

**М.О. ОЛЕЙНИК**

(Украина, Кривой Рог, Государственное ВУЗ "Криворожский национальный университет")

## **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ "ГЕМАТИТ-ИЛЬМЕНИТ"**

*Проблема и ее связь с научными и практическими задачами*

Из-за сложных магнитных свойств и широкого распространения в природе полиминеральные комплексы "гематит-ильменит" вызывают большой интерес во многих научных областях, таких как науки о Земле [1, 2], физики [3-6] и материаловедения [7, 8]. Система "гематит-ильменит" была обнаружена в виде твердых растворов и как нановыделения в вулканических материалах и в интрузивных скальных породах. Практический интерес вызывает эта система как предмет обогащения титаносодержащих руд, в которых она является основным рудным минералом [9, 10].

При обогащении этих руд получить высококачественные титановые концентраты без направленного изменения магнитных свойств минералов невозможно. Для этой цели необходима высокотемпературная обработка руды, при которой магнитные свойства минералов претерпят изменения [9].

Методы равновесной термодинамики уже много лет с успехом используются для исследования высокотемпературных процессов, сопровождающихся протеканием химических реакций.

Развитие методов термодинамического моделирования связано с высокотемпературной обработкой продуктов. Традиционный физико-химический анализ таких процессов основан на использовании не всех, а только преобладающих реакций. Однако такой подход очень ненадежен и зачастую приводит к ошибкам, поскольку при изменении внешних параметров (температуры, давления, исходного состава) список преобладающих реакций может меняться. Поэтому использование методов термодинамического моделирования оказалось исключительно плодотворным для исследования высокотемпературных процессов [11-13].

В связи с этим использование термодинамического моделирования разложения гематит-ильменита для подробного исследования внутренних свойств этих минеральных поликомпонентных систем является актуальной научно-практической задачей, решение которой позволит разработать новую технологию глубокого обогащения гематит-ильменитовых руд.

*Анализ исследований и публикаций*

Как известно, магнитный порядок возникает из-за обменных взаимодействий между атомными спинами [14]. Это может быть описано уравнением

$$\mathcal{H} = -J \sum_i^N S_i S_j \quad (1)$$

## **Загальні питання технології збагачення**

где  $\mathcal{H}$  – магнитная часть гамильтониана (функции Гамильтона) кристалла;  $N$  – общее число спинов;  $S$  и  $J$  – энергии обмена между взаимодействующими ионами  $i, j$ .

При высокой температуре, где тепловая энергии выше, чем энергия обмена, связь между спинами затруднена из-за теплового движения. Однако при определенной температуре, взаимодействие доминирует над тепловой энергией, происходят фазовые переходы второго рода, то есть устанавливается дальний ферри- или ферромагнитный порядок магнитных моментов атомов или ионов. Эта температура называется температурой Кюри  $T_C$  для ферро- и ферромагнетиков, и температурой Нееля  $T_N$  для антиферромагнетиков [15].

Намагниченность  $M$  определяется как сумма всех спинов:

$$M = \frac{1}{N} \sum_i^N S_i, \quad (2)$$

где  $N$  – общее количество спинов  $S_i$ .

При конечной температуре рассчитываются термодинамические средние значения:

$$\langle M \rangle = \frac{1}{Z} \sum_j M_j \exp\left(\frac{E_j}{k_B T}\right), \quad (3)$$

где  $M$  – намагниченность в  $j$ -й конфигурации;  $E_j$  – энергия этой конфигурации;  $T$  – температура;  $Z$  – статистическая сумма всех состояний:

$$Z = \sum_j M_j \exp\left(\frac{E_j}{k_B T}\right), \quad (4)$$

Во избежание систематических ошибок при термодинамических расчетах, с использованием аппарата математической статистики, намагниченность измеряется в среднем в течение 100 циклов и более.

Для имитации магнитного порядка в полиминеральных комплексах "гематит-ильменит" можно использовать средние (молекулярные) поля, как аппроксимирующие гамильтониан, или оператор полной энергии системы. Его спектр – это множество возможных значений, при измерении полной энергии системы. Спектр гамильтониана может быть дискретным или непрерывным. Кроме этого возможно, что спектр состоит из дискретной и непрерывной части. Что касается нашей задачи, то такой подход позволит изолировать спины друг от друга. Эта теория является одной из старейших в науке, и была впервые разработана Вайсом [16], который ввел понятие среднего поля, которое в настоящее время называется молекулярным полем. Это поле используется для разделения не взаимодействующих друг с другом спинов в гамильтониане, которые затем, однако создают молекулярное поле в системе.

Полиминеральные комплексы "гематит-ильменит" имеют слоистую структуру. Таким образом, можно сказать, что гамильтониан системы в целом состо-

## Загальні питання технології збагачення

ит из более мелких решеток, т. е. слоев. Для учета взаимодействий в рамках одной подрешетки, в системе из  $K$ -решеток, каждая из которых, содержит  $N_k$  спины, первый член гамильтониана может быть разбит на единичные взаимодействия подрешеток  $k$  с координационным числом  $z_k$  и числом взаимодействий со спинами в других  $K-1$  подрешеток  $l$  с соответствующим координационным числом  $z_{kl}$ .

Тогда гамильтониан может принимать вид:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \dots + \mathcal{H}_k + \dots + \mathcal{H}_K. \quad (5)$$

Учитывая, что спин внутри  $k$ -й подрешетки взаимодействует со спинами в той же подрешетке, спины из соседних подрешеток, и внешнее поле  $h$ , можно записать как гамильтониан  $k$ -й подрешетки:

$$\mathcal{H}_k = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_k} \left( \sum_j^{z_k} J_{k,ij} S_{k,i} S_{k,j} + \sum_{l \neq k}^{K-1} \sum_j^{z_{kl}} J_{kl,ij}^* S_{k,i} S_{k,j} \right) - \mu_B g h \sum_i^{N_k} S_{k,i}, \quad (6)$$

где  $l$  – индексы соответствующих подрешеток;  $J_{k,ij}$  – энергия обмена внутри подрешетки, Дж;  $J_{kl,ij}^*$  – энергия обмена между подрешетками;  $g$ -фактор – где  $k$  отношение магнитного момента электрона к спиновому угловому моменту;  $\mu_B$  – магнетон Бора ( $927,400915(26) \cdot 10^{-26}$  Дж/Тл)

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

где  $\hbar$  – постоянная Планка,  $e$  – элементарный электрический заряд;  $m_e$  – масса электрона;  $c$  – скорость света.

Для того чтобы решить этот гамильтониан введем среднее значение спина, т.е. намагниченность на один спин для каждой подрешетки:

$$m_k = \langle S_k \rangle \frac{1}{N_k} \left( \sum_i^{N_k} S_i \right). \quad (7)$$

Средние значения могут быть использованы для описания взаимодействия спин-спин внутри подрешетки. В результате получим:

$$\begin{aligned} S_i S_j &= (S_{k,i} - m_k + m_k)(S_{k,j} - m_k + m_k) = m_k^2 + m_k(S_{k,i} - m_k) + \\ &+ m_k(S_{k,j} - m_k) + \underbrace{(S_{k,i} - m_k)(S_{k,j} - m_k)}_{= 0}, \end{aligned} \quad (8)$$

Из зависимости (8) видно, что последний член имеет вид  $(S - \langle S \rangle)(S - \langle S \rangle)$  и соответствует спиновым флуктуациям, которые не учитываются магнитной

## Загальні питання технології збагачення

системой. При таких условиях решение зависимости (8) примет вид:

$$S_{k,i}S_{k,j} = -m_k^2 + m_k(S_{k,i} + S_{k,j}). \quad (9)$$

Кроме того, для взаимодействий между подрешетками:

$$\begin{aligned} S_{k,i}S_{l,j} &= (S_{k,i} - m_k + m_k)(S_{l,j} - m_k + m_k) = \\ &= m_k m_l + m_l(S_{k,i} - m_k) + m_k(S_{l,j} - m_l) + \\ &+ \underbrace{(S_{k,i} - m_k)(S_{l,j} - m_k)}_{=0} = -m_k m_l + m_l S_{k,i} + m_k S_{l,j}, \end{aligned} \quad (10)$$

Термодинамическая обработка молекулярного поля изолирует все спины и дает возможность представить гамильтониан для одного спина. Кроме того, мы предполагаем, что обменная энергия внутри и между подрешетками является однородной (изотропной). Таким образом,  $J_{k,ij} \rightarrow J_k$  и  $J_{kl,ij}^* \rightarrow J_{kl}^*$ . Уравнения (9) и (10) введем в гамильтониан уравнения (6), где для свободных членов суммирование по  $i$  и  $j$  может быть исключено:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \sum_i^{N_k} \sum_j^{z_k} J_k (-m_k^2) &\rightarrow \frac{N_k}{2} z_k J_k m_k^2, \\ -\frac{1}{2} \sum_i^{N_k} \sum_j^{z_{kl}} J_{kl}^* (-m_k m_l) &\rightarrow \frac{N_k}{2} z_{kl} J_{kl}^* m_k m_l. \end{aligned} \quad (11)$$

Для спин-зависимых условий (уравнения (9), (10)) суммирование по  $J$  также может не учитываться в связи с тем, что среднее значение спина не зависит от его местоположения. Поэтому:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \sum_i^{N_k} \sum_j^{z_k} J_k m_k (S_{k,i} + S_{k,j}) &\rightarrow -z_k J_k m_k \sum_i^{N_k} S_{k,i}, \\ -\frac{1}{2} \sum_i^{N_k} \sum_j^{z_{kl}} J_{kl}^* (m_l S_{k,i} + m_k S_{l,j}) &\rightarrow -z_{kl} J_{kl}^* m_l \sum_i^{N_k} S_{k,i}. \end{aligned} \quad (12)$$

Следует отметить, что множитель  $1/2$  сократится в связи с тем, что связи обновляются каждый раз в результате суммирования по  $N_k$ .

В результате получим окончательную форму молекулярного поля гамильтониана для  $k$ -й подрешетки:

$$\mathcal{H}_k^{MFA} = \frac{N_k}{2} z_k J_k m_k^2 + \underbrace{\sum_{l \neq k}^{k-1} \left( \frac{N_k}{2} z_k J_k m_k m_l \right)}_{X_k} - \underbrace{\left( z_k J_{km_k} + \mu_B gh + \sum_{l \neq k}^{k-1} z_{kl} J_{kl,ij}^* m_l \right)}_{Y_k} \sum_i^{N_k} S_{k,i}, \quad (13)$$

Учитывая  $X$ ,  $Y$  гамильтониан примет вид:

$$\mathcal{H}_k = X_k - Y_k \sum_i^{N_k} S_{k,i}, \quad (14)$$

Тогда, статистическая составляющая примет форму:

$$Z(T) = \prod_i^k Z(T)_i = Z(T)_1 \dots Z(T)_k \dots Z(T)_K, \quad (15)$$

Для  $k$ -й подрешетки

$$Z(T)_k = \sum_{S_{k,1}=\pm|S|} \sum_{S_{k,2}=\pm|S|} \dots \sum_{S_{k,N_k}=\pm|S|} e^{-\beta \mathcal{H}_k}, \quad (16)$$

где  $\beta = 1/(k_B T)$  – обратная тепловая энергии, а суммы переход возможных состояний  $S_k$ . При этом спины могут принимать значения  $\pm |S_k|$ .

Последнее является ключом к решению зависимости  $Z(T)$ , в связи с тем, что существуют только два возможных состояния системы. Подставляя уравнение (14) в уравнение (16), получим:

$$\begin{aligned} Z(T)_k &= e^{-\beta X_k} \sum_{S_{k,1}=\pm|S|} e^{\beta Y_k \sum_i^{N_k} S_{k,i}} = e^{-\beta X_k} \left( \sum_{S_k=\pm|S|} e^{\beta Y_k S_{k,i}} \right)^{N_k} = \\ &= e^{-\beta X_k} [2 \cosh(|S_k| \beta Y_k)]^{N_k}. \end{aligned} \quad (17)$$

Далее из уравнения (17) вычисляется плотность свободной энергии системы  $F(T)$ :

## Загальні питання технології збагачення

$$\begin{aligned} F(T) &= -\frac{1}{\beta N} \ln Z(T) = \\ &= -\frac{1}{\beta N} \ln [Z(T)_1 \dots Z(T)_k \dots Z(T)_K] = \\ &= -\frac{1}{\beta N} \ln [Z(T)_1 + \dots + Z(T)_k + \dots + Z(T)_K] = \\ &= F_1 + \dots + F_k + \dots + F_K \end{aligned} \quad (18)$$

Тогда плотность энергии  $k$ -й подрешетки будет:

$$\begin{aligned} F(T)_k &= -\frac{1}{\beta N} \ln \{ e^{-\beta X_k} [2 \cosh (|S_k| \beta Y_k)]^{N_k} \} = \\ &= \frac{X_k}{N_k} - \frac{1}{\beta} [2 \cosh (|S_k| \beta Y_k)] \end{aligned} \quad (19)$$

где  $\ln x^N = N \ln x$ .

Намагниченность спина  $k$ -й подрешетки может быть вычислена путем дифференцирования:

$$m_k = - \left[ \frac{dF(N, h, T)_k}{dh} \right]_r \quad (20)$$

Уравнение (20) можно представить в виде:

$$\begin{aligned} m_k &= \frac{1}{\beta} \left[ \frac{d \ln [2 \cosh (|S_k| \beta Y_k)]}{dh} \right] = \\ &= |S_k| \mu_B g \tanh (|S_k| \beta Y_k). \end{aligned} \quad (21)$$

Уравнение молекулярного поля самосогласованного состояния системы, которое имеет вид  $m_k = f(m_k)$  может быть решено численно путем минимизации ошибки, т. е.

$$err_k = m_k - f(m_k). \quad (22)$$

Таким образом, минимумы системы можно найти путем минимизации уравнения (22) и плотности энергии в уравнении. (19).

## **Загальні питання технології збагачення**

Таким образом, обобщенные результаты для  $k$ -слоя ферромагнетика могут быть использованы для разработки термодинамической модели поликомпонентной системы "гематит-ильменит".

Далее рассмотрим обобщенные результаты теории молекулярного поля относительно второго фазового перехода при магнитном упорядочении, которое формулируется как закон Кюри-Вайсса для предсказания дивергенции парамагнитной восприимчивости в точки Кюри –  $T_C$ :

$$\chi = \frac{C}{T-T_C} = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k_B} \frac{1}{T-T_C}, \quad (23)$$

где  $N$  – число атомов в единице объема;  $J$  – полный момент квантового числа.

Так как уравнение (23) является результатом решения уравнения молекулярного поля, то его можно использовать при высокотемпературном разложении, чтобы расчетные данные восприимчивости соответствовали действительным. При этом, можно было бы и извлечь эффективные параметры системы при высокотемпературной обработке. Поскольку  $T_C$  в этом уравнении не совпадает с реальной системой, то будем называться ее константой Вайсса –  $\Theta$ .

### *Постановка задачи*

Учитывая вышеизложенное, становится ясно, что подробное исследование внутренних свойств минеральных поликомпонентных систем гематит-ильменита является ключевым моментом при разработке технологии глубокого обогащения титансодержащих руд, имеющие в своем составе такие минеральные комплексы. Поэтому теоретическое моделирование высокотемпературного разложения гематит-ильменита является теоретической основой для изменения магнитных свойств этих минеральных комплексов, что и является задачей настоящей работы.

### *Изложение материала и результаты*

Выше получено выражение для энергии и самосогласованного уравнения для намагниченности общей  $k$ -подрешетки ферромагнетика. Рассмотрим минеральную систему, описывающую магнитную конфигурацию в гематит-ильмените. На рис. 1 показана модель системы, где А-слои содержат ионы Fe (II) и Fe (III), и В-слои содержат ионы Ti (IV) и Fe (III).

Учитывая, что в решетке ильменита вдоль вертикальной оси имеется 4 слоя [4], а в решетке гематита – два слоя [17], то наименьшая магнитная элементарная ячейка для системы гематит-ильменитового твердого раствора будет иметь четыре слоя. Поэтому, в подрешетке ильменита будет иметь место намагничивания четырех слоев  $A_1(m = +|ml|)$ ;  $B_1(m = 0)$ ;  $A_2(m = -|ml|)$ ; и  $B_2(m = 0)$ . Однако, в гематит-ильмените в подрешетке ильменита слои  $B_1$  и  $B_2$  становятся спин-носителями, с неизвестной длиной модуляции. Если учесть, что слои  $A_1$  и  $A_2$  имеют одинаковое соотношение ионов Fe (II) / Fe (III), а слои  $B_1$  и  $B_2$  содержат такое же количество ионов Fe (III), что и слои А, то величи-

## Загальні питання технології збагачення

ни намагніченності слоев А, В можно считать равными:  $A_1(m = \pm|mA|)$ ;  $B_1(m = \pm|mB|)$ ;  $A_2(m = \pm|mA|)$ ; и  $B_2(m = \pm|mB|)$ .

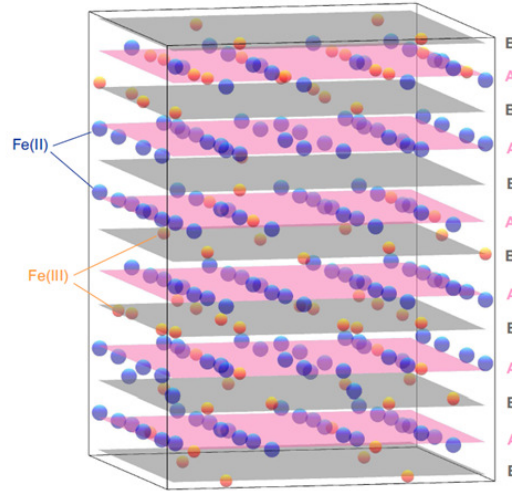


Рис. 1. Кристаллическая структура гематит-ильменита, показывающая распределение только катионов Fe (II) (синий) и Fe (III) (красный): катионы разбиваются на слои: А (розовые поверхности) слои содержат Fe (II) и Fe (III), и В-слои (серые поверхности) содержат Ti (IV) и Fe (III)

Содержание ионов Fe (III) в слоях  $B_1$  и  $B_2$  может быть получено из условия, что минеральный комплекс гематит-ильменит имеет состав твердого раствора, выраженный через неизвестное "x", где Fe (II) / Fe (III) является отношением  $\frac{x}{(2-2x)}$ .

Количество ионов Fe (II), Ti (IV), и Fe (III) в каждой подрешетке, в зависимости от общего числа взаимодействий N, будет определяться как:

$$A \rightarrow N_{Fe(II)} + N_{Fe(III)} = xN + (x - 1)N$$

$$B \rightarrow N_{Ti(IV)} + N_{Fe(III)} = xN + (x - 1)N \quad (24)$$

Учитывая это, средний максимальный спин в подрешетках будет определяться как:

$$A \rightarrow |S_A| = \pm \left( \frac{5 - x}{2} \right)$$

$$B \rightarrow |S_B| = \pm (1 - x) \frac{5}{2} \quad (25)$$

Кроме того, с учетом композиции подрешеток, мы можем упростить константы обмена внутри подрешеток и координационные числа, как:



$$z_{A1}|J_{A1}| = z_{A2}|J_{A2}| =: z_A|J_A|$$

$$z_{B1}|J_{B1}| = z_{B2}|J_{B2}| =: z_B|J_B| \tag{26}$$

Аналогічно, учитывая периодичность, для констант обмена энергиями между подрешетками имеем:

$$z_{A1A2}|J_{A1A2}^*| = z_{A2A1}|J_{A2A1}^*| =: z_{AA}|J_{AA}^*|$$

$$z_{B1B2}|J_{B1B2}^*| = z_{B2B1}|J_{B2B1}^*| =: z_{BB}|J_{BB}^*|$$

$$z_{A1B1}|J_{A1B1}^*| = z_{B1A1}|J_{B1A1}^*| =: z_{AB}|J_{AB}^*|$$

$$z_{A2B2}|J_{A2B2}^*| = z_{B2A2}|J_{B2A2}^*| =: z_{AB}|J_{AB}^*|$$

$$z_{A1B2}|J_{A1B2}^*| = z_{B2A1}|J_{B2A1}^*| =: z_{AB}|J_{AB}^*|$$

$$z_{A2B1}|J_{A2B1}^*| = z_{B1A2}|J_{B1A2}^*| =: z_{AB}|J_{AB}^*| \tag{27}$$

Принимая во внимание доминирование свойств ионов Fe (III) (выше спи- ны, сильнее связи, длина модуляции: 2 слоя), мы можем установить ограниче- ния, которые создают основу модели, а именно:  $J_A > 0$  (параллельное выравни- вание внутри слоев A);  $J_B > 0$  (параллельное выравнивание внутри B слоев);  $J_{AA} < 0$  (антиферромагнитная связь между слоями (как в ильмените));  $J_{BB} > 0$  (ферромагнитная связь между B слоями (как в гематите));  $J_{AB} < 0$  (антиферро- магнитная связь между соседними слоями АВ подрешеток).

На рис. 2 показаны взаимодействия в четырехуровневой модели. При этом предполагается, что слой намагниченности лежит вдоль вертикальной оси "с" структуры.

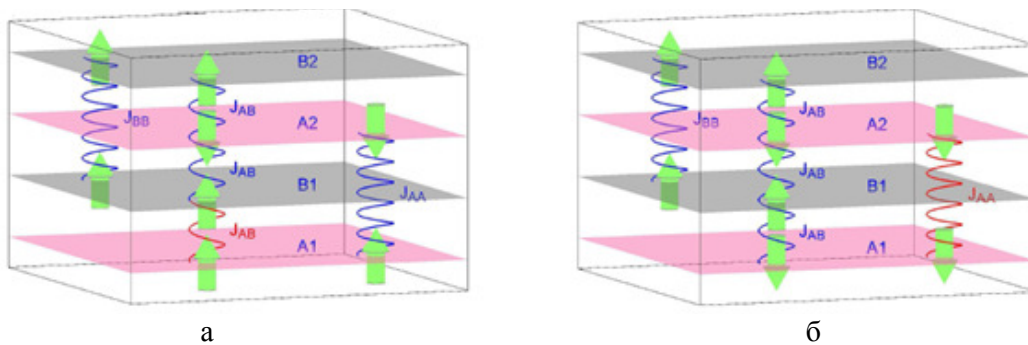


Рис. 2. Четырехуровневая модель с межуровневыми взаимодействиями  $J_{AA}$ ,  $J_{BB}$  и  $J_{AB}$ :  
 а – случай, когда одна из энергий связи  $J_{AB}$  подавляется;  
 б – случай, когда подавляется негативная энергия  $J_{AA}$

## **Загальні питання технології збагачення**

Такая же функциональность характерна для взаимодействий в случае, когда они лежат на перпендикулярной оси  $a$  или оси  $b$  (см.рис.1). Зеленые стрелки указывают направление слоя-момент, синие спирали соответствуют положительным связям и красные спирали – фрустрированным связям между слоями. Только две связи могут быть выполнены одновременно. На примере (а) показан случай, когда одна из энергий связи  $J_{AB}$  подавляется, а на примере (б), когда подавляется негативная энергия  $J_{AA}$ . В случае, когда не все связи могут быть задействованы в одно и то же время, настройка межуровневых взаимодействий создает организованные фрустрации.

Для качественного описания гематит-ильменита мы должны использовать модель, в которой будут установлены реальные значения для энергий обмена, которые регулируют порядок в системе. Начальные значения для взаимодействия определяются для калибровки модели, то есть, задается набор значений, которые воспроизводят температуры упорядочения гематита и ильменита. Кроме этого необходимо учитывать состав минеральной системы. Это повлияет на значение каждого параметра взаимодействия, то есть первый случай (I) – это соотношение ионов Fe (II) / Fe (III) при соотношении в А-слоев, и случай (II) – размещение В слоев в присутствии ионов Fe (III). Учитывая вышеизложенное, для системы с составом  $x$ , обменные взаимодействия строятся как:

$$\begin{aligned}J_A &= 7,25 + 67,75(1 - x); \\J_{AA} &= \frac{-(7,25 + 67,75(1 - x))}{4}; \\J_B &= 75(1 - x); \\J_{BB} &= \frac{75x(1 - x)}{4}; \\J_{BB} &= \frac{-75(1 - x)}{4}.\end{aligned}$$

Установив ограничения четырехуровневой модели, можно или рассчитать энергетические рисунки радикальных слоев намагниченности, или найти основное состояние системы, решая самосогласованные уравнения для намагниченности каждого слоя (см. уравнение 21).

Для того чтобы решить четыре самосогласованных уравнения (см. уравнение 21), используем стандартный алгоритм, который работает следующим образом: установка всех моментов слоя в исходное значение:  $m_k = +|m_k|$ ; варьирование  $m_k$  в зависимости от ступенчатости  $\delta_m$ ; вычисление  $err_k$  и  $F(T)_k$  (уравнения 22 и 19). При этом если  $err_k$ , а  $F(T)_k$  уменьшаются на вариацию  $\delta_m$ , ход принимается. В противоположном случае переходим к противоположному направлению. Все перечисленное выполняется одновременно для всех четырех слоев.

Таким образом, мы может установить температуру и внешнее поле в фиксированных значениях, найти основное состояние четырехслойной системы, а

## Загальні питання технології збагачення

затем изменить значения для измерения или термодинамической кривой  $m(T)$  или петли намагниченности  $m(h)$ .

Кроме этого используя четырехслойную модель, мы можем вычислить энергетический вид в зависимости от слоистых моментов, и интерпретировать экспериментальные наблюдения качественно. Результаты расчета могут быть представлены как в трехмерном измерении, так и в двумерном. Двумерные проекций видов, показаны на рис. 3.

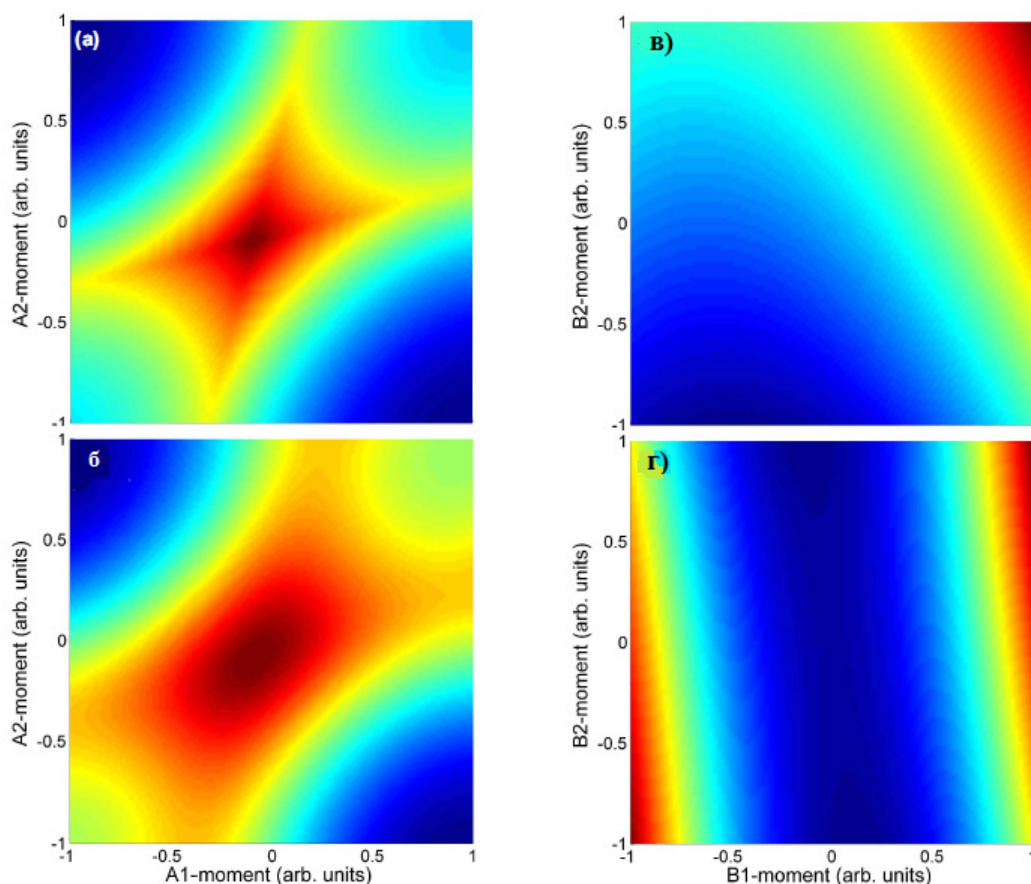


Рис. 3. Энергетическая картина кристаллической решетки гематит-ильменита (состав  $x = 0.9$ ), рассчитанная по формуле 19 для:

а – в зависимости от слоя моментов при  $T = 10 \times J_A$ ;

б – в зависимости от слоя моментов при  $T = 100 \times J_A$ ;

в – как функция В-слоя моментов для параллельного выравнивания А-слоев при  $T = 10 \times J_A$ ;

г – для антипараллельного выравнивания слоев при  $T = 100 \times J_A$ ;

глубокий синий – низкий энергетический уровень, глубокий красный – высокий энергетический уровень

Так как А-слои (рис. 3) являются основными момент-носителями, они имеют наибольшее влияние на энергетическом виде системы. С учетом этого, связь  $J_{AA}$  должна удовлетворять двум другим постоянным обменным энергиям, что и продемонстрировано на рис. 3а, который показывает энергетический вид системы в зависимости от слоя моментов. Существенные минимумы располо-

## **Загальні питання технології збагачення**

женены на антипараллельных конфигурациях, т. е.  $m_{A1} = +1$  и  $m_{A2} = -1$ , или наоборот. Это означает, что в основном состоянии А-слои, богатые ионами Fe, будут антипараллельны друг к другу. Однако в случае использования внешнего поля, когда А-слои параллельно выравниваются, система имеет малый локальный минимум на верхней части поверхности (см. рис. 3а), т.е.  $m_{A1} = m_{A2} = 1$ .

Когда внешнее поле удалено, система остается на локальном минимуме до тех пор, пока тепловые флуктуации не преодолеют глубину провала энергии. При нагревании энергия системы становится меньше (рис. 3б) и ее вид резко изменяется в основном состоянии и суммарная намагниченность сильно уменьшается. Нарушение конфигурации А-слоев после охлаждения позволяет В-слои выстроить параллельно, т.е., нефрустрированным образом.

Далее рассчитаем энергетическую картину, в зависимости от В-слоя моментов, предполагая параллельную конфигурацию для слоя моментов. Минимальная энергия лежит в параллельном выравнивании в отрицательном направлении, то есть, отличается от направления слоя моментов (рис. 3в). Когда слоя моменты вернуться к антипараллельным конфигурациям при высоких температурах, энергетическая картина сильно изменится.

На рис. 3г показана энергетическая картина для случая, когда моменты В-слоя и А-слоя становятся антипараллельны: один слой-момент ( $B_1$ ) становится почти равным нулю, а другой слой-момент ( $B_2$ ) остается отрицательным. Таким образом, эффективная намагниченность системы в данной конфигурации определяется слой-моментом  $B_2$  и обуславливает идеальную конфигурацию антипараллельного выравнивание слоя, без момента и некомпенсированных В-слоев без магнитного момента в отрицательном направлении, что возможно когда система имеет температуру ниже температуры Кюри.

### *Выводы и направления дальнейших исследований*

Таким образом, в представленной термодинамической модели, показано, что фрустрация в структуре гематит-ильменита становится организованной, при условии, когда слои, в которых присутствуют ионы Fe(II) и Fe(III), действуют коллективно, и когда создаются дополнительные минимумы в энергетической картине. В таких условиях можно изменить физическое местоположение фрустрации, то есть магнитные свойства полиминеральной системы гематит-ильменит и таким образом контролировать макроскопическое поведение системы путем применения внешней силы. Например, высоких температур при обжиге.

### **Список литературы**

1. R.J. Harrison, S.A.T. Redfern Short- and long-range ordering in the ilmenite-hematite solid solution // Phys. Chem. Minerals, – 2001. – 28. – P. 399-412.
2. The dynamics of magnetic ordering in a natural hemo-ilmenite solid solution. / A.U. Gehring, H. Fischer, E. Schill, J. Grandwehr, J. Luster // Geophys. J. Int. – 2007. – 169. – P. 917-925.
3. J.V. Goodenough Theory of the magnetic properties of the ilmenites  $FeTiO_3$  // Phys. Rev., 1967. – 164. – P. 768-778,

## **Загальні питання технології збагачення**

4. Metamagnetic phase transitions in  $\text{FeTiO}_3$  / H. Kato, M. Yamada, H. Yamauchi, H. Hiroyoshi, H. Takei, H. Watanabe // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1982. – 51. – P. 1769-1777,
5. H. Kato, Y. Nakagawa. Dynamics of first-order magnetic phase transition: relaxation phenomena of metamagnetism in  $\text{FeTiO}_3$  // *Physica B.* – 1994. – 201. – P. 80-83,
6. Coexistence of weak ferromagnetism and ferroelectricity in the high pressure  $\text{LiNbO}_3$ -type phase of  $\text{FeTiO}_3$  / T. Varga, A. Kumar, E. Vlahos, S. Denev, M. Park, S. Hong, T. Sanehira, Y. Wang, C. J. Fennie, S. K. Streiffer, X. Ke, P. Schiffer, V. Gopalan, J. F. Mitchell. // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – 103.
7. Thermal processing of ilmenite and titania-doped haematite using microwave energy / R. A. Wright, F.H. Cocks, D.T. Vaniman, R.D. Blake, T.T. Meek // *J. Mater. Sci.* – 1989. – 24. – P. 1337-1342.
8. Heterojunction of  $\text{FeTiO}_3$  nanodisc and  $\text{TiO}_2$  nanoparticle for a novel visible light photocatalyst. / Y.J. Kim, B. Gao, S.Y. Han, M.H. Jung, A.K. Chakraborty, T. Ko, C. Lee, W.I. Lee. // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – 113. – P. 19179-19184,
9. Олейник М.О. Изучение технологических свойств минералов и полиминеральных включений "гематит-ильменит" коренных титансодержащих руд // *Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб.* – 2013. – Вип. 56(97). – С. 53-67.
10. Расширение сырьевой базы предприятий титановой промышленности на основе комплексной технологии обогащения железотитановых руд и переработки титансодержащих концентратов / А.Н. Пампушко, В.В. Телин, Т.П. Гурьянова и др. // *Международ. Конф. Ti-2013 в СНГ. Украина. 26-29 мая 2013. Сб. тр. ISBN 97 8-966-02-6982.* – С.65-74
11. Eriksson G. Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria // *Acta Chem. Scand.* – 1971. – V.25, № 7. – P. 2651-2658.
12. Eriksson G., Hack K. ChemSage – a Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibria // *Metallurgical Trans. B.* – 1990. – V. 21B. – P. 1013-1023.
13. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. – М.: Наука, 1982. – 267 с.
14. Ніколаєнко К.В., Олійник Т.А., Прилипенко В.Д. Магнітні та електричні методи збагачення корисних копалин // *Підручник для студентів вищих навчальних закладів за напрямом "Переробка корисних копалин".* – К.: Фенікс, 2011. – 368 с.
15. Савельев И.В. Электричество и магнетизм // *Курс общей физики.* – М.: Астрель/АСТ, 2004. – Т. 2. – 336 с.
16. P. Weiss. L'hypothese du champ Moleculaire et de la Propriete Ferromagnetique // *J. de Phys.* – 1907. – № 6. – P. 661-690.
17. R.J. Harrison. Magnetic ordering in the ilmenite-hematite solid solution: A computational study of the low-temperature spin glass region // *Geochem. Geophys. Geosyst.* – 2009. – 10:Q02Z02 – P. 1-17,

© Олейник М.О., 2014

*Надійшла до редколегії 10.09.2014 р.  
Рекомендовано до публікації д.т.н. Т.А. Олійник*