

ЧАСТИЧНОЕ САМООБРАЩЕНИЕ ТЕРМОСТАТОЧНОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ, СОЗДАННОЙ НА ГЕТЕРОФАЗНО-ОКИСЛЕННЫХ ТИТАНОМАГНЕТИТАХ

©2002г. А. К. Гапеев, С. К. Грибов

Геофизическая обсерватория "Борок" РАН

Поступила в редакцию 01.02.2002 г.

Из анализа литературных данных сделано предположение о возможности самообращения термостатической намагниченности, созданной на гетерофазно-окисленных титаномagnetитах (ТМ). Проведенные эксперименты подтвердили наличие эффекта частичного самообращения термостатической намагниченности (TRM) на гетерофазно-окисленных титаномagnetитах. Проведено детальное изучение степени проявления эффекта самообращения от состава исходного ТМ, температуры и времени окисления и напряженности поля создания TRM. Показано, что для титаномagnetита с $x = 0.6$ возможно появление самообращения при двух разных температурах - высокотемпературное самообращение, которое реализуется в шпинельной фазе в результате взаимодействия областей с различными свойствами, обусловленными как неоднородностью состава, так и наличием напряжений, и низкотемпературное, вызванное межфазовым взаимодействием шпинельной и ромбоэдрической фаз. Проведены эксперименты по созданию химической намагниченности при гетерофазном окислении ТМ. Обнаружено, что в некоторых случаях химическая остаточная намагниченность испытывает полное самообращение.

Ключевые слова: магнетизм горных пород, титаномagnetиты, окисление, намагниченность, самообращение.

ВВЕДЕНИЕ

Основополагающим принципом палеомагнетизма и магнетизма горных пород является соответствие вектора естественной остаточной намагниченности J_n направлению магнитного поля Земли, существовавшего во время образования У.. Тем не менее в литературе описано достаточно достоверных случаев, когда J_n или одна из ее компонент имели направление, противоположное направлению геомагнитного поля. Такое явление получило название "самообращение" (полное или частичное) и чаще всего характерно для термостатической намагниченности (J_{tr}).

На возможность самообращения указывали еще в пятидесятые годы Neel [Neel, 1951] и Uyeda S. [Uyeda, 1958]. В последующих работах (среди них [Neel, 1955; Нагата, 1965; Мельников, 1974; Большаков и др., 1978]) было показано, что обязательным условием возникновения эффекта самообращения является наличие или двух (и более) ферромагнитных фаз или неоднородных по свойствам областей в пределах одной фазы. В частности, изменения в свойствах (в том числе и магнитные) некоторых областей фазы могут внести даже упругие напряжения [Мельников, 1974].

Наиболее полно явление самообращения J_{tr} исследовано на фракциях, представленных ассоциациями минералов, содержащих твердый раствор гематит-ильменит (гемоильменит) [Ishikawa, Syono, 1963; Hoffman, 1975; Kennedy, 1981; Ozima и др., 1992; Hoffman, 1992; Hoffmann, Fehr, 1996; Трухин, (Сараевский, 1996; Трухин и др., 1997)]. Эффект самообращения J_{tr} зарегистрирован и на фракциях титаномagnetитов, представляющих продукты спинодального распада твердого раствора [Минибаев и др., 1966; Жилиева и др., 1970; Жилиева и др., 1971; Жилиева, Кудрявцева, 1974; Мельников, Хисина, 1976; Heller и др. 1979]. Однако до сих пор в литературе нет сведений в отношении реализации самообращения J_{tr} в процессе гетерофазного окисления титаномagnetитов, хотя физико-химические условия для его осуществления вполне очевидны.

Еще в 1988 году была опубликована работа [Гапеев, Цельмович, 1988], в которой приведены экспериментально измеренные составы фаз, образующихся при гетерофазном окислении титаномagnetитов (ТМ). Вопреки распространенному мнению, что в результате гетерофазного окисления ТМ образуются магнетит и ильменит, было показано, что состав шпинельной и особенно

ромбоэдрической фазы далек от предполагаемого и в зависимости от ряда факторов и, в первую очередь, от состава исходного ТМ, может варьировать в широких пределах. Более того, образующаяся ромбоэдрическая фаза может попадать в область составов гемогилеитового ряда с ярко выраженными ферритмагнитными свойствами. Таким образом, в результате гетерофазного окисления ТМ создается необходимое (но возможно, недостаточное в данном случае) условие для возникновения самообращения J_{rT} : в тесном контакте сосуществуют две ферритмагнитные фазы с разными температурами Кюри, и ламеллы “низкотемпературной” гемогилеитовой фазы могут в процессе охлаждения приобретать намагниченность в размагничивающем поле “высокотемпературной” шпинельной фазы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Первые эксперименты по проверке возможности возникновения явления самообращения термоостаточной намагниченности были проведены на порошковых (40...90 мкм) синтетических ТМ ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$) с исходным $x = 0.4$ (выбор данного состава исходного ТМ определился тем, что состав гемогилеитовой фазы, образующейся при его окислении, обладает выраженными ферритмагнитными свойствами). Образцы представляли собой смесь каолин + 1% вес. ТМ и имели форму кубика с ребром 1 см. Кубики отжигались на воздухе в экранах термоманометра при температурах (T) 400 и 600°C в течение различного промежутка времени (t : от 5 мин до 30 ч). Затем на гетерофазно-окисленных образцах проводился измерительный цикл по исследованию самообращения J_{rT} . J_{rT} создавалась вдоль одного из ребер кубика при охлаждении от T до T_0 (20°C) в поле $H = 1$ э, при этом регистрировалось изменение полной термонамагниченности $J_T(T)$. При T_0 поле выключалось, измерялась термоостаточная намагниченность $J_{rT}(T_0)$. Далее при $H = 0$ образец снова нагревался до T и записывалась кривая терморазмагничивания $J_{rT}(T)$. Данный измерительный цикл проводился для каждого образца. Однако, аномального хода (самообращения) кривых $J_{rT}(T_0)$ при нагреве и охлаждении образцов с порошковым ТМ не обнаружено.

Затем эксперименты проводились на монокристаллических образцах ТМ массой 10–13 мг, помещенных в центральную часть каолинового кубика. Было установлено, что частичное самообращение J_{rT} начинает проявляться уже после нагрева до 500°C и выдержке в течение 5 мин. Последующие исследования были направлены на определение условий, необходимых для проявления самообращения термоостаточной намагниченности гетерофазно-окисленных ТМ. В частности, было изучено влияние на поведение самообращения J_{rT}

таких факторов, как состав исходных ТМ, температура и время их окисления, величина постоянного магнитного поля, приложенного во время охлаждения образца.

Влияние состава исходного титаномagnetита.

Ожидалось, что только на гетерофазно-окисленных ТМ с исходными $x = 0.4$ и $x = 0.6$ может наблюдаться эффект самообращения J_{rT} . Поскольку именно при окислении ТМ этих составов, как следует из работы [Гапеев, Цельмович, 1988], образуются ламеллы гемогилеитовой фазы с температурой Кюри (T_c) выше комнатной и обладающие значительной намагниченностью. Эксперименты же, проведенные на монокристаллических образцах ТМ широкого спектра состава ($x = 0.2; 0.4; 0.6$ и 0.8), показали, что явление частичного самообращения J_{rT} обнаруживается на начальной стадии гетерофазного окисления ТМ всех исследованных составов. При этом температура максимума проявления эффекта (T_{imax}) изменялась от почти комнатной (для ТМ с исходным $x = 0.8$) до 500°C и выше (для ТМ с исходным $x = 0.2$) (рис. 1) и соответствовала T_c состава шпинельной фазы с преобладающей намагниченностью (что подтверждается измерениями температурной зависимости намагниченности насыщения $J_s(T)$ этих образцов).

Так как самообращение J_{rT} наиболее ярко проявилось на образцах ТМ с исходным $x = 0.6$, то это явление и было на них подробно исследовано, и все результаты, если не оговорено отдельно, относятся к составу ТМ с $x = 0.6$.

Влияние времени и температуры окисления.

Полученные результаты позволили выявить следующие особенности в развитии во времени эффекта частичного самообращения J_{rT} .

Уже после первого нагрева до 400°C и 500°C (температуры, при которых процесс гетерофазного окисления ТМ может происходить с заметной скоростью в лабораторных условиях) на кривой термонамагничивания наблюдалось уменьшение – “прогиб” J_T ; при последующем терморазмагничивании кривая J_{rT} также обнаруживает аномальный характер. Увеличение времени окисления при этих температурах приводит вначале к усилению эффекта (без заметного смещения T_{imax}), о чем можно судить по возрастанию “прогиба” на кривой J_{rT} , т.е. разности $\Delta J_{rT} = (J_{rT})_{\text{max}} - (J_{rT})_{\text{min}}$. Затем наступает его некоторая стабилизация (повторяемость аномальной кривой J_{rT}) (рис. 1в).

Гетерофазное окисление ТМ при более высоких температурах приводит к дальнейшему изменению аномального поведения J_{rT} : с увеличением времени окисления в этих условиях наблюдается смещение T_{imax} в область более высоких температур и уменьшение ΔJ_{rT} (рис. 2а, 2б). Одновремен-

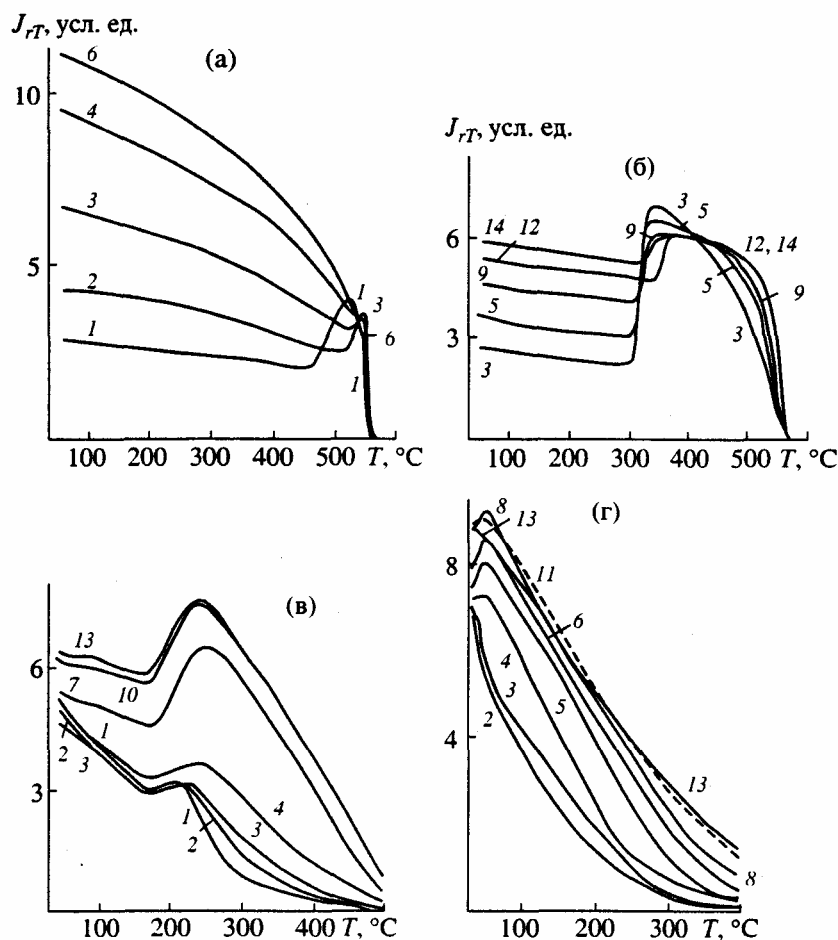


Рис. 1. Развитие во времени (t) эффекта частичного самообращения J_{rT} , полученных при охлаждении в поле 1 э гетерофазно-окисленных при разных температурах (T) титаномagnetитов $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ (ТМ) разного состава: (а) ТМ с исходными $x = 0.2$, $T = 600^\circ\text{C}$; (б) $x = 0.4$, $T = 600^\circ\text{C}$; (в) $x = 0.6$, $T = 500^\circ\text{C}$; (г) $x = 0.8$, $T = 400^\circ\text{C}$; t (мин): 1 – 5; 2 – 25; 3 – 70; 4 – 190; 5 – 270; 6 – 365; 7 – 435; 8 – 540; 9 – 690; 10 – 880; 11 – 940; 12 – 1095; 13 – 1290; 14 – 1825.

но с этим происходит процесс формирования еще одного (хотя и менее выраженного) частичного самообращения J_{rT} – “низкотемпературного”. При этом температура низкотемпературного максимума ($T_{2\text{max}}$) на кривой J_{rT} с увеличением t также смещается в область более высоких температур ($110 \rightarrow 135^\circ\text{C}$ для гетерофазно-окисленных ТМ с исходным $x = 0.6$).

Так как гетерофазное окисление ТМ при высоких температурах приводит к существенному изменению состояния образца (изменяются составы фаз, образующих структуру распада, их относительные объемы, уровень напряжений отдельных областей этих фаз), было исследовано поведение J_{rT} на термически стабилизированных образцах. Для этих целей образцы ТМ окислялись при высоких температурах ($800\text{--}1000^\circ\text{C}$) в течение различного времени для создания на них стабильной ламеллярной структуры и выравнивания концентраций в пределах фаз, а затем подвер-

гались длительному отжигу при 600°C для снятия напряжений на границе ламелль–матрица. В результате этого низкотемпературного отжига наблюдалось постепенное уменьшение “высокотемпературного” частичного самообращения J_{rT} (рис. 2в–2д) вплоть до полного его вырождения (рис. 2г, 2д, рис. 3); “низкотемпературное” же аномальное поведение J_{rT} при этом сохранялось.

Влияние внешнего магнитного поля. Зависимость эффекта от напряженности намагничивающего поля при термонамагничивании была получена как в ходе окисления ТМ из исходного состояния, так и на термически стабилизированных образцах. В первом случае J_{rT} создавалась при охлаждении в полях 0.2 э (рис. 4а), 1 э (рис. 2а) и 5 э (рис. 4а), во втором – в интервале полей от 0.2 до 30 э (рис. 4б); при этом в обоих случаях поле было приложено на всем температурном интервале охлаждения от 600°C (температуры окисления данных образцов) до T_0 . Результаты этих экспери-

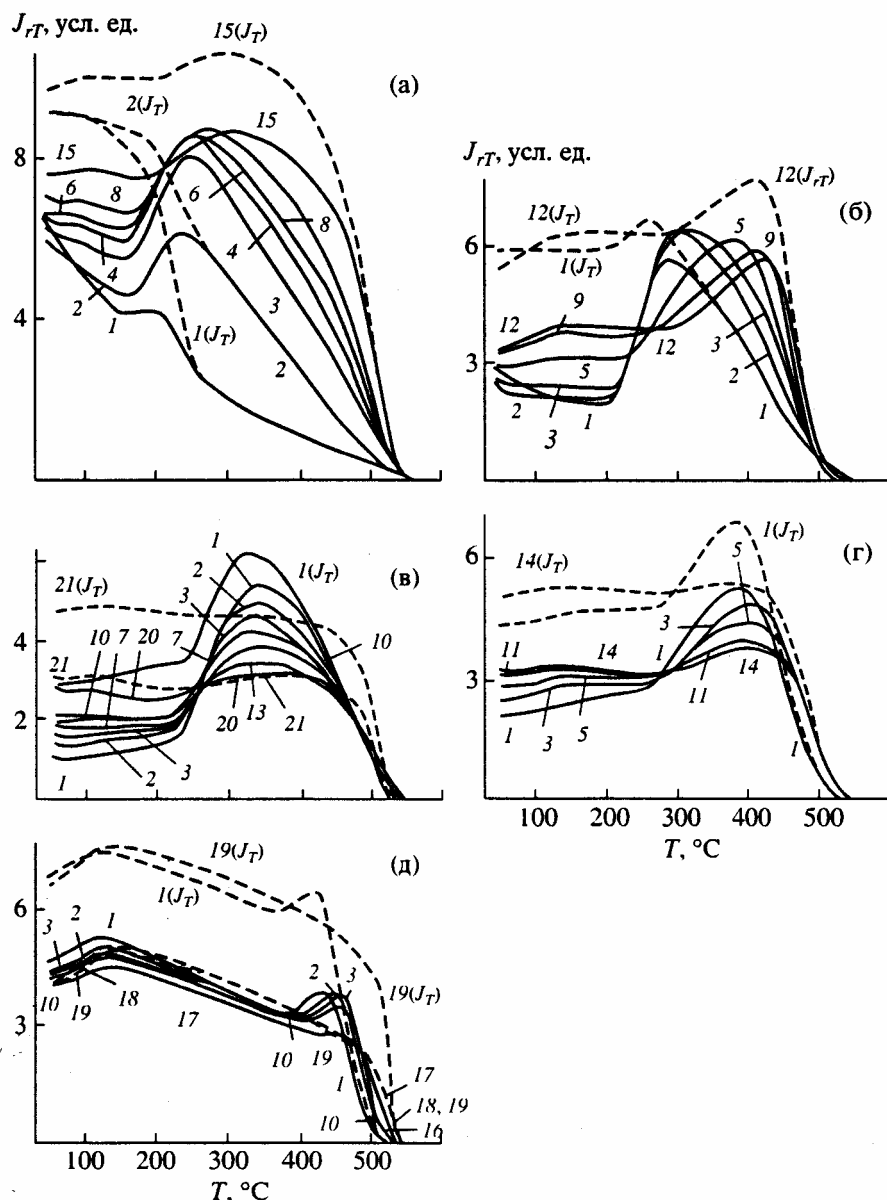


Рис. 2. Развитие во времени (t) эффекта частичного самообращения J_{rT} (кривые нагрева) и J_T (кривые охлаждения), полученных при охлаждении в поле 1 э гетерофазно-окисленных при разных температурах (T) образцов ТМ (с исходным $x = 0.6$): (а) при $T = 600^\circ\text{C}$ из исходного состояния; (б) при $T = 700^\circ\text{C}$ из исходного состояния; (в)–(г) при $T = 600^\circ\text{C}$ из предварительно отожженного состояния: 800°C в течение 2 ч (в), 800°C в течение 10 ч (г), 800°C в течение 60 ч (д); t (мин): 1 – 5; 2 – 25; 3 – 70; 4 – 150; 5 – 275; 6 – 320; 7 – 455; 8 – 680; 9 – 780; 10 – 1020; 11 – 1060; 12 – 1570; 13 – 1785; 14 – 1870; 15 – 1915; t (ч): 16 – 68; 17 – 139; 18 – 365; 19 – 631; 20 – 722; 21 – 1438.

ментов показывают, что эффект частичного (“высокотемпературного”) самообращения J_{rT} при увеличении H до 30 э сохраняется, но если при изменении поля в интервале 0.2...2.5 э величина эффекта пропорциональна H , то при охлаждении образцов в полях $H > 2.5$ э прирост ΔJ_{rT} постепенно уменьшается, при этом отклонение от пропорциональной зависимости $\Delta J_{rT}(H)$ при $H = 30$ э составило 25%.

Процесс подавления самообращения удобнее всего наблюдать, охлаждая от $T_{1\max}$ в разных по-

лях H фиксированную парциальную остаточную намагниченность $J_{grT}(T, T_{1\max})$, где $T > T_{1\max}$. На рис. 4в приведены кривые терморазмагничивания J_{rT} , полученных следующим образом. На гетерофазно-окисленном при 600°C в течение 32 ч. ТМ при охлаждении в поле $H = 1$ э создавалась $J_{grT}(600^\circ, 330^\circ\text{C})$, затем при $T = 330^\circ\text{C}$ (температура, соответствующая $T_{1\max}$ для данного образца) направление внешнего поля изменялось (момент переключения поля на графике обозначен вертикальной стрелкой). В этом случае

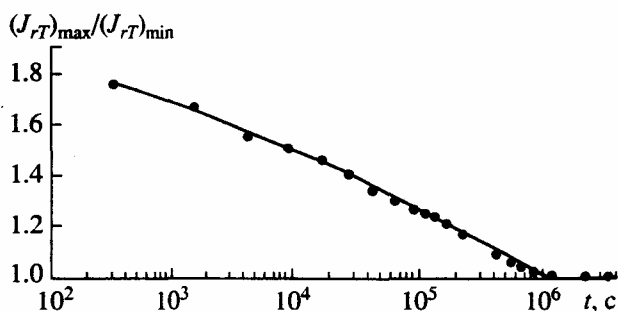


Рис. 3. Изменение во времени t (логарифмическая шкала) отношения $(J_{rT})_{\max}/(J_{rT})_{\min}$ на кривой J_{rT} , полученной при охлаждении в поле 1 э образца ТМ (с исходной $\chi = 0.6$) в процессе его окисления при 600°C из термически (1000°C , 2 ч) стабилизированного состояния.

намагниченность высокотемпературных компонент оставалась неизменной, а дальнейшее поведение кривых J_{rT} полностью определялось магнитными компонентами, блокирующимися ниже

$T_{1\max}$. Из рис. 4в хорошо видно, что по мере увеличения H зависимость $J_{rT}(T)$ стремится к нормальному виду, и в полях $H \geq 1.5$ э происходит подавление эффекта.

Магнитные свойства гетерофазно-окисленных ТМ. Для получения более полной информации о самообращении J_{rT} был проведен ряд дополнительных экспериментов по определению магнитных параметров, таких, как $J_s(T)$, J_{rs}/J_s и H_c на ТМ, подвергнутых гетерофазному окислению в разных условиях. Хотя на кривой $J_s(T)$ первого нагрева (до 600°C) наблюдается только одна фаза с температурой Кюри исходного ТМ, уже при охлаждении фиксируется увеличение намагниченности, а также появление новой фазы с более высокой температурой Кюри. Следует отметить, что говорить о новой фазе приходится с известной долей условности, так как, судя по термомагнитной кривой, мы имеем дело с широкой серией температур Кюри и (поскольку определенному составу соответствует определенная T_c) со столь

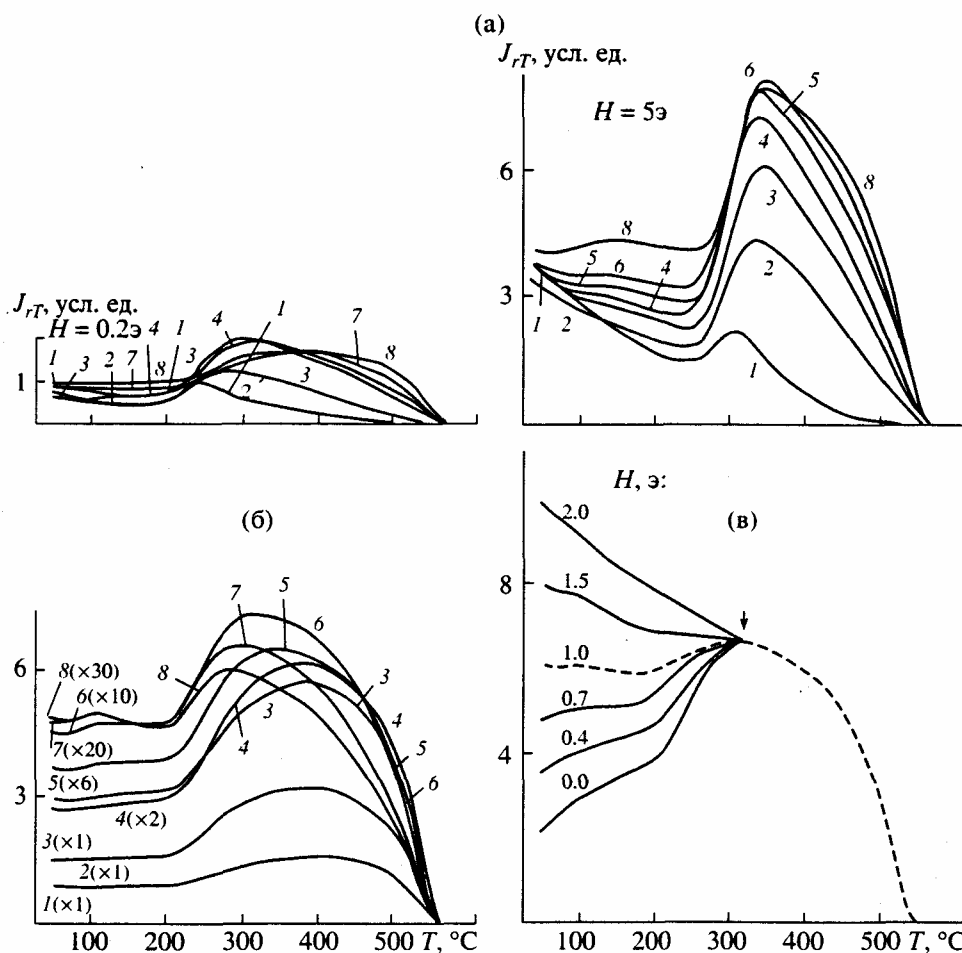


Рис. 4. Терморазмагничивание J_{rT} , полученных на гетерофазно-окисленных при 600°C в течение различного времени (t) образцах ТМ (с исходным $\chi = 0.6$) при их охлаждении в полях H различной величины: (а) из исходного состояния, $H = 0.2$ э и $H = 5$ э; t (мин): 1 – 5; 2 – 25; 2' – 70, 3 – 150, 4 – 275, 5 – 455, 6 – 700, 7 – 1425, 8 – 1845. (б) $t = 30$ ч, H (э): 1 – 0.2, 2 – 0.4, 3 – 0.7, 4 – 1.5, 5 – 5, 6 – 10, 7 – 20, 8 – 30; (в) см. объяснение в тексте.

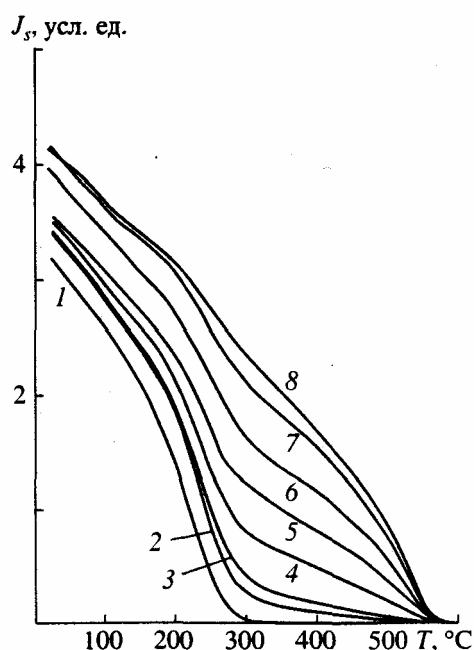


Рис. 5. Зависимость намагниченности насыщения (J_s) от температуры (T) образца ТМ (с исходным $x = 0.6$), окисленного при 600°C в течение различного времени: 1 – исходный образец, 2 – 25 мин, 3 – 1.5, 4 – 6, 5 – 21, 6 – 41, 7 – 108, 8 – 179 ч.

же широкой серией составов. Дальнейший отжиг приводит к росту магнетитовой компоненты, при этом точка перегиба на кривой $J_s(T)$, соответствующая T_c исходной матрицы, сохраняется. После более длительного окисления на кривой $J_s(T)$ ге-

Медианные поля $\tilde{H}_m$ (э) разрушения переменным магнитным полем парциальных остаточных намагниченностей, созданных в поле 1 э в различных температурных интервалах ΔT на образцах 1, 2 и 3, окисленных в различных температурных режимах

Образец $\Delta T, ^\circ\text{C}$	1	2	3
135–20	35	30	33
200–20	45	42	35
305–20	72	70	39
440–20	107	100	72
510–20	150	143	118
600–20	155	152	130
600–135	168	170	165
600–200	215	188	200
600–305	280	225	212
600–440	530	313	200
600–510	–	400	260

Примечание: образец 1 окислен при 600°C в течение 30 ч из исходного состояния, образец 2 – при 600°C в течение 921 ч из термически стабилизированного (при 1000°C в течение 2 ч) состояния, образец 3 – при 600°C в течение 631 ч из термически стабилизированного (800°C ; 60 ч) состояния.

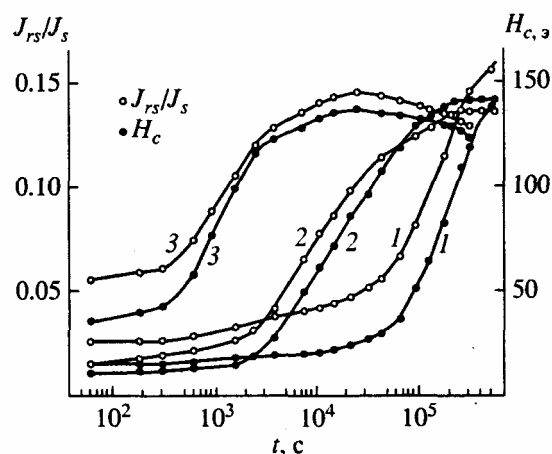


Рис. 6. Зависимость $J_{rs}/J_s(T_0)$ и $H_c(T_0)$ от времени окисления t (логарифмическая шкала) образцов ТМ (с исходным $x = 0.6$) при разных температурах (T): 1 – $T = 500$, 2 – 600 , 3 – 700°C .

терофазно-окисленного ТМ появляется перегиб, указывающий на существование низкотемпературной магнитной фазы с $T_c \approx 126^\circ\text{C}$ (рис. 5). Для гетерофазно-окисленных ТМ других исходных составов низкотемпературного перегиба на кривых $J_s(T)$ не наблюдается.

Нагревы исходных образцов при более высокой температуре ускоряют образование магнетитовой фазы, приводят к более быстрому исчезновению перегиба на кривых $J_s(T)$ в области T_c матрицы, незначительному смещению низкотемпературного перегиба в область более высоких температур и постепенному падению намагниченности, при этом максимальная точка Кюри (575°C) образца сохраняется.

Поведение структурно-чувствительных магнитных параметров (J_{rs}/J_s , H_c) в процессе окисления можно описать следующим образом: незначительный рост в течение некоторого времени (разного для разных температур), затем резкое их увеличение в несколько раз, особенно выраженное для низких T , и последующие небольшие изменения в течение длительного времени для более высоких температур.

Необходимо отметить, что наиболее резкое увеличение указанных параметров происходит значительно позже, чем появление первых признаков эффекта самообращения. Так, для 500°C самообращение проявляется уже после 5 мин прогрева, а резкий рост H_c и J_{rs}/J_s при этой температуре происходит только после 20 ч окисления и совпадает с появлением ламелльной структуры.

Магнитную стабильность различных областей гетерофазно-окисленных ТМ можно подробнее выяснить, создавая парциальные термоостаточные намагниченности (J_{rT}) и изучая их свойства. В таблице представлены результаты экспериментов, проведенных на термически стабилизиро-

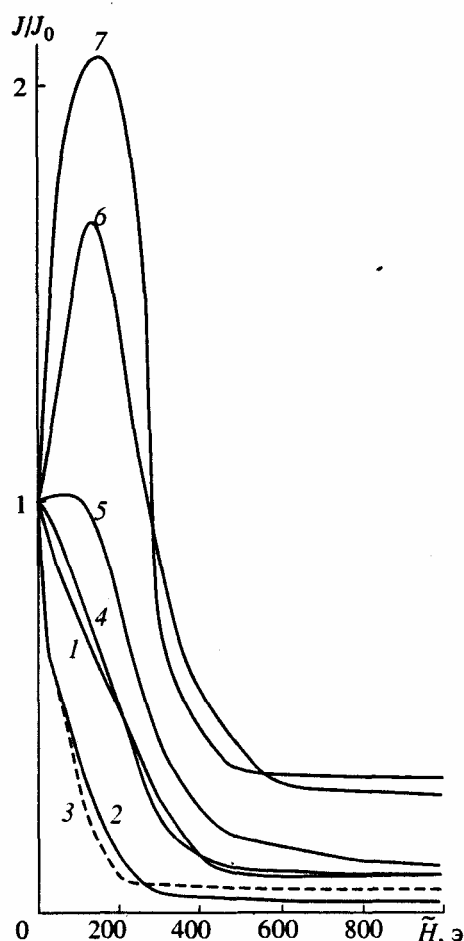


Рис. 7. Размагничивание в переменном магнитном поле $\tilde{H}$ парциальных термоостаточных намагниченностей $J_{грT}(T_2, T_1, T_2 > T_1)$, полученных при охлаждении в постоянном магнитном поле $H = 1$ э образца ТМ (с исходным $x = 0.6$) после его окисления при 700°C в течение 1570 мин: 1 — $J_{грT}(700, 20^\circ\text{C})$, 2 — $J_{грT}(450, 20^\circ\text{C})$, 3 — $J_{грT}(320, 20^\circ\text{C})$, 4 — $J_{грT}(275, 20^\circ\text{C})$, 5 — $J_{грT}(700, 320^\circ\text{C})$, 6 — $J_{грT}(700-402^\circ\text{C})$, 7 — $J_{грT}(700-450^\circ\text{C})$.

ванных образцах гетерофазно-окисленных ТМ и отражающие изменение медианных полей ($\tilde{H}_m$) разрушения переменным магнитным полем $J_{грT}(T_2, T_1, \text{ где } T_2 > T_1)$, созданных в поле 1 э. Сопоставление этих данных показывает, что в состав $J_{гТ}$ входят компоненты с различной магнитной стабильностью. Менее стабильные компоненты обусловлены низкотемпературными фазами, а наибольшей коэрцитивностью характеризуются фазы, ответственные за “высокотемпературное” самообращение $J_{гТ}$. Сравнение стабильностей разных $J_{грT}$ также показывает, что наложенный длительный низкотемпературный отжиг приводит к существенному понижению магнитной жесткости лишь фаз с $T_c > 300^\circ\text{C}$, при этом наиболее сильные изменения происходят в фазах с температурами Кюри, близкими к магнетитовым.

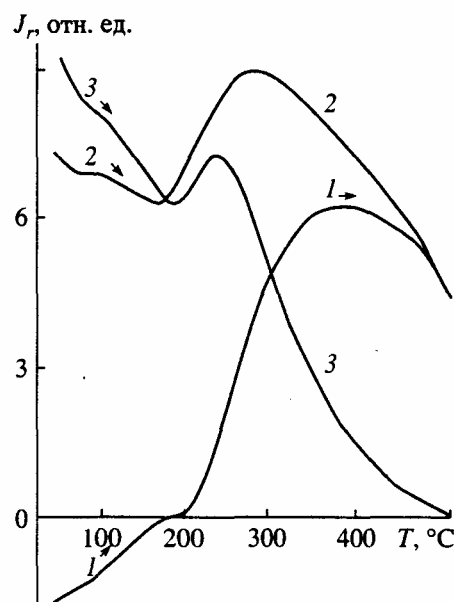


Рис. 8. Терморазмагничивание $J_{гс}$ (кривая 1), $J_{гс} + грТ$ (2) и $J_{грТ}$ (3), созданные в поле 1 э на гетерофазно-окисленном (при 500°C в течение 240 ч) ТМ (с исходным $x = 0.6$).

На рис. 7 представлены результаты по размагничиванию переменным магнитным полем $J_{грT}$, созданных при охлаждении в $H = 1$ э в разных температурных интервалах на образце гетерофазно-окисленного при 700°C в течение 30 ч. ТМ (для данного образца исходная $T_c \approx 270^\circ\text{C}$, $T_{l\max} \approx 470^\circ\text{C}$, $T_{\max} \approx 575^\circ\text{C}$). Как хорошо видно из графика, кривые $J_{грT}(\tilde{H})$ имеют аномальный ход, если парциальные намагниченности создавались при температурах, больших T_c исходного ТМ. Данный результат позволяет заключить, что аномальное поведение $J_{грT}(\tilde{H})$ связано с образованием отрицательных парциальных намагниченностей старой “исходной” фазы, происходящее под влиянием новой высокотемпературной фазы с T_c близкими к T_c магнетита. Так как в магнитном отношении более низкотемпературная компонента $J_{гТ}$ является и более мягкой, то, естественно, что она размагничивается первой, что и дает наблюдаемый рост результирующей остаточной намагниченности в ходе $\tilde{H}$ -чистки образца. Более подробное исследование поведения $J_{грT}$ в высокотемпературном интервале ($475...575^\circ\text{C}$) также показало, что режим отключения внешнего поля, приложенного при охлаждении образца от $T_{\max}$, лишь незначительно влиял на положение максимума на кривой $J_{грT}(T)$ ($470^\circ\text{C} \rightarrow 480^\circ\text{C}$). Надо полагать, что именно к интервалу $T_{с(матрицы)} < T \leq T_{l\max}$ принадлежат температуры Кюри той части “новой фазы”, которая намагничивается отрицательно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Чтобы понять механизм частичного самообращения термоостаточной намагниченности, необходимо рассмотреть и проанализировать основные стадии изменения ТМ в процессе их гетерофазного окисления. Движущей силой этого процесса является результирующее уменьшение свободной энергии термодинамически метастабильного состояния, а именно, катион-дефицитного ТМ, образующегося в результате окисления двухвалентного железа и появления соответствующего количества структурных вакансий. Устойчивость данной системы определяется степенью пересыщения вакансиями и зависит от концентрации дефектов – потенциальных центров образования зародышей новой фазы. Мелкие частицы ТМ, благодаря отсутствию в них крупных дефектов или включений, могут обладать значительной устойчивостью к распаду; величина пересыщения для них может порой достигать значительной степени, вплоть до окисления всего двухвалентного железа (степень окисления Z в этом случае равна 1). В крупных же зернах катион-дефицитных ТМ, концентрация дефектов в которых, как правило, на несколько порядков выше, с большой вероятностью может реализоваться гетерофазная система даже при относительно низкой концентрации вакансий (чаще всего $Z \sim 0.1$). Повышение температуры в этом случае лишь облегчает переход в гетерофазное состояние.

В случае реализации условий для гетерофазного окисления распад метастабильного твердого раствора ТМ происходит с образованием единичных ламелл гемоильменита (как правило, по краям зерен и трещинам [Цельмович, 1991]). На этом этапе окисления состав шпинельной фазы в межламелльном пространстве непрерывно изменяется от почти чистого магнетита в непосредственной близости к ламелле до состава исходного ТМ вдали от нее, что на наших термомагнитных кривых $J_s(T)$ (рис. 5) и отразилось в появлении сильно “размытого” магнитного превращения новой ферримагнитной фазы. Дальнейший этап окисления ТМ приводит к формированию сетки ламелл по всему объему зерна, увеличению объема магнетитовой фазы и, соответственно, к уменьшению объема исходного ТМ вплоть до его полного исчезновения. Последующее окисление образовавшегося магнетита приводит не к выделению гематита как самостоятельной фазы, а к его растворению гемоильменитовой фазе и росту ламелл. Такое “разбавление” гемоильменита гематитом закономерно уменьшает титанистость ромбоэдрической фазы. Разумеется, температура Кюри этой фазы будет повышаться, что также наблюдалось в нашем эксперименте.

До сих пор рассматривалось гетерофазное окисление ТМ только с точки зрения образования новых фаз, изменения их состава и относи-

тельных объемов. Однако, в ходе данного процесса происходят и существенные изменения в напряженном состоянии зерна. Так, еще на стадии образования катион-дефицитного ТМ, из-за значительного градиента образующихся вакансий, развиваются напряжения, способные, как показывают исследования [Akimoto и др., 1984; Petersen, 1987], привести к разрушению зерен и образованию на крупных кристаллитах системы трещин, разрушающих их на блоки размерами до 5 мкм [Petersen, 1987]. Поскольку образующиеся в ходе последующего гетерофазного окисления магнетитовая и гемоильменитовая фазы связаны когерентно (напомним, что плоскости 111 шпинельной фазы одновременно являются базисными плоскостями 0001 ромбоэдрической фазы), то из-за разности межатомных расстояний происходит генерация значительных упругих напряжений. Все это вместе приводит к тому, что различные объемы образца даже в пределах одной фазы становятся физически, в частности, магнитно, неоднородными.

Поскольку величина образующихся в ходе гетерофазного окисления ТМ напряжений пропорциональна объему выделяющихся фаз, то увеличение времени изотермических выдержек приведет к увеличению коэрцитивности образцов, отмеченному в проведенных экспериментах (рис. 6). Следует подчеркнуть, что такое увеличение коэрцитивности будет иметь место лишь до тех пор, пока сохраняется когерентность фаз. Увеличение напряжений выше критического уровня приведет к потере когерентности (фазы как бы проскользнут одна относительно другой) и, как следствие этого, к падению напряжений. Естественно, что коэрцитивность образца при этом упадет, что также наблюдалось в экспериментах (рис. 6).

Таким образом, установленные в ходе экспериментов закономерности в изменениях магнитных свойств ТМ однозначно отражают не только стадии их гетерофазного окисления, но и начальные стадии однофазного окисления, предшествующие распаду. Это дает возможность объяснить обнаруженное на них явление самообращения термоостаточной намагниченности.

На начальной стадии окисления, т.е. на стадии однофазного окисления до распада метастабильного твердого раствора и появления первых ламелл, возникающая в зерне система неоднородных напряжений неизбежно приведет к самообращению J_T по типу самообращения в магноманетите [Большаков и др., 1973], никеле [Мельников, 1974] и ферритах – галлатах и индатах магния [Большаков и др., 1978] и объясняется магнито-статическим взаимодействием напряженных и ненапряженных объемов в шпинельной фазе. Механизм возникновения самообращения в этом случае подробно рассмотрен в работе [Щербаков и др., 1975]. Процесс однофазного окисления по-

верхностных участков кристаллитов (а с ним и связано появление первых признаков самообращения) происходит очень быстро (первые минуты), и существенного изменения структурно-чувствительных параметров не происходит (рис. 6). Распад метастабильного твердого раствора с образованием ламелл находит отражение как в появлении второй фазы на температурной зависимости J_s (рис. 5), так и на существенном росте J_{rc}/J_s и H_c (рис. 6). В шпинельной фазе при этом происходит как изменение состава, так и увеличение упругих напряжений. Области, прилегающие к ламеллам, имеют более высокую температуру Кюри и являются более жесткими в магнитном отношении, т.е. происходит более глубокое дифференцирование по свойствам различных областей в пределах одной фазы. Естественным отражением этих процессов является усиление высокотемпературного эффекта самообращения и смещение его в область высоких температур.

Анализ полученных результатов приводит также к выводу, что “низкотемпературное” самообращение J_{rT} обусловлено межфазовым взаимодействием шпинельной и образующейся гемоильменитовой фаз. В самом деле, если самообращение обусловлено межфазовым взаимодействием, то оно должно совершаться при температуре Кюри “низкотемпературной” фазы. Соответствие (в пределах ошибки определения величины T_c) наблюдаемой температуры Кюри “низкотемпературной” фазы и T_{2max} на кривой $J_{rT}(T)$ подтверждает этот вывод.

Заметим также, что, поскольку в процессе окисления объем гемоильменитовой фазы увеличивается, то следует ожидать возникновения самообращения в ней за счет взаимодействия напряженных и ненапряженных областей. Возможно, что на начальной стадии формирования ламелл самообращение намагниченности этого типа мало, и вуалируется самообращением, обусловленным межфазовым взаимодействием.

Рассмотренные механизмы самообращения J_{rT} , созданной на гетерофазноокисленных ТМ, позволяют понять ряд особенностей в поведении эффекта, проявившихся в ходе экспериментов. Так, наиболее яркая выраженность “высокотемпературного” самообращения J_{rT} на гетерофазноокисленных ТМ с исходными $x = 0.4$ и $x = 0.6$ (рис. 1), очевидно, обусловлена более высоким уровнем напряжений, вызываемых образованием в данных ТМ ламелльных структур окисления (напомним характерное для процесса гетерофазного окисления ТМ соотношение [Цельмович, 1991]: при низких концентрациях титана (x) в исходном ТМ – мала концентрация образующихся ламелл, при высоких x – мала концентрация ячеек магнетита, что в обоих случаях и приводит к уменьшению уровня напряжений в зерне. “Ускоренное” развитие “высокотемпературного” эффекта при высо-

ких температурах (рис. 2б) определяется образованием в этих условиях меньшего количества зародышей гемоильменитовой фазы, интенсивным ростом ламелл и, как следствие этого, более быстрой релаксацией напряжений (рис. 6).

И, наконец, отсутствие эффекта самообращения J_{rT} при высокотемпературном окислении порошковых ТМ объясняется тем, что происходит очень быстрое их окисление и вместе с последним исчезают при нагреве напряженные области, уровень которых, безусловно, ниже, чем на монолитных образцах.

В ходе наших многолетних исследований свойств химической остаточной намагниченности (J_{rc}), образующейся на разных стадиях превращений ТМ (спинодального распада твердых растворов [Гапеев, Грибов, 1997], однофазного окисления ТМ [Гапеев, Грибов, 2000], распада катиондефицитных ТМ [Гапеев, Грибов, 1996] и гетерофазного окисления порошковых ТМ [Гапеев, Грибов, 1998; Гапеев, Грибов, 1999]), было также показано, что J_{rc} всегда жестче, чем термоостаточная намагниченность. Поэтому, в силу вышеизложенного, следовало ожидать более яркого проявления эффекта самообращения при создании J_{rc} . Проверка такой возможности была проведена на ТМ состава $x = 0.6$, подвергшихся гетерофазному окислению при 500°C в течение промежутка времени от 2 до 240 часов в присутствии постоянного магнитного поля $H = 1$ э. Самообращение определялось по аномальному ходу кривых охлаждения (при $H = 0$) и нагрева ($H = 0$) созданных J_{rc} . В ходе данных экспериментов, на начальных стадиях гетерофазного окисления ТМ (где наиболее выражен эффект “высокотемпературного” самообращения J_{rT}) было обнаружено полное самообращение J_{rc} (т.е. значения $J_{rc}(T_0)$ всегда были отрицательными), причем с ростом величины $J_{rc}(500^\circ\text{C})$ аномальное поведение $J_{rc}(T, H = 0)$ в процессе охлаждения становится более выраженным. Наложение на $J_{rc}(500^\circ\text{C})$ парциальной термоостаточной намагниченности $J_{grT}(500^\circ\text{C}, 20^\circ\text{C}, H = 1$ э) показало, что кривая нагрева $J_{rc+grT}(T, H = 0)$ также имеет аномальный характер (рис. 8, кривая 2), однако отрицательных значений суммарной намагниченности при этом не наблюдается. Существенно, что измеренные при T_0 величины J_{rc+grT} всегда были меньше соответствующим им значениям $J_{grT}(500^\circ\text{C}, 20^\circ\text{C})$.

Таким образом, гетерофазное окисление ТМ из-за возможности связанного с ним явления частичного самообращения термоостаточной намагниченности наряду с самообращением химической остаточной намагниченности может приводить в некоторых случаях к значительному снижению J_n , и быть ответственным за появление магнитных аномалий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты 00-05-65242 и 00-05-74068.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Большаков А.С., Гапеев А.К., Дашевская Д.М., Мельников Б.Н., Щербаков В.П. Аномальные свойства термоостаточной намагниченности искусственных ферритов // Изв. АН СССР. Сер. Физика земли. 1978. № 3. С. 73–83.
- Большаков А.С., Мельников Б.Н., Дашевская Д.М. Частичное самообращение намагниченности в магнетитах Ковдора // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1973. № 6. С. 103–109.
- Гапеев А.К., Грибов С.К. Поведение химической остаточной намагниченности, образующейся при однофазном окислении и последующем распаде титаномагнетитов. Палеомагнетизм и магнетизм горных пород. Тез. докл. Всерос. семинара, Борок, 3–9 июня 1996 г. М.: ОИФЗ РАН. 1996. С. 2225.
- Гапеев А.К., Грибов С.К. Распад твердых растворов в системе магнетит–ульвошинель. Палеомагнетизм и магнетизм горных пород. Тез. докл. Всерос. семинара, Борок, 29 сент.–3 окт. 1997 г. М.: ОИФЗ РАН. 1997. С. 27–28.
- Гапеев А.К., Грибов С.К. Поведение химической и термоостаточной намагниченностей при гетерофазном окислении титаномагнетитов. Палеомагнетизм и магнетизм горных пород: теория, практика, эксперимент. Тез. докл. Международного семинара, Борок, 26–30 окт. 1998 г. М.: ОИФЗ РАН. 1998. С. 19–20.
- Гапеев А.К., Грибов С.К. Влияние гетерофазного окисления на магнитные характеристики титаномагнетитов. Палеомагнетизм и магнетизм горных пород: теория, практика, эксперимент. Тез. докл. Международного семинара, Борок, 18–22 окт. 1999 г. М.: ОИФЗ РАН. 1999. С. 15–16.
- Гапеев А.К., Грибов С.К. Соотношения разных видов остаточной намагниченности однофазноокисленных титаномагнетитов. Палеомагнетизм и магнетизм горных пород: теория, практика, эксперимент. Тез. докл. Международного семинара, Борок, 25–29 сент. 2000 г. М.: ГЕОС. 2000. С. 13–14.
- Гапеев А.К., Цельмович В.А. Состав гетерофазноокисленных природных и синтетических титаномагнетитов // Физика Земли. 1998. № 10. С. 42–49.
- Жилева В.А., Колесников Л.В., Петрова Г.Н. О частичном самообращении термоостаточной намагниченности у природных ферромагнетиков ряда FeFe_2O_4 – Mg_2TiO_4 // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1970. № 10. С. 59–70.
- Жилева В.А., Колесников Л.В., Петрова Г.Н., Тихонов Л.В. Самообращение в магнетитовых титаномагнетитах и его физическая природа // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1971. № 6. С. 48–56.
- Жилева В.А., Кудрявцева Г.П. Самообращение термоостаточной намагниченности при неполной гомогенизации структур распада твердого раствора FeFe_2O_4 – MgAl_2O_4 // Геомагнетизм и аэрономия. 1974. Т. XIV. № 4. С. 715–720.
- Мельников Б.Н. Самообращение остаточной намагниченности деформированных ферромагнетиков. Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИФЗ АН СССР. 1974.
- Мельников Б.Н., Хисина Н.Р. Спинодальный распад и связанное с ним самообращение намагниченности в титаномагнетитах из рифтовых зон Африки // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1976. № 10. С. 84–92.
- Минибеев Р.А., Мясников В.С., Петрова Г.Н. Об одном случае самообращения остаточной намагниченности // Изв. АН СССР. Сер. Физика земли. 1966. № 8. С. 96–101.
- Трухин В.И., Жилева В.А., Томилин Е.Ф., Конилов А.Н. Особенности и возможный механизм самообращения TRM синтезированных гемоильменитов // Физика Земли. 1997. № 2. С. 52–59.
- Трухин В.И., Караевский С.Х. Самообращение намагниченности природных пикроильменитов. М.: МГУ. 1996. 56 с.
- Щербаков В.П., Большаков А.С., Мельников Б.Н. Аномальная температурная зависимость остаточной намагниченности ферромагнетиков // Докл. АН СССР. 1975. Т. 224. № 6. С. 1315–1317.
- Цельмович В.А. Исследование процессов гетерофазного окисления синтетических и природных титаномагнетитов. Дисс. канд. физ.-мат. наук. М.: ИФЗ АН СССР. 1991.
- Akimoto T., Kinoshita H., Furuta T. Electron microprobe study on processes of lowtemperature oxidation of titanomagnetite // Earth Planet. Sci. Lett. 1984. V. 71. P. 263–278.
- Heller F., Markert H., Schmidbauer E. partial selfreversal of natural remanent magnetization of an historical lava flow of Int. Etna (Sicily) // J. Geophys. 1979. V. 45. P. 235–257.
- Hoffman K.A. Cation diffusion processes and self-seversal of thermoremanent magnetization in the ilmenite-hematite solid solution series // Geophys. J. R. Astr. Soc. 1975. V. 41. P. 65–80.
- Hoffman K.A. Self-reversal of thermoremanent magnetization in the ilmenite-hematite system: order-disorder symmetry and spin alignment // J. Geophys. Res. 1992. V. 97. NB7. P. 10883–10895.
- Hoffmann V., Fehr K.Th. Micromagnetic, rockmagnetic and mineralogical studies on dacite pumice from the Pinatubo eruption (1991, Phillipines) showing self-reversed TRM // Geophys. Res. Lett. 1996. V. 23. № 20. P. 2835–2838.
- Ishikawa Y., Syono Y. Order-disorder transformation and reverse thermo-remanent magnetism in the FeTiO_3 – Fe_2O_3 system // J. Phys. Chem. Solid. 1963. V. 24. P. 517–532.
- Kennedy L.K. Self-reversed thermoremanent magnetization in a late Brunhes dacite pumice // J. Geomag. Geoelectr. 1981. V. 33. P. 429–448.
- Neel L. L'inversion de l'aimantation permanente des roches // Ann. Geophys. 1951. V. 7. P. 90–102.
- Neel L. Some theoretical aspects of rock-magnetism // Adv. Phys. 1955. V. 4. № 14. P. 191–243.
- Ozima M., Funaki M., Hamada N., Aramaki S., Fujii T. Self-reversal of thermo-remanent magnetization in pyroclastics from the 1991 eruption of Mt. Pinatubo, Phillipines // J. Geomag. Geoelectr. 1992. V. 44. P. 979–984.
- Petersen N. Observation of strunke cracks in ocean floor titanomagnetites // Phys. Earth Planet. Inter. 1987. V. 46. № 1–3. P. 197–205.
- Ueda S. Thermo-remanent magnetism as a medium of paleomagnetism with special reference to reverse thermo-remanent magnetism // Jpn. J. Geophys. 1958. V. 11. № 1. P. 1–123.