma_2 = 0.36 \text{ Ам}^2/\text{кг}$, $\sigma_3 = 0.25 \text{ Ам}^2/\text{кг}$, $a = 52.5$ и $b = 428$, вычислим $m_1 = 3.84 \text{ усл. ед.}$ и $m_2 = 206.16 \text{ усл. ед.}$ Их от-

ношение будет равно $\frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100\% = 1.8\%$. Та-

ким образом, при нагреве в вакууме лишь незначительная доля МК порошка гематита испытывает фазовое превращение.

ВЫВОДЫ

При нагреве в вакууме микрокристаллического ($\sim 0.5 \text{ мкм}$) порошка гематита, полученного сдвиговым воздействием под повышенным квазисесторонним давлением, в определенной области температур происходит резкий рост намагниченности, что объясняется частичным восстановлением гематита до маггемита и магнетита. Показано также, что в частицах еще меньших размеров гематит восстанавливается до железа. Проведенные исследования показывают, что температурная устойчивость гематита зависит от размера частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Абсалямов С.С. Влияние разрушения и дробления образца при сдвиговом воздействии под давлением на магнитные свойства магнетита // Физика Земли. 2002. № 2. С. 51–54.

Абсалямов С.С., Мулюков Х.Я. Устойчивость гематита в частицах малых размеров // Докл. РАН. 2000. Т. 375. № 4. С. 469–471.

Бриджмен П.В. Исследование больших пластических деформаций и разрыва. М.: Изд-во Иностран. лит. 1955. 444 с.

Верецагин Л.Ф., Зубова Е.В., Бурдина К.П., Апарников Г.Л. Поведение окислов при действии высоких давлений с одновременным приложением напряжения сдвига // Докл. АН СССР. 1971. Т. 196. № 4. С. 817–818.

Вонсовский С.В., Шур Я.С. Ферромагнетизм. М.: Изд-во тех.-теор. лит. 1948. 816 с.

Мулюков Х.Я., Шарипов И.Г., Абсалямов С.С. Автоматические вакуумные магнитные микровесы // Приборы и техника эксперимента. 1998. № 3. С. 149–150.

Мулюков Х.Я., Шарипов И.Г., Корзникова Г.Ф. Влияние размера кристаллитов на температурную стабильность соединения $\text{Er}_{0.45}\text{Ho}_{0.55}\text{Fe}_2$ // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. Вып. 6. С. 1060–1063.

Banerjee S.K. New grain size limits for paleomagnetic stability in hematite // Nature. Phys. Sci. 1971. V. 232. № 27. P. 15–16.

Dunlop D.J., Özdemir O. Rock Magnetism Fundamentals and frontiers. Cambridge University Press. 1997. 573 p.

Miyazaki, Takada H., Takahashi M. Magnetic properties of rapidly quenched $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25-x}\text{Nd}_x$ ($0 < x < 25$) alloys // Phys. Stat. Sol. (a) 1987. V. 99. P. 611.