

ГОМОГЕНИЗАЦИЯ ТИТАНОМАГНЕТИТОВ СО СТРУКТУРАМИ РАСПАДА МАГНЕТИТ–УЛЬВОШПИНЕЛЬ ПО ДАННЫМ ТЕРМОМАГНИТНОГО АНАЛИЗА: МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТ

© 2016 г. Ш. З. Ибрагимов, Т. Р. Закиров

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия
Институт геологии и нефтегазовых технологий, г. Казань, Россия

E-mail: Shamil.Ibragimov@ksu.ru

E-mail: timurz0@mail.ru

Поступила в редакцию 22.09.2014 г.

Представлена трехмерная модель для описания процесса гомогенизации титаномагнетитов со структурами распада магнетит–ульвошпинель в ходе термомагнитного анализа. Проанализированы влияние размерности и формы структур распада, состав первичного титаномагнетита на вид кривой повторного нагрева зависимости намагниченности насыщения от температуры. Сделан вывод о том, что наибольшее влияние имеет фактор размерности структур распада, форма и состав оказывают существенное влияние только при малых размерах структур распада. Предложена методика оценки размерности структур распада по термомагнитной кривой. При сопоставлении распределения размерности структур распада по данным электронной микроскопии и анализе термомагнитной кривой по одному образцу получена хорошая сходимость результатов.

Ключевые слова: гомогенизация структур распада, магнетит, ульвошпинель, размер структур распада, диффузия, термомагнитные кривые.

DOI: 10.7868/S0002333716010051

ВВЕДЕНИЕ

Для траппов Якутской алмазоносной провинции типичны титаномагнетиты со структурами распада магнетит–ульвошпинель. В результате распада гомогенного титаномагнетита состава $Fe_{(3-x)}Ti_xO_4$ образуются ламели, обогащенные ульвошпинелью, и матрица, обогащенная магнетитом. По данным просвечивающей электронной микроскопии установлено, что матрицы представляют собой прямоугольные образования от кубической формы до параллелепипедов с удлинением до 3. Размеры матриц и ламелей в одном образце колеблются в довольно широких пределах: для матриц от первых десятков нанометров до первых сотен нанометров, для ламелей от 10 до 50 нм [Feinberg, 2006]. Диагностика титаномагнетитов со структурами распада магнетит–ульвошпинель уверенно проводится при анализе термомагнитных кривых индуктивной намагниченности насыщения первого и повторного нагревов пробы [Артемова, 1988]. При нагреве пробы изменяются составы фаз распада и их относительные объемы [Мельников, 1976; Печерский, 1975]. Гомогенизация структур распада – процесс, контролируемый диффузией [Price, 1980]. В работе [Price, 1981] бы-

ли определены параметры взаимодиффузии ионов железа и титана в титаномагнетитах со структурами распада магнетит–ульвошпинель: энергия активации (ΔE) 203 кДж/моль и значение предэкспоненциального члена (D_0) $2.38 \times 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$.

В работе [Ибрагимов, 1997] была предпринята попытка по данным термомагнитного анализа оценить состав первичного титаномагнетита для образцов, содержащих структуры распада магнетит–ульвошпинель. В основу модели расчета были заложены допущения: одинаковый размер структур распада, форма структур распада кубическая и одномерность расчета диффузии (по профилю).

В данной работе поставлены задачи:

– на основе модели трехмерной диффузии проанализировать распределение относительных объемов фаз в зависимости от размеров, формы и первичного состава при нагреве пробы;

– по каждому распределению построить термомагнитную кривую;

– сопоставить результаты экспериментов с данными моделирования.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Модель разрабатывалась для интерпретации экспериментальных данных, полученных на установке дифференциального термомагнитного анализа (ДТМА) [Буров, 1981]. В установке ДТМА реализованы следующие условия: начальная температура (T_0) 20°C; конечная температура нагрева (T_k) 720°C; скорость нагрева пробы 100 град/мин (1.66 град/с); нагрев пробы происходит по линейному закону $T = T_0 + 1.66t$, где T – значение температуры пробы в момент времени t (с).

Рассмотрим процесс диффузии ионов титана из ламели в матрицу (рис. 1). Закон сохранения переноса вещества запишем в виде уравнения конвективной диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right), \quad (1)$$

где C – концентрация титана, D – коэффициент диффузии.

При повышении температуры исследуемой области путем нагрева, коэффициент диффузии будет увеличиваться согласно соотношению Аррениуса:

$$D = D_0 \exp(-\Delta E/RT), \quad (2)$$

где: R – газовая постоянная, равная 8.31 кДж/(моль К); T – температура. При расчетах параметры D_0 и ΔE были приняты [Price, 1981]: $D_0 = 2.4 \times 10^{-7}$ м²/с, $\Delta E = 203$ кДж/моль.

Область диффузии в проекции на плоскость XY представлена на рис. 1. Множество точек пространства, принадлежащих ламели, назовем областью G_1 , а множество точек, принадлежащих ячейке – G_2 . На начальный момент времени, при $t = 0$ для $\forall x, y, z \in G_1$, $C(x, y, z, 0) = 1$, а для $\forall x, y, z \in G_2$, $C(x, y, z, 0) = 0$. То есть относительная концентрация ионов титана в начальный момент времени в области ламели равна 1, а относительная концентрация ионов титана в области матрицы равна 0 (ламель состоит из ульвошпинели, а матрица – из магнетита).

Для расчета задавались также: размер матрицы по оси X – L (нм), удлинение матрицы по оси Y относительно L (1 – форма матрицы куб, 2 и 3 – параллелепипеды), состав первоначального гомогенного титаномагнетита ($0.4 \leq x \leq 0.6$).

В качестве краевого условия для поставленной задачи используем условие отсутствия диффузии через внешнюю границу рассматриваемой области:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial n} \right|_{\gamma} = 0. \quad (3)$$

Диффузия ионов титана из ламели в ламель соседних структур распада отсутствует из-за равен-

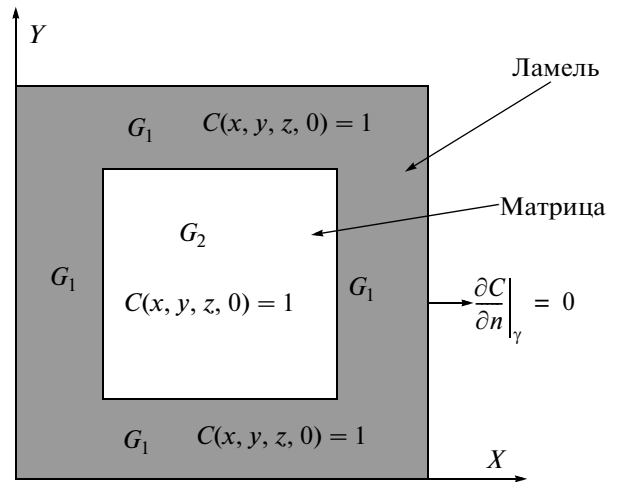


Рис. 1. Модель расчета объемной диффузии при нагреве для структуры распада магнетит–ульвошпинель. Пояснения в тексте.

ства концентрация ионов титана в ламелях соседних структур распада.

В последнее время широкое применение к задачам механики сплошных сред получил метод контрольных объемов (*control volume method*) и его модификации. Основа метода заключается в том, что область диффузии разбивается на множество ячеек – контрольных (*control volume*) или конечных объемов – с последующим интегрированием (усреднением) законов сохранения по объемам ячеек [Флетчер, 1988; Taniguchi, 1991]. В настоящей работе сформулированная задача решается конечно-элементным методом контрольных объемов, которые имеют вид прямоугольных параллелепипедов (кубов). Метод аппроксимации уравнения (1) и численная схема решения уравнений параболического типа подробно рассмотрена в работе [Закиров, 2013].

В результате решения получаем распределение относительных концентраций ионов титана по объему всей структуры распада. Это распределение концентраций соответствует распределению объемов фаз титаномагнетита $\text{Fe}_{(3-x)}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) по всей структуре распада. Используя зависимости температуры Кюри (T_c) и магнитного момента элементарной ячейки (μ_B) титаномагнетита от x [Нагата, 1965], а также имея возможность рассчитывать термомагнитные кривые по заданным параметрам [Ибрагимов, 1999], мы можем моделировать термомагнитные кривые индуктивной намагниченности насыщения $M_s(T)$ для всей структуры распада по полученному распределению фаз титаномагнетита:

$$M_s(T) = \sum_{j=1}^n (\mu_{Bj} V_j \exp(-b/(Tc_j - T))), \quad (4)$$

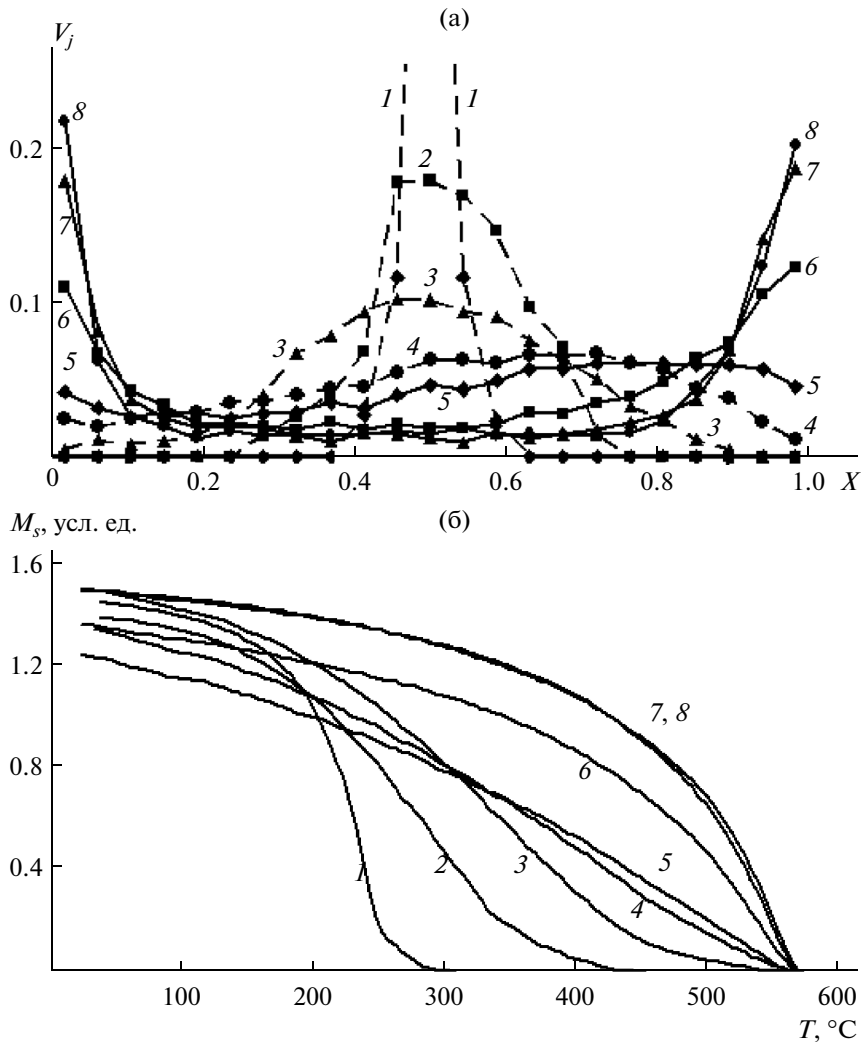


Рис. 2. Результаты расчетов распределения контрольных объемов V_j различного состава титаномагнетитов (а) и соответствующие модельные термомагнитные кривые M_s (б) после нагрева до 720°C в условиях установки ДТМА. Цифрами обозначены результаты расчетов моделей с различными исходными параметрами: 1 – состав первичного титаномагнетита $x = 0.5$, удлинение 1, размер магнетитовой матрицы $L = 20$ нм (05_1_20); 2 – 05_1_50; 3 – 05_1_80; 4 – 05_1_110; 5 – 05_1_140; 6 – 05_1_170; 7 – 05_1_200; 8 – 05_1_230.

где: $M_s(T)$ – магнитный момент структуры распада при температуре T (усл. ед.);

n – количество градаций в распределении относительных объемов фаз титаномагнетита в структуре распада, при расчетах было принято $n = 25$, т.е. шаг составлял 0.04, первое распределение – состав 0–0.04, последнее – 0.96–1.0;

μ_B – магнитный момент титаномагнетита j -состава;

V_j – относительный объем титаномагнетита j -состава;

T_{Cj} – значение температуры Кюри титаномагнетита j -состава;

b – параметр, описывающий температурный ход кривой $M_s(T)$ ферромагнетика, $b = 60$ для всех фаз титаномагнетита.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

На рис. 2 показаны результаты расчетов распределения контрольных объемов по составу титаномагнетита x (при составе первичного титаномагнетита $x = 0.5$) для различных размеров магнетитовых матриц (L) после нагрева до 720°C в условиях установки ДТМА (рис. 2а) и соответствующие им термомагнитные кривые рис. 2б). По данным расчетов можно однозначно отметить, что степень гомогенизации структур распада (СР) зависит от размеров L : чем больше L , тем ниже степень гомогенизации. Эта зависимость четко отражается в модельных термомагнитных кривых – с уменьшением степени гомогенизации растет высокотемпературная компонента магнетита. Следовательно,

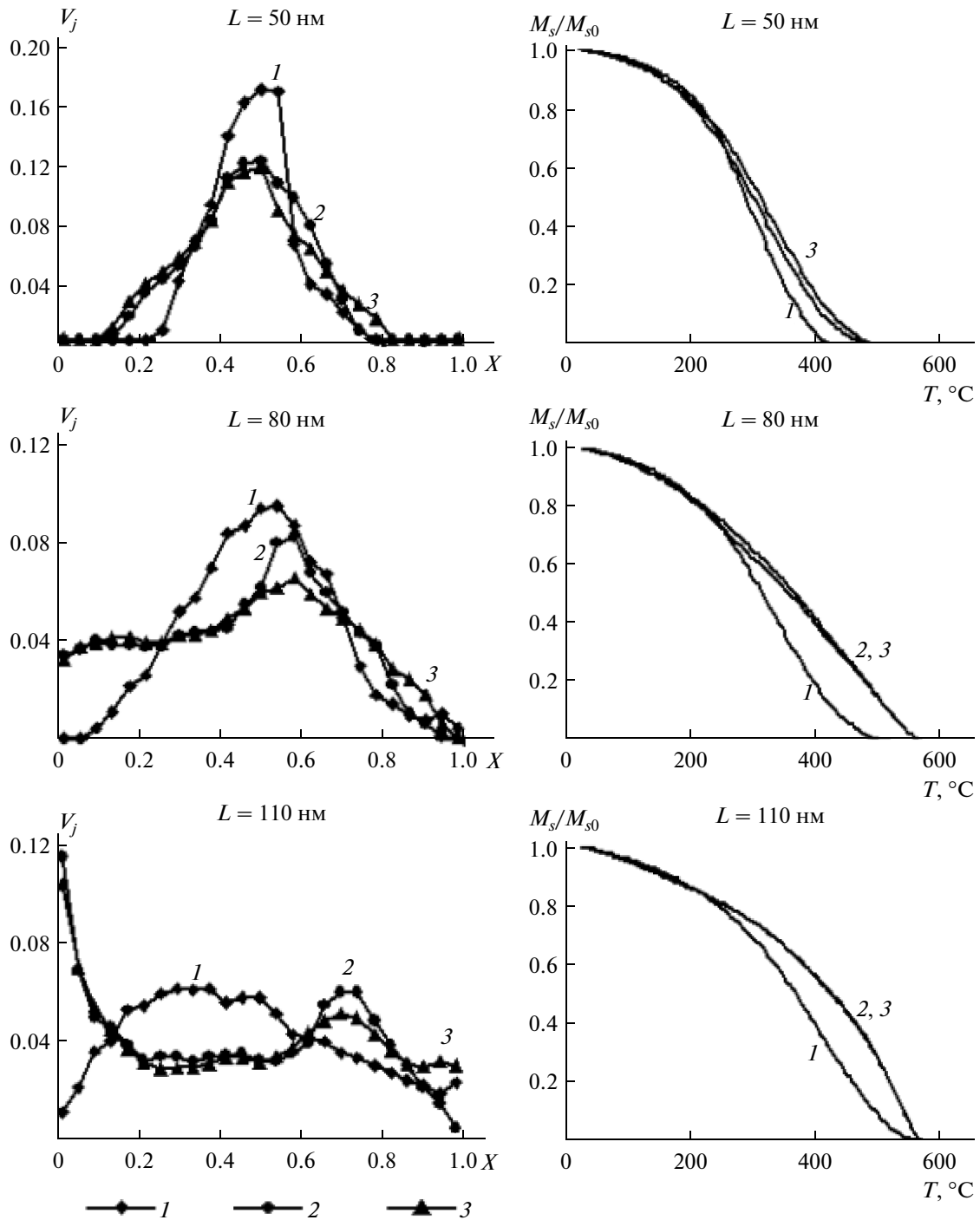


Рис. 3. Результаты расчетов распределения контрольных объемов V_j и соответствующие модельные термомагнитные кривые M_s/M_{s0} для различных размеров магнетитовых матриц с различными удлинениями (состав первичного титаномагнета $x = 0.5$). Цифрами обозначены результаты расчетов моделей с различными удлинениями: 1 – удлинение 1; 2 – удлинение 2; 3 – удлинение 3.

вид термомагнитной кривой будет, в первую очередь, определяться размерностью структур распада.

На рис. 3 показаны результаты расчетов распределения контрольных объемов титаномагне-

тита и соответствующие им термомагнитные кривые для СР распада с $x = 0.5$ и малых размеров магнетитовых матриц с различным удлинением (1, 2 и 3). Удлинение частиц приводит к увеличению объема СР, следовательно, удлинение частиц

Таблица

Элемент (минал)	Ti	Al	Cr	Fe	Mn	Mg	O	Fe ₂ TiO ₄	Fe ₃ O ₄
вес. %	8.81	0.58	0.07	60.84	0.70	0.18	28.82	40.4	55.5

аналогично увеличению размера L с удлинением 1. Это хорошо видно на примере распределения контрольных объемов и термомагнитных кривых, рассчитанных для L размером 50 нм удлинения 3 (кривые 3 для $L = 50$ нм рис. 3) и кривые 1 (удлинение 1) для $L = 80$ нм на том же рисунке – распределение контрольных объемов и термомагнитные кривые практически совпадают. Наиболее значительные изменения в распределении контрольных объемов при увеличении удлинения наблюдается для малых размеров L (до 140 нм). Вероятно, это в первую очередь, связано с относительным увеличением объема СР при изменении удлинения. Изменение формы СР от кубической до вытянутого параллелепипеда, для СР малого размера, можно интерпретировать как увеличение эффективного размера кубической СР. Для СР с $L > 170$ нм, термомагнитные кривые, при различных удлинениях, практически совпадают.

На рис. 4 показаны результаты расчетов распределения контрольных объемов и соответствующие им термомагнитные кривые для кубических СР (удлинение 1) при разных составах первичного титаномагнетита ($x = 0.4, 0.5$ и 0.6). Наиболее значимые различия в термомагнитных кривых отмечаются для мелких СР (рис. 4, $L = 50$ нм). Хотя пики распределения V_j соответствуют составу первичного титаномагнетита, но за счет уширения пиков при увеличении параметра x , мы видим, что термомагнитные кривые 1, 2 и 3 на рис. 4 ($L = 50$ нм) значительно различаются. Необходимо отметить, что для СР с $L = 20$ нм процесс гомогенизации СР в условиях установки ДТМА практически завершается, кривые термомагнитного анализа, соответственно, смещены по температуре. Для СР среднего размера (L от 110 до 200 нм) различие в термомагнитных кривых незначительно (рис. 4, $L = 110$ нм). Для СР с $L > 200$ нм кривые термомагнитного анализа почти не зависят от состава первичного титаномагнетита. Следовательно, влияние параметра x (в пределах от 0.4 до 0.6) на вид термомагнитной кривой будет значительным при малых размерах СР, с увеличением размера СР влияние параметра x уменьшается и при размерах $L > 200$ нм нормированные термомагнитные кривые для различных x одинаковы.

Размеры матриц в одном образце колеблются в довольно широких пределах: от первых десятков нанометров до первых сотен нанометров [Feinberg, 2006]. Поэтому интересно проследить, как будет меняться вид термомагнитных кривых от

распределения магнетитовых матриц по размерам (L). Если удлинение СР можно учесть увеличением размеров L , то для моделирования были использованы результаты расчетов контрольных объемов для кубических структур распада. На рис. 5 показаны результаты этого моделирования для кубических структур распада состава $x = 0.5$. На рис. 5а показаны задаваемые распределения объемов магнетитовых матриц. На рис. 5б показаны рассчитанные распределения контрольных объемов образца при заданных распределениях объема магнетитовых матриц. На рис. 5в представлены термомагнитные кривые, рассчитанные по данным распределения $V_j(x)$ для всех 6 заданных распределений объемов магнетитовых матриц. Преобладание СР малых размеров (рис. 5, кривые 1) приводит к тому, что около 70% намагниченности насыщения исчезает при температуре до 300°C. Когда преобладают СР больших размеров (рис. 5, кривые 6) в распределении $V_j(x)$ преобладают титаномагнетиты по составу близкие к магнетиту ($x = 0$) и ульвошпинели ($x = 1$) – на термомагнитных кривых будет регистрироваться только магнетит. Все остальные кривые (2–5) располагаются между кривыми 1 и 6.

СОПОСТАВЛЕНИЕ МОДЕЛЬНОЙ ТЕРМОМАГНИТНОЙ КРИВОЙ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

На образце 10_18, отобранном на одном из обнажений Далдын-Алакитского междуречья Западной Якутии, были проведены исследования на электронном микроскопе с целью определения формы и размеров магнетитовых матриц структур распада магнетит–ульвошпинель и определения состава зерен титаномагнетита. Были определены размеры 151 магнетитовой матрицы структур распада 3 зерен титаномагнетита, результаты показаны на рис. 6а. Средний состав 3 зерен титаномагнетита со структурами распада представлен в таблице. Размер магнетитовых матриц регистрируется в интервале от 30 до 300 нм, среднее значение удлинения около 1.5 (интервал изменений от 1 до 3). Двумерные данные электронной микроскопии были пересчитаны в объемные:

$$V_i = L_x \times L_x \times L_y,$$

где: V_i – объем i -магнетитовой матрицы; L_x и L_y – размер магнетитовой матрицы по данным электронной микроскопии.

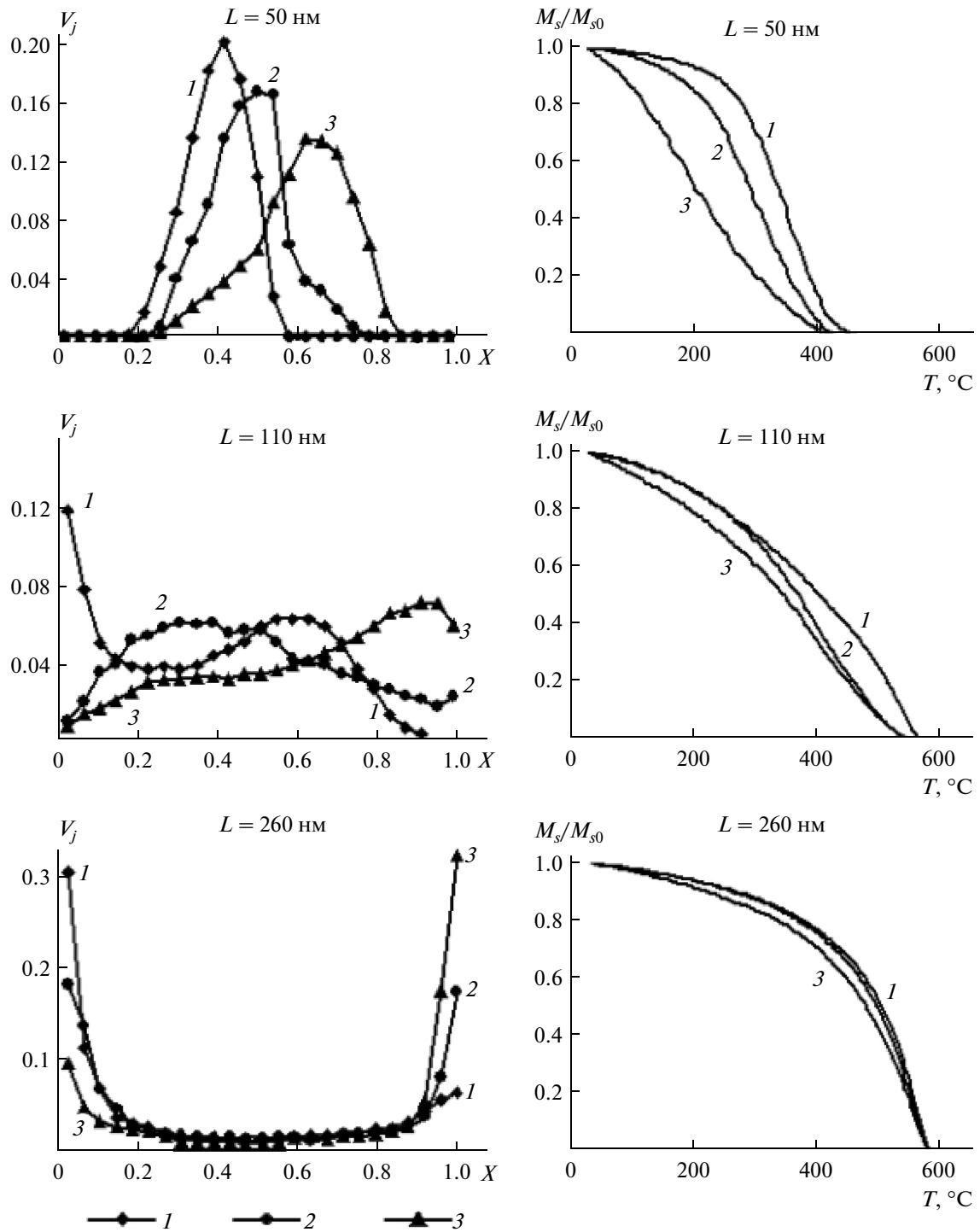


Рис. 4. Результаты расчетов распределения контрольных объемов V_j и соответствующие модельные термомагнитные кривые M_s/M_{s0} для различных размеров магнетитовых матриц с различными составами первоначального титаномагнетита (удлинение 1). Цифрами обозначены результаты расчетов моделей с различными составами: 1) $x = 0.4$; 2) $x = 0.5$; 3) $x = 0.6$.

За эффективный размер магнетитовой матрицы принято $L = (Lx \times Ly)^{1/2}$. Распределения объемов магнетитовых матриц P (%) по данным электронной микроскопии приведены на рис. 6в (кривая 2).

На рис. 6б (кривая 2) показана нормализованная термомагнитная кривая образца 10_18.

Если подобрать такую модельную термомагнитную кривую, которая совпадает с экспери-

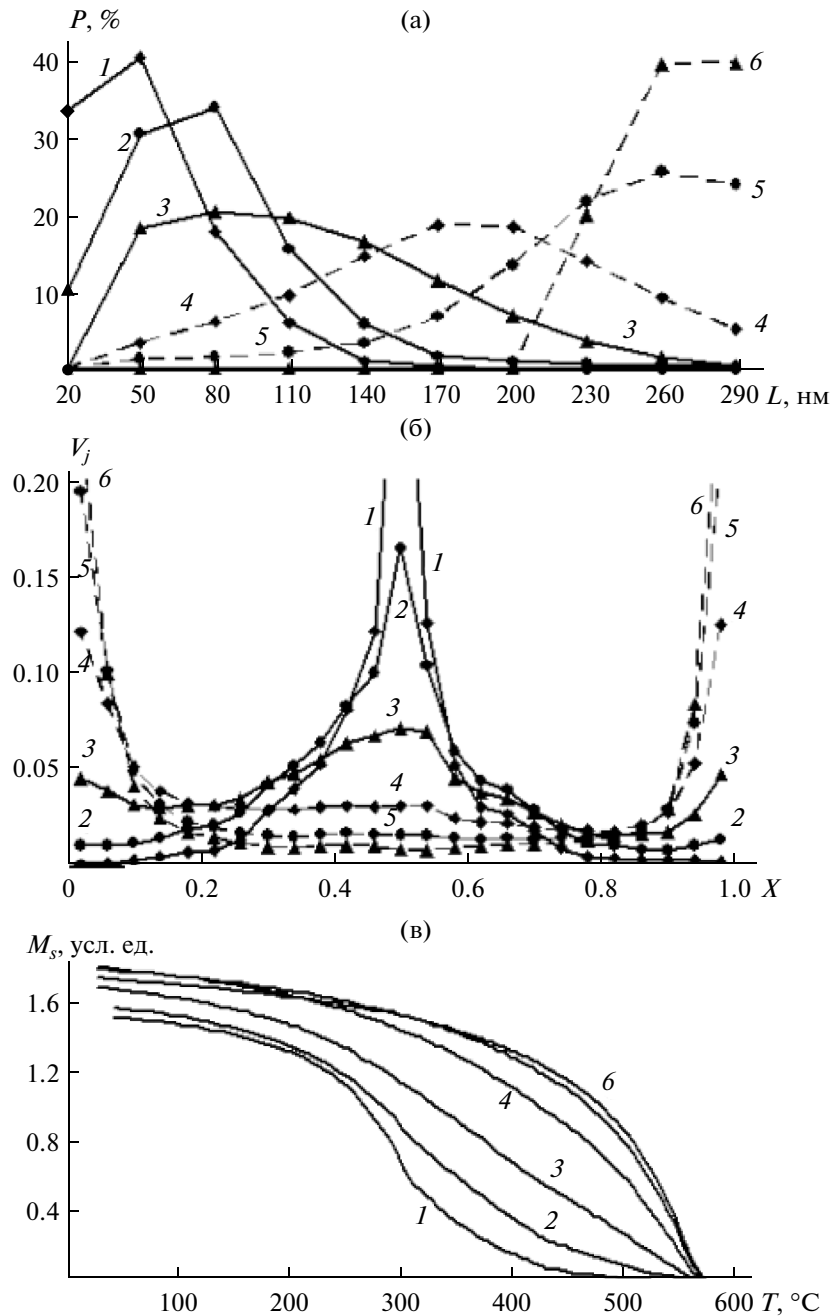


Рис. 5. Результаты моделирования термомагнитных кривых: (а) – заданные распределения объемов магнетитовых матриц P (%); (б) – рассчитанные распределения контрольных объемов V_j для каждого заданного распределения объемов; (в) – модельные термомагнитные кривые, рассчитанные по распределению контрольных объемов. Нумерация кривых на всех рисунках (а), (б) и (в) сквозная.

ментальной, то задаваемое для модельной кривой распределение магнетитовых матриц по объему должно совпадать с экспериментальным распределением. Для моделирования были выбраны кубические структуры распада (удлинение 1), потому что эффективный размер магнетитовых матриц автоматически учитывает удлинение 2 и 3.

Результаты подбора показаны на рис. 6б и 6в (кривые 1). Наилучшее сходжение термомагнитных кривых получено при составе первичного титаномагнетита $x = 0.4$. Распределение объемов магнетитовых матриц по данным электронной микроскопии и полученные в результате моделирования показывают хорошее сходжение.

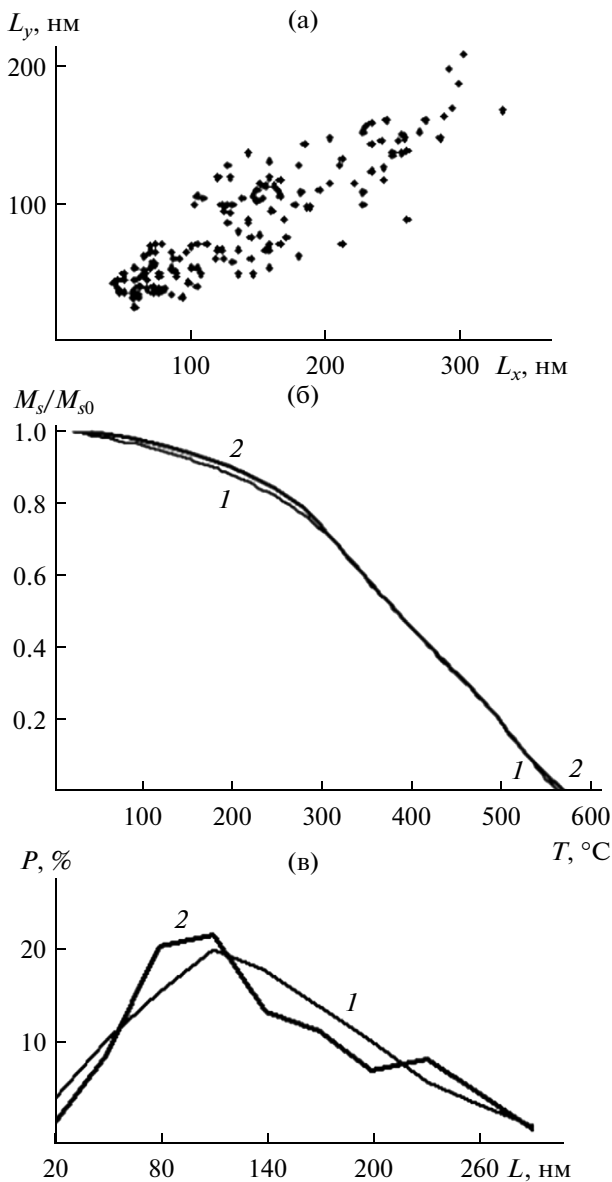


Рис. 6. Сопоставление модельной термомагнитной кривой с экспериментом для образца 10_18: (а) – размеры магнетитовых матриц по данным электронной микроскопии; (б) – термомагнитные кривые: 1 – рассчитанная по заданному распределению объемов магнетитовых матриц, 2 – экспериментальная кривая повторного нагрева; (в) – распределение объемов магнетитовых матриц: 1 – задаваемая при моделировании, 2 – по данным электронной микроскопии. Пояснения в тексте.

ВЫВОДЫ

1. Вид термомагнитной кривой повторного нагрева титаномагнетитов со структурами распада магнетит–ульвошпинель, в первую очередь, определяется размерами структур распада. Это

обусловлено различной степенью гомогенизации СР различных размеров при нагреве образца.

2. Влияние формы СР и состава первичного титаномагнетита наиболее велико для мелких СР ($L < 80$ нм), для крупных СР ($L > 140$ нм) форма и состав практически не влияют на вид кривых термомагнитного анализа.

3. Предложена методика оценки соотношения размеров СР по термомагнитным кривым повторного нагрева образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Артемюва Т.Г., Ганеев А.К. О распаде твердых растворов в системе магнетит–ульвошпинель // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1988. № 12. С. 82–87.
- Буров Б.В., Ясонов П.Г. Введение в дифференциальный термомагнитный анализ горных пород. Казань: изд-во КГУ. 1979. 168 с.
- Закиров Т.Р., Никифоров А.И. Кислотное воздействие на многослойные нефтяные пласты // Вычислительные методы и программирование. 2013. Т. 14. С. 50–57.
- Ибрагимов Ш.З., Ясонов П.Г., Денисов И.Г. Разложение на компоненты кривых температурной зависимости намагниченности насыщения многофазной ферритмагнитной фракции образцов горных пород // Физика Земли. 1999. № 12. С. 65–69.
- Ибрагимов Ш.З., Ясонов П.Г. Оценка состава титаномагнетитов со структурами распада магнетит–ульвошпинель по данным термомагнитного анализа // Физика Земли. 1997. № 11. С. 91–96.
- Мельников Б.Н., Хисина Н.Р. Спинодальный распад и связанное с ним частичное самообращение намагниченности в титаномагнетите из рифтовых зон Африки // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1976. № 10. С. 84–91.
- Нагата Т. Магнетизм горных пород. М.: Мир. 1965. 346 с.
- Печерский Д.М., Багин В.И., Бродская С.Ю., Шаронова Г.Н. Магнетизм и условия образования изверженных пород. М.: Наука. 1975. 288 с.
- Флетчер Р. Численные методы на основе метода Галеркина. М.: Мир. 1988. 352 с.
- Feinberg J.M., Harrison R.J., Kasama T., Dunin-Borkowski R.E., Scott G.R., Renne P.R. Effects of internal mineral structures on the magnetic remanence of silicate-hosted titanomagnetite inclusions: An electron holography study // J. Geophys. Res. 2006. V. 111. B12S15, doi:10.1029/2006JB004498
- Price G.D. Exsolution microstructures in titanomagnetites and their magnetic significance // Phys. Earth and Planet. Inter. 1980. V. 23. № 1. P. 2–12.
- Price G.D. Diffusion in the titanomagnetite solid solution series // Mineralogical Magazine. 1981. V. 44. P. 195–200.
- Taniguchi N., Kobayashi T. Finite Volume Method on the Unstructured Grid System // Computers Fluids. 1991. V. 19. № 3/4. P. 287–295.