

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 537.621:539.12.04

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В БИОТИТЕ
ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИУ. Абдурахманов^{*)}, А.Б. Грановский, А.А. Радковская, М.Х. Усманов^{*)},
Ш.М. Шарипов^{*)}, В.П. Югай^{*)}

(кафедра магнетизма)

E-mail: anna@magn.phys.msu.su

Выполнен анализ зависимостей магнитной восприимчивости природного минерала биотита от температуры и времени термической обработки. Описаны вероятные физико-химические процессы, ответственные за указанные зависимости.

Введение

Магнитная восприимчивость известково-гипсовой штукатурки, которая используется для отделки стен в помещениях, при термическом воздействии необратимо изменяется [1]. Это явление можно использовать в пожарно-технической экспертизе при обследовании мест пожаров [1–3]. Как предполагается [2, 3], указанное необратимое изменение магнитной восприимчивости обусловлено присутствием в известково-гипсовой штукатурке природного минерала биотита, входящего в состав строительного песка и обладающего термоиндикаторными свойствами [4]. В настоящей работе рассматриваются физико-химические процессы, протекающие в биотите при термической обработке и определяющие характер экспериментально наблюдаемых зависимостей магнитной восприимчивости этого минерала от температуры и времени указанной обработки.

Экспериментальные данные

В исследованиях использовался биотит из гранодиоритов Кайтезекского массива (Южный Памир), который был подвергнут тонкой очистке и любезно предоставлен нам сотрудниками Института геологии Таджикистана А. Норматовым и Т.Д. Джураевым.

Термическая обработка образцов биотита проводилась в лабораторной муфельной печи, позволяющей осуществлять нагрев до 1000 °С. Температура измерялась с помощью хром-алюмелевой термопары и поддерживалась при заданном значении с точностью ± 30 °С. Навески биотита (1 ± 0.001) г засыпали в кварцевые пробирки и нагревали при определенной фиксированной температуре в течение заданного времени, после этого охлаждали до комнатной температуры и извлекали из пробирок.

Измерения магнитной восприимчивости выполняли с помощью обычного геофизического прибора — измерителя ИМВ-2, который позволяет прово-

дить измерения в пределах от $2 \cdot 10^{-6}$ до 5 ед. СГСМ с погрешностью не более 5%. Биотит засыпали в кювету, которую затем помещали на рабочую поверхность датчика ИМВ-2. Измерения магнитной восприимчивости выполняли сначала на образцах в исходном состоянии (не подвергнутых термической обработке), затем после термической обработки.

Характеристика биотита, использованного в исследовании, методики термической обработки и измерения магнитной восприимчивости подробно описаны в работе [4].

На рис. 1 приведены графики зависимости магнитной восприимчивости χ от температуры термической обработки T для образцов биотита, под-

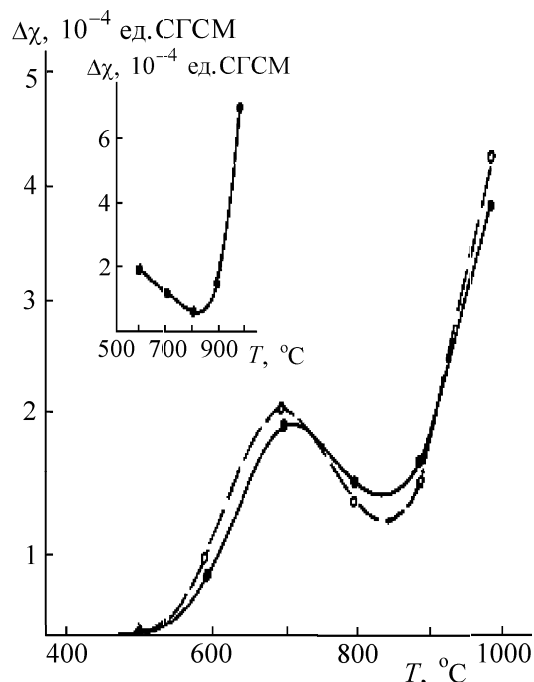


Рис. 1. Зависимость изменения магнитной восприимчивости биотита $\Delta\chi = \chi - \chi_0$ (χ_0 — магнитная восприимчивость биотита до термической обработки) от температуры при термической обработке в течение времени $t = 20$ мин (сплошная линия) и 40 мин (пунктирная линия), на вставке — при $t = 180$ мин

^{*)} МВД Республики Узбекистан, Ташкент.

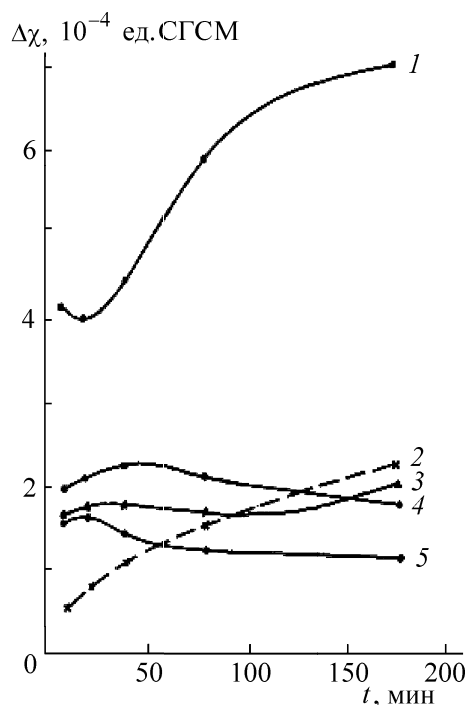


Рис. 2. Зависимость изменения магнитной восприимчивости биотита $\Delta\chi = \chi - \chi_0$ от времени термической обработки при $T = 600$ (2), 700 (4), 800 (5), 900 (3) и 970°C (1)

вергнутых указанной обработке в течение 20 и 40 мин. Графики зависимости χ от T для других значений времени термической обработки t имеют аналогичный вид, за исключением графика для образца, прошедшего обработку в течение 180 мин (вставка на рис. 1). На рис. 2 приведены графики зависимости χ от t для фиксированных значений температуры T .

Интерпретация экспериментальных данных

Наблюдаемый сложный характер изменения магнитной восприимчивости биотита при варьировании температуры и времени термической обработки свидетельствует о том, что термическое воздействие вызывает в нем протекание нескольких, различных по своей природе физико-химических процессов. Исходя из вида графиков, представленных на рис. 1, можно говорить по меньшей мере о трех процессах, первый из которых определяет поведение магнитной восприимчивости χ при температуре T в диапазоне $500\text{--}700^\circ\text{C}$, второй — при $T = 700\text{--}850^\circ\text{C}$ и третий — при $T = 850\text{--}970^\circ\text{C}$.

Как следует из рис. 2, вклады от указанных процессов проявляются также на графиках зависимости χ от времени термической обработки t . При $T = 600^\circ\text{C}$ зависимость χ от t формируется в основном первым процессом (монотонное изменение χ во всем рассматриваемом диапазоне времени вплоть до 180 мин). По мере увеличения T происходит интенсификация этого процесса; для его завершения требуется все меньше и меньше времени. При $T = 700\text{--}900^\circ\text{C}$ этот процесс определяет

форму только начального участка зависимости χ от t , причем этот участок тем уже, чем выше T . При 970°C вклад от этого процесса маскируется преобладающим вкладом от других процессов. Последнее, в частности, объясняет отличие вида начальных участков зависимости χ от T для $t = 180$ мин и для других значений t . При $T = 700$ и 800°C на зависимости χ от t наблюдаются линейные участки, происхождение которых может быть связано со вторым процессом, протекающим в биотите при термическом воздействии. Начиная с температуры $T \approx 900^\circ\text{C}$ при больших значениях t начинает проявляться вклад от третьего процесса, который определяет увеличение χ по мере дальнейшего возрастания t , и расширение этого участка кривой в область низких t при увеличении T .

Как известно, термическая обработка биотита вызывает окисление содержащихся в нем двухвалентных ионов железа до трехвалентного состояния [5]. Процесс окисления ионов Fe^{2+} в биотите сопровождается дегидроксилизацией (разрушением гидроксильных групп). Изменение содержания ионов Fe^{2+} наблюдается уже начиная с $T = 500^\circ\text{C}$, и при $T = 700 \div 750^\circ\text{C}$ практически все ионы железа находятся в трехвалентном состоянии, причем при температурах $T = 500 \div 700^\circ\text{C}$ содержание ионов Fe^{2+} непрерывно и монотонно уменьшается [6], что коррелирует с полученным нами непрерывным и монотонным увеличением магнитной восприимчивости в этом же диапазоне температур (рис. 1).

Разрушение ОН-групп, происходящее в биотите при окислении ионов Fe^{2+} , ведет к искажению координационных октаэдров и изменению взаимодействий между ионами из-за изменения межатомных расстояний и характера их окружения, что должно привести к изменению магнитных свойств этого минерала. Искажения октаэдрического слоя при окислении и дегидроксилизации вообще характерны для триоктаэдрических структур [7]. Нарушение зарядового равновесия в таких структурах, возникающее из-за увеличения заряда октаэдрического слоя при окислении железа, приводит к увеличению притяжения между межслоевыми катионами и трехслойными пакетами [8]. Следствием этого должно быть сжатие кристаллической решетки вдоль оси c . И действительно, такое явление наблюдалось нами для исследованных образцов биотита после их термической обработки [4].

Таким образом, исходя из изложенного выше, можно заключить, что вызываемое термической обработкой необратимое изменение магнитной восприимчивости биотита при его нагреве в диапазоне $T = 500 \div 700^\circ\text{C}$ связано с процессом окисления ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} и обусловлено возникающим в результате этого процесса изменением кристаллической структуры биотита, характера и энергии вза-

имодействия ионов железа в его кристаллической решетке.

Вклад от другого процесса, протекающего в биотите при его термообработке, проявляется на участке зависимости χ от T , лежащем между 700 и 850°C. Этот участок характеризуется уменьшением χ при нагреве. На графиках зависимости χ от времени нагрева этому процессу соответствуют участки с линейным изменением χ . При увеличении T указанные участки расширяются в сторону меньших t за счет уменьшения участков, на которых доминирует вклад, обусловленный окислением ионов железа. Рассмотрим природу этого процесса.

Термодинамические исследования окисных соединений переменного состава показали, что статистически беспорядочное размещение вакансий и ионов повышенной зарядности в этих соединениях энергетически невыгодно [9]. Минимуму электростатической составляющей энергии решетки нестехиометрических окислов отвечает такое размещение дефектов, при котором вакансии находятся по возможности дальше друг от друга, а ионы повышенной зарядности — вблизи вакансий. Другими словами, окислы переменного состава в термодинамически равновесном состоянии могут иметь субмикронеоднородную структуру. В работе [10] путем моделирования на ЭВМ распределения октаэдрических катионов в слюдах было показано, что ионы Fe^{3+} имеют тенденцию к образованию многоатомных группировок, размещающихся вокруг вакансий, т.е. слюды также не могут описываться классической моделью атомной структуры, в которой дефекты распределены беспорядочно.

Таким образом, исходя из сказанного выше, можно считать вероятным образование в биотите субмикронеоднородной структуры, возникающей в результате агрегации ионов Fe^{3+} вокруг вакансий.

Рассмотрим с этих позиций поведение магнитной восприимчивости биотита при термообработке в диапазоне температур 700 ÷ 850°C.

При образовании в биотите указанной выше субмикронеоднородной структуры энергетически выгодным для двух соседних ионов Fe^{3+} является состояние с противоположным направлением спинов (спин-спаренное состояние). Образование спин-спаренных состояний должно приводить к уменьшению содержания парамагнитных центров в веществе и соответственно к уменьшению его магнитной восприимчивости. Согласно данным, полученным с помощью ЭПР-спектроскопии, при термообработке в диапазоне $T = 700 \div 850^\circ C$ содержание парамагнитных центров в биотите монотонно уменьшается по мере увеличения температуры [11], что объясняет монотонное уменьшение магнитной восприимчивости на рассматриваемом участке зависимости χ от T . Так как процесс образования спин-спаренных состояний является диффузионным, концентрация парамагнитных центров, а следовательно и магнит-

ная восприимчивость, должна изменяться линейно при изменении t . Действительно, на графиках экспериментальных зависимостей концентрации парамагнитных центров и магнитной восприимчивости от t наблюдаются линейные участки, соответствующие одному и тому же диапазону t . Далее, скорость протекания процесса образования спин-спаренных состояний зависит от температуры: она тем выше, чем больше температура, поэтому образцы биотита, прошедшие термическую обработку при более высоких температурах, должны иметь более низкие значения магнитной восприимчивости, и это также подтверждается экспериментальными данными.

Таким образом, вторым вероятным процессом, протекающим в биотите при его термической обработке, является образование субмикронеоднородной структуры путем агрегации ионов Fe^{3+} вокруг вакансий с переходом соседних ионов Fe^{3+} в агрегатах в спин-спаренное состояние.

Рассмотрим природу третьего процесса, определяющего поведение МВ биотита при $T > 850^\circ C$.

Можно ожидать, что при высоких температурах, близких к температурам твердофазного синтеза (800 ÷ 1000°C), указанные выше субмикронеоднородные области в биотите, объединяясь, образуют зародыши гематитовой фазы. (Как известно [12], гематит Fe_2O_3 представляет собой соединение, элементарная ячейка которого состоит из четырех ионов Fe^{3+} и шести ионов O^{2-} ; ионы кислорода образуют плотную гексагональную упаковку, октаэдрические пустоты которой на две трети заполнены ионами Fe^{3+} .)

Появление частиц Fe_2O_3 в образцах биотита объясняет наблюдаемое увеличение магнитной восприимчивости этих образцов в результате термообработки при $T > 850^\circ C$. Магнитная восприимчивость указанных образцов биотита складывается из магнитных восприимчивостей собственно биотита и присутствующих в них частиц гематита. Последний относится к классу магнитоупорядоченных соединений, называемых слабыми ферромагнетиками, и имеет более высокое значение χ , чем парамагнетик биотит. Быстрое увеличение χ при $T > 900^\circ C$ обусловлено активизацией роста концентрации гематитовой фазы с увеличением T . Вклад в магнитную восприимчивость от гематитовой фазы наблюдается также на зависимостях χ от t : небольшой подъем кривой в области $t > 120$ мин для $T = 900^\circ C$ и значительный подъем при всех значениях t , когда $T = 970^\circ C$.

Существенным аргументом в пользу предположения об образовании в биотите при высоких температурах именно гематитовой фазы является факт уменьшения намагниченности биотита при температуре 4,2 К после термической обработки при высоких температурах [13]. Указанное уменьшение намагниченности биотита связано с тем, что гематит при температурах ниже точки Мориана (250 К)

является чистым антиферромагнетиком с равным нулю суммарным магнитным моментом, и поэтому гематитовая фаза в образцах биотита при 4,2 К не дает вклада в намагниченность, а ее образование ведет к уменьшению числа парамагнитных ионов.

Заключение

Показано, что основными процессами, протекающими в биотите при термической обработке и формирующими зависимости его магнитной восприимчивости от температуры и времени термической обработки, могут быть следующие: окисление ионов Fe^{2+} до трехвалентного состояния; образование в биотите субмикронной неоднородной структуры путем агрегации части ионов Fe^{3+} вокруг вакансий с переходом этих ионов в спин-спаренное состояние; образование при высоких температурах гематитовой фазы и выделение частиц гематита при охлаждении образцов биотита до комнатной температуры.

Литература

1. Азимов З.А., Гаипов Б.Н., Данилов А.В. и др. // Докл. АН УзССР. 1988. № 6. С. 29.
2. Усманов М.Х. // Пожаровзрывобезопасность. 1997. № 4. С. 24.
3. Bruschlinsky N.N., Danilov A.V., Muminov K.M. et al. // Fire Technology. 1997. **33**, No. 3. P. 195.

4. Аминов А.А., Данилов А.В., Скачкова Л.А. и др. // ДАН УзССР. 1988. № 8. С. 31.
5. Бельштерли М.К., Турцева А.А. // Тр. Ин-та геол. наук АН СССР. 1940. № 44. Петрогр. серия, № 14.
6. Иваницкий В.П., Калиниченко А.М., Мяташ И.В. Изучение механизма окисления и дегидроксиляции некоторых слюд. Киев: Изд. АН УССР, 1975.
7. Калиниченко А.М., Литовченко А.С., Мяташ И.В. и др. Особенности кристаллохимии слоистых алюмосиликатов по данным радиоспектроскопии. Киев: Наукова думка, 1974.
8. Barshad I, Kishk F.M. // Science. 1968. **71**. P. 1401.
9. Третьяков Ю.Д. Термодинамика ферритов. Л.: Химия, 1967.
10. Krzanovsky W.J., Newman A.C.D. // Miner. Mag. 1972. **38**. P. 926.
11. Усманов М.Х., Абдурахманов У., Шарипов Ш.М. и др. Актуальные проблемы пожарной безопасности и подготовки кадров: Матер. научн.-практ. конф. Ташкент: ВПТШ МВД РУз, 1995. С. 173.
12. Крупица С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М.: Мир, 1976.
13. Усманов М.Х., Югай В.П., Грановский А.Б. и др. // ДАН УзССР. 1989. № 8. С. 31.

Поступила в редакцию
16.05.01

УДК 538.245

ИЗМЕРЕНИЯ МАГНИТНЫХ ПАРАМЕТРОВ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ПЛЕНОК

Л.И. Антонов, Л.М. Коренкова, Т.Н. Летова, И.М. Сараева, Д.Г. Скачков

(кафедра общей физики для физического факультета)

E-mail: skachkov@genphys.phys.msu.su

Представлен новый метод вычислений магнитных параметров ферромагнитной пленки, основанный на измерениях вращающего механического момента, действующего на пленку в условиях ее равновесия в магнитном поле.

Введение

Измерение магнитных параметров ферромагнитных пленок необходимо, с одной стороны, для контроля магнитных свойств пленок в процессе их производства, с другой — для изучения механизмов магнитного упорядочения и характера протекающих в пленках процессов.

Основными параметрами ферромагнитных пленок являются спонтанная намагниченность M_s [1] и постоянная магнитной анизотропии K [2, № 93], а также их удвоенное отношение $H_K = \frac{2K}{M_s}$, называемое полем анизотропии.

Очень часто для определения этих параметров используются косвенные методы, например метод, основанный на коллапсе [2, № 251] цилиндриче-

ского магнитного домена [3] или на ферромагнитном резонансе [4], и др. Однако существует прямой метод измерения, связанный с определением пондеромоторного взаимодействия намагниченного магнетика с внешним магнитным полем [5]. Основу этого метода, отличающегося простотой и высокой точностью, составляет магнитный вращательный (торсионный) магнитометр [6], работа которого связана с определением вращательного механического момента, действующего на пленку во внешнем магнитном поле, по углу ψ закручивания нити подвеса с известной постоянной кручения D ($L_{\text{mech}} = D\psi$).

Общая схема работы такого магнитометра показана на рис. 1 и 2, которые различаются лишь способом подвеса магнитной пленки, связанным