

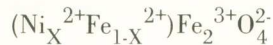
ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΤΗΣ 21^{ΗΣ} ΜΑΪΟΥ 1987

ΠΡΟΕΔΡΙΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ ΜΠΙΟΝΗ

ΧΗΜΕΙΑ. — Μελέτη τῆς παρασκευαστικῆς διαδικασίας σπινελλικῶν φερριτῶν νικελίου καὶ ἐπίδρασή τῆς στὶς μαγνητικὲς τοὺς ιδιότητες, ὑπὸ Ζ. Λοῖζου, Ν. Σπυρέλλη, Π. Σακελλαρίδη*, διὰ τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ κ. Π. Σακελλαρίδη.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οἱ φερρίτες νικελίου εἶναι μικτὰ ὀξειδία σιδήρου καὶ νικελίου, τὰ ὁποῖα εἶναι δυνατὸ νὰ περιγραφοῦν ἀπὸ τὸ γενικὸ τύπο:



ὅπου ὁ δείκτης X παίρνει τιμὲς μεταξὺ 0 καὶ 1. Θὰ μπορούσε ἐπομένως νὰ θεωρηθεῖ ὅτι προέρχονται ἀπὸ τὸ μαγνητίτη (ἐπιτεταρτοξείδιο τοῦ σιδήρου: Fe_3O_4 ἢ ἀναλυτικότερα $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$), ἂν πραγματοποιηθεῖ μερικὴ ὑποκατάσταση μεταλλοκατιόντων Fe^{2+} ἀπὸ Ni^{2+} (A. Michel, 1966). Στὴν τιμὴ $X=1$ ἀντιστοιχεῖ ἡ στοιχειομετρικὴ χημικὴ ἔνωση: NiFe_2O_4 , ἡ ὁποία εἶναι γνωστὴ καὶ ὡς τρεβορίτης.

Οἱ φερρίτες νικελίου κρυσταλλώνονται στὸ κυβικὸ σύστημα καὶ εἰδικότερα ἀκολουθοῦν τὴν δομὴ σπινελλίου (δηλαδὴ δομὴ ἀνάλογη μ' αὐτὴν τοῦ ὀρυκτοῦ σπινελλίου: MgAl_2O_4). Στὸ σπινελλικὸ πλέγμα τὰ μεταλλοκατιόντα καταλαμβάνουν, σὲ σχέση μὲ τὸ σκελετὸ τῶν ἀνιόντων O^{2-} εἴτε τετραεδρικές θέσεις (θέσεις A) εἴτε ὀκταεδρικές θέσεις (θέσεις B). Στὴν περίπτωσι τῶν φερριτῶν νικελίου οἱ θέσεις A καταλαμβάνονται ἀπὸ τὰ μισὰ τῶν μεταλλοκατιόντων Fe^{3+} , ἐνῶ οἱ θέσεις B καταλαμβάνονται ἀπὸ τὰ ὑπόλοιπα μεταλλοκατιόντα Fe^{3+} καὶ ἀπὸ τὸ σύνολο τῶν δισθενῶν μεταλλοκατιόντων (Ni^{2+} ἢ / καὶ Fe^{2+}), γι' αὐτὸ καὶ οἱ φερρίτες αὐτοὶ χαρακτηρίζονται ὡς ἀντίστροφοι (ἢ ἀνάστροφοι) (A. Michel, 1966, J. Smit-H. P. J. Wijn, 1959, M. M. Schieber, 1976).

Οἱ φερρίτες νικελίου εἶναι δυνατὸ νὰ παρασκευασθοῦν (G. Winkler, 1976) εἴτε μὲ τὴ μέθοδο τῆς ξηρᾶς ὁδοῦ εἴτε μὲ τὴ μέθοδο τῆς ὑγρᾶς ὁδοῦ. Σύμφωνα μὲ τὴν πρώτη ἀπὸ τίς παραπάνω διαδικασίες, ὀξειδία τοῦ σιδήρου καὶ τοῦ νικελίου ὑπὸ τίς κατάλληλες ἀναλογίες, ἀφοῦ ὑποστοῦν προηγουμένως σημαντικὴ ἐλάττωσι τοῦ με-

* Z. LOYZOS, N. SPYRELIS, P. SAKELLARIDIS, Study on the preparation procedure of Nickel Spinel Ferrites and its Effect on their Magnetic Properties.

γέθους τῶν κόκκων τους καθὼς καὶ τέλεια κατὰ τὸ δυνατόν ἀνάμιξη, πυρώνονται γιὰ μεγάλο χρονικὸ διάστημα σὲ σχετικὰ ὑψηλές θερμοκρασίες. Κατὰ τὴ μέθοδο τῆς ὑγρᾶς ὁδοῦ, οἱ πρὸς πύρωση πρῶτες ὕλες παρασκευάζονται μὲ τὴν τεχνικὴ τῆς συγκαταβυθίσεως τῶν ἰόντων τοῦ σιδήρου καὶ τοῦ νικελίου ἀπὸ κοινὸ διάλυμα ἀλάτων τῶν δύο αὐτῶν μετάλλων μὲ τὴ βοήθεια διαλυμάτων βάσεων.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Γιὰ τὴν παρασκευὴ τῶν διαφόρων δειγμάτων φερριτῶν νικελίου, τὰ ὁποῖα χρησιμοποιήθηκαν σ' αὐτὴ τὴν ἐργασία, υἰοθετήθηκε ἡ τεχνικὴ τῆς ὑγρᾶς ὁδοῦ. Παρασκευάσθηκαν δηλαδὴ μὲ τὴν τεχνικὴ τῆς συγκαταβύθισης ἔνυδρα μικτὰ ὀξειδία (μικτὰ ὕδροξειδία) σιδήρου καὶ νικελίου, τὰ ὁποῖα στὴ συνέχεια ὑποβλήθηκαν σὲ πύρωση μὲ σταθερὸ ρυθμὸ ἀνόδου τῆς θερμοκρασίας. Ἡ τελικὴ θερμοκρασία, μέχρι τὴν ὁποῖα πυρώθηκαν τὰ δείγματα τῶν φερριτῶν, ἦταν κάθε φορὰ διαφορετικὴ συγκεκριμένα πυρώθηκαν δείγματα μέχρι περίπου τοὺς 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C, 1500°C καὶ 1600°C. Ἡ πύρωση συντελέσθηκε μὲ τὴ βοήθεια θερμοαναλυτῆ (θερμοζυγοῦ) τύπου *Netzsch* εἴτε παρουσία ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρα ἢ σὲ ἀδρανῆ ἀτμόσφαιρα, ἀποτελούμενη ἀπὸ ἀέριο ἀργὸ ὑψηλῆς χημικῆς καθαρότητος. Τὰ ἔνυδρα μικτὰ ὀξειδία, τὰ ὁποῖα ὑποβλήθηκαν σὲ πύρωση, ἦσαν διαφορετικῶν περιεκτικότητων σὲ νικέλιο. Συγκεκριμένα, παρασκευάσθηκαν καθαρὰ ὕδροξειδία τοῦ σιδήρου καὶ τοῦ νικελίου καθὼς καὶ ἔνυδρα μικτὰ ὀξειδία τῶν δύο παραπάνω μετάλλων μὲ ἀναλογίαι γραμμοατόμων σιδήρου πρὸς γραμμοάτομα νικελίου ἴσες πρὸς $8 \div 1$, $4 \div 1$, $2 \div 1$, $1 \div 1$ καὶ $1 \div 2$. Γιὰ χάρις συντομίας καὶ ἀπλότητας θὰ γίνεταί στὴ συνέχεια ἀναφορὰ σὲ καθεμία ἀπὸ τὶς ἑπτὰ παραπάνω κατηγορίες φερριτικῶν ὑλικῶν μὲ τοὺς συμβολισμοὺς: $\varphi(\infty)$, $\varphi(0)$, $\varphi(8/1)$, $\varphi(4/1)$, $\varphi(2/1)$, $\varphi(1/1)$ καὶ $\varphi(1/2)$ ἀντίστοιχα.

Ὁ θερμοζυγός, μὲ τὴ βοήθεια τοῦ ὁποῖου πραγματοποιήθηκαν τὰ πειράματα αὐτῆς τῆς ἐργασίας, ἔχει τὴ δυνατότητα γιὰ κάθε τιμὴ τῆς θερμοκρασίας τῆς ταυτόχρονης καταγραφῆς, καὶ παρουσιάσεως μὲ τὴ μορφή διαγραμμάτων τῆς μεταβολῆς (ἀπωλείας ἢ αὐξήσεως) τοῦ βάρους τοῦ πυρουμένου δείγματος, ποὺ ἔχει στὸ μεταξὺ πραγματοποιηθεῖ, καὶ τῶν ἐνδοθέρμων ἢ ἐξωθέρμων φαινομένων, τὰ ὁποῖα εἶναι ἐνδεχόμενα νὰ συμβαίνουν. Πραγματοποιεῖ ἐπομένως θερμοκὴ ἀνάλυση, δηλαδὴ συγχρόνως θερμοσταθμικὴ ἀνάλυση (TGA) καὶ διαφορικὴ θερμοκὴ ἀνάλυση (DTA) τοῦ ὑπὸ πύρωση δείγματος.

Γιὰ νὰ μελετηθεῖ τὸ σύστημα Fe-Ni-O σὲ ὁλόκληρὴ τὴν περιοχὴ θερμοκρασιῶν

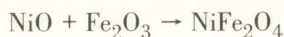
μέχρι και τους 1600°C, ένα δείγμα φερριτικού ύλικου από την καθεμία από τις επτά παραπάνω κατηγορίες υποβλήθηκε στο ακόλουθο πρόγραμμα πυρώσεως: Αρχικά το δείγμα θερμαίνεται. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας, μετά από μια σειρά δοκιμών, καθορίστηκε ίσος προς 5°C/mn. Μετά την απόκτηση της μεγίστης τιμής της θερμοκρασίας, έπακολούθησε ψύξη του δείγματος με ρυθμό μείωσης της θερμοκρασίας ίσο και πάλι προς 5°C/mn μέχρι τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Η ίδια διαδικασία (θερμάνσεως και στη συνέχεια ψύξεως) επαναλαμβάνεται για μια ακόμη φορά, έτσι ώστε να διαπιστωθεί, ποιές από τις παρατηρούμενες μεταβολές είναι αντιστρεπτές — αΐρονται δηλαδή με τη μείωση της θερμοκρασίας — και ποιές μη αντιστρεπτές. Ειδικότερα, όσο αφορά στις μεταβολές του βάρους, προκειμένου να γίνονται συγκρίσιμα τα αποτελέσματα για τα διάφορα δείγματα, τα όποια εξετάστηκαν με τον παραπάνω τρόπο, αυτές εκφράζονται ως ποσοστά (%) του αρχικού βάρους του δείγματος. Έτσι, από τα διαγράμματα του θερμοζυγού και με κατάλληλη επεξεργασία τους προκύπτουν τα διαγράμματα των σχημάτων 1 έως 8, τα όποια παρέχουν το ποσοστό της μεταβολής του βάρους του δείγματος ως προς τη θερμοκρασία. (Οι συνεχείς καμπύλες των σχημάτων 2 έως 7 αντιστοιχούν στην αρχική θέρμανση και ψύξη, ενώ οι διακεκριμένες καμπύλες των ίδιων αντιστοιχούν στην επανάληψη αυτών των διαδικασιών).

Για τη μελέτη, εξάλλου, της δομής και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των φερριτών νικελίου, πραγματοποιήθηκε, με τη βοήθεια του θερμοζυγού, ο όποιος εξασφαλίζει απόλυτα έλεγχομένες συνθήκες κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας των ύλικών, πύρωση μιᾶς σειράς δειγμάτων ενύδρων όξειδίων του σιδήρου και του νικελίου από καθεμία από τις επτά κατηγορίες: $\varphi(\infty)$, $\varphi(8/1)$, $\varphi(4/1)$, $\varphi(2/1)$, $\varphi(1/1)$, $\varphi(1/2)$ και $\varphi(0)$. Τα ύλικά υποβλήθηκαν σε πύρωση με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας επίσης ίσο με 5°C/mn, αλλά ή πύρωση διεκόπτετο, όταν ή θερμοκρασία αποκτούσε όρισμένη μέγιστη τιμή (κάθε φορά κάποια από τις θερμοκρασίες των: 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C, 1500°C και 1600°C περίπου), και έπακολουθοῦσε απότομη ψύξη του ύλικου μέχρι τη συνήθη θερμοκρασία με τη βοήθεια ρεύματος ψυχρού αέρα. Η σύσταση και ή δομή των παραγομένων φερριτών ελέγχθηκε με τη βοήθεια των μεθόδων της περίθλασης των ακτίνων X (μέθοδος Debye-Scherrer), φασματοσκοπίας Mössbauer και ήλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (scanning) και διείσδυσης (transmission), ενώ μετρήθηκε και ή μαγνητική τους επίδεικτικότητα με τη βοήθεια μαγνητικού ζυγού του Faraday.

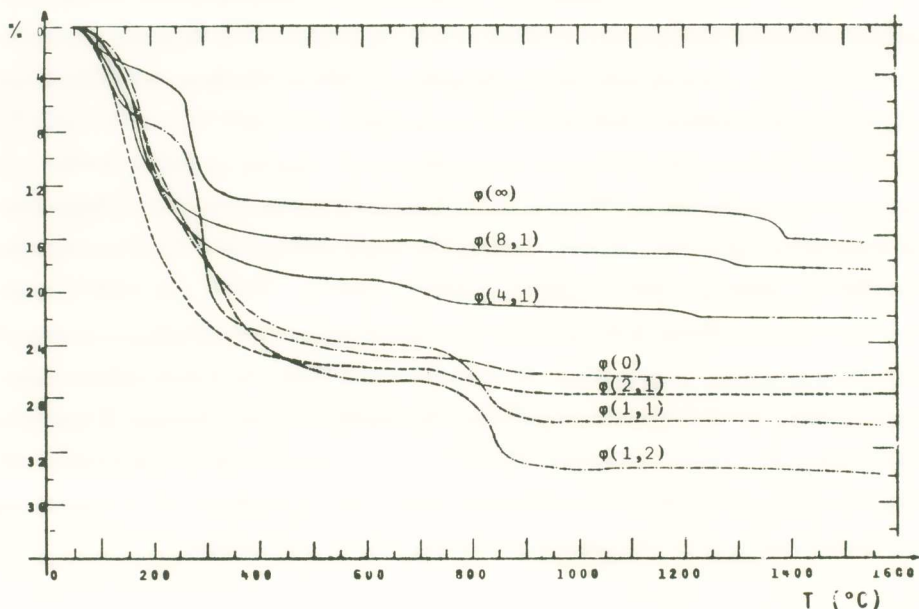
3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Κατά την πύρωση τῶν ἐνύδρων ὀξειδίων εἴτε στὸν ἀέρα ἢ σὲ ἀδρανῆ ἀτμόσφαιρα, ἀρχικὰ διαπιστώνεται σημαντικὴ ἀπώλεια βάρους, πραγματοποιούμενη — μὲ ἐξαιρέση τὸ φερριτῆ $\varphi(\infty)$ — σὲ δύο διακεκριμένα στάδια. Αὐτὰ ἀποδίδονται σὲ δύο διαφορετικὲς φάσεις ἀπομακρύνσεως τοῦ νεροῦ ἀπὸ τὰ ἔνυδρα ὀξείδια καὶ τὴν μετατροπὴ τους σὲ ἄνυδρα. Ὅπως διαπιστώνεται, ὅμως, καὶ ἀπὸ τὸ σχῆμα 1, ἡ ἀπώλεια βάρους, ἢ ὀφειλομένη σ' αὐτὴν τὴν αἰτία, εἶναι πολὺ μεγαλύτερη γιὰ τὰ ἔνυδρα μικτὰ ὀξείδια σὲ σχέση μὲ τὰ καθαρὰ ἔνυδρα ὀξείδια τοῦ σιδήρου καὶ τοῦ νικελίου καὶ μάλιστα εἶναι τόσο μεγαλύτερη, ὅσο πιὸ μεγάλη εἶναι καὶ ἡ περιεκτικότητά τους σὲ νικέλιο. Αὐτὸ θὰ μπορούσε νὰ ἀποδοθεῖ στὸ γεγονός ὅτι τὰ μικτὰ ὀξείδια τείνουν νὰ συγκρατήσουν περισσότερα μόρια κρυσταλλικοῦ νεροῦ.

Μέχρι τὴ θερμοκρασία τῶν 900°C , ἐκτὸς ἀπὸ τὴν ἀπομάκρυνση τοῦ συνόλου τῆς ποσότητας τοῦ κρυσταλλικοῦ νεροῦ, ἔχει ὀλοκληρωθεῖ στὴν περίπτωσι τῶν μικτῶν ὀξειδίων καὶ ἡ διαδικασία τῆς φερριτοποιήσεως (Z. Λοῖζος-N. Σπυρέλλης-Π. Σακελλαρίδης, 1980 καὶ Z. Λοῖζος, 1986), δηλαδὴ ἡ χημικὴ ἀντίδραση:



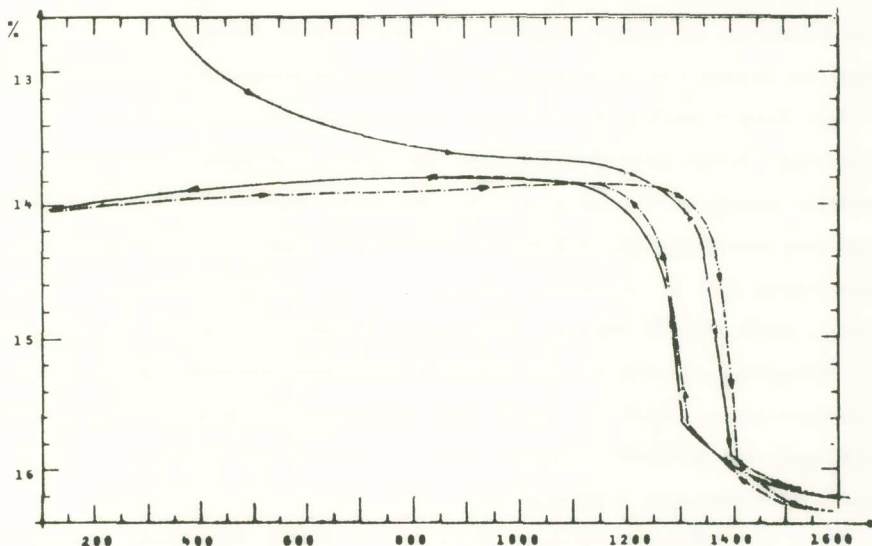
Ἐπομένως, στὴν παραπάνω θερμοκρασία ὅλη ἡ ποσότητα τοῦ νικελίου ἔχει περάσει στὴ σπινελλικὴ φάση. Στὰ πλούσια, ὅμως, σὲ σίδηρο μίγματα, δηλαδὴ σ' ἐκεῖνα ποὺ περιέχουν ὀξείδιο τοῦ σιδήρου σὲ ἀναλογία μεγαλύτερη ἀπ' αὐτὴν, ἢ ὁποῖα ἀντι-



Σχῆμα 1

στοιχεῖ στη σύνθεση τοῦ τρεβορίτη (NiFe_2O_4), ἡ περίσσεια τοῦ σιδήρου βρίσκεται ἀκόμη μέχρι τοὺς 900°C στὴ φάση τοῦ αἰματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Πρόκειται, ἐπομένως, γιὰ μίγματα σπινελλίου καὶ αἰματίτη.

Σύμφωνα μὲ τὰ παραπάνω, ἐπομένως, στὴν περίπτωση τῶν πλουσίων σὲ σίδηρο φερριτῶν [$\varphi(\infty)$, $\varphi(8/1)$, $\varphi(4/1)$ καὶ $\varphi(2/1)$], τὸ σύστημα Fe-Ni-O ἔχει μεταπέσει στὴν περιοχὴ συνυπάρξεως σπινελλίου καὶ αἰματίτη, ὅπως ἄλλωστε ἀναμένεται καὶ ἀπὸ τὰ σχετικὰ βιβλιογραφικὰ δεδομένα (L. S. Darken-R. W. Gurry, 1945 & 1946 / J. Smiltens, 1957 / A. E. Paladino, 1959 & 1965 / M. W. Shafer, 1961 & 1962 / H. M. O'Bryan-F. R. Monforte-R. Blair, 1965 / A. D. Delton-H. Schmalzried-J. Sticher, 1979 κ.ἀ.). Εἶναι φανερό, ὅμως, ὅτι γιὰ τοὺς φερρίτες $\varphi(1/2)$ καὶ γιὰ τοὺς πλουσιότερους σὲ νικέλιο φερρίτες [$\varphi(1/1)$ καὶ $\varphi(1/2)$]* δὲν ὑφίσταται ἀντίστοιχη περιοχὴ. Πράγματι, γιὰ μὲν τοὺς φερρίτες $\varphi(2/1)$ μετὰ τοὺς 900°C περίπου καὶ γιὰ εὐρεῖα περιοχὴ θερμοκρασιῶν διαπιστώθηκε πολλαπλὰ ὅτι τὸ πυρούμενο ὑλικὸ συνίσταται ἀποκλειστικὰ ἀπὸ σπινέλλιο (πρακτικὰ μὲ τὴ σύσταση τοῦ τρεβορίτη), ἐνῶ γιὰ τοὺς πλουσιότερους σὲ νικέλιο φερρίτες ἀπὸ σπινέλλιο (πρακτικὰ τρεβορίτη) καὶ NiO .



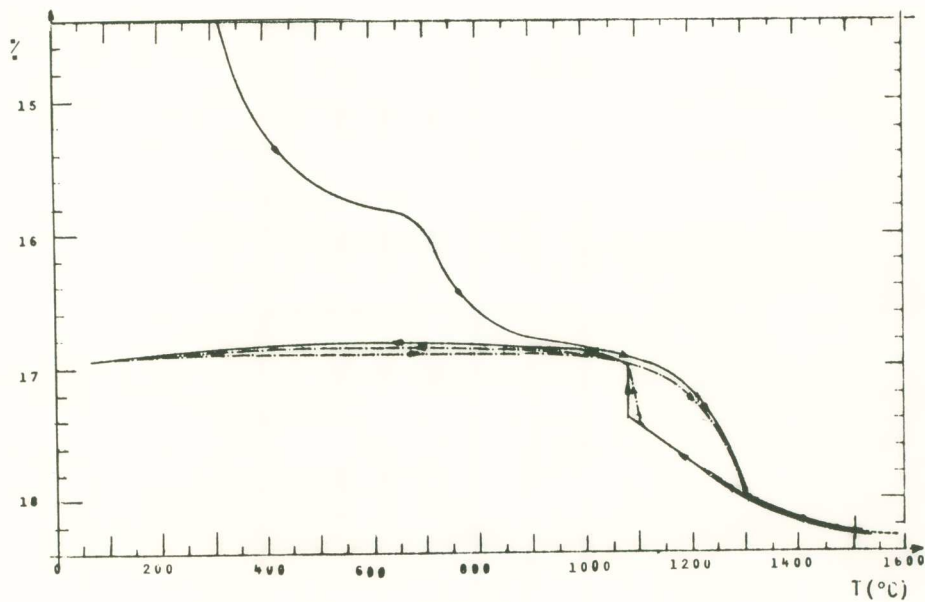
Σχήμα 2

* Τὰ προϊόντα $\varphi(0)$ καταχρηστικὰ χαρακτηρίζονται ὡς φερρίτες, ἀφοῦ στὴν πραγματικότητα ἀποτελοῦνται ἀποκλειστικὰ ἀπὸ ὀξείδιο τοῦ νικελίου (NiO).

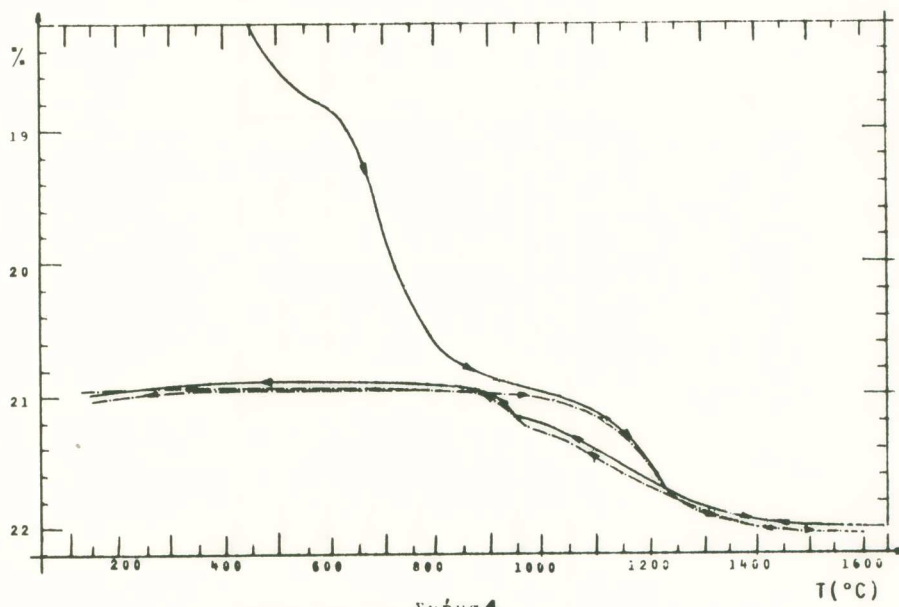
Σε αρκετά υψηλότερες θερμοκρασίες, οι ακριβεῖς τιμές τῶν ὁποίων ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὴν ἀκριβῆ περιεκτικότητα τῶν φερριτῶν σὲ νικέλιο, οἱ φερρίτες $\varphi(\infty)$ (σχῆμα 2) καὶ οἱ πλουσιότεροι σὲ σίδηρο φερρίτες (σχῆματα 3 καὶ 4) ὑφίστανται αἰσθητὴ ἀπώλεια βάρους, ἀποδιδόμενη σὲ ἀναγωγὴ τοῦ τρισθενοῦς σιδήρου (Fe^{3+}) σὲ δισθενὴ (Fe^{2+}) μὲ ταυτόχρονη ἔκλυση ὀξυγόνου. Ὁ δισθενὴς σίδηρος περνᾷ στὴ συνέχεια στὴ σπινελλικὴ φάση. Δηλαδή, ὅσο διαρκεῖ τὸ φαινόμενο τῆς ἀπώλειας βάρους, ἡ φάση τοῦ σπινελλίου ἐπεκτείνεται σὲ βᾶρος τῆς φάσεως τοῦ αἰματίτη, μέχρις ὅτου ἡ τελευταία νὰ ἐξαφανισθεῖ πλήρως γιὰ κάποια θερμοκρασία (T_δ), διαφορετικὴ γιὰ κάθε σύσταση πλουσίου σὲ σίδηρο φερρίτη. Ὅπως προκύπτει καὶ ἀπὸ τὰ δεδομένα τοῦ Πίνακα 1, ἡ θερμοκρασία T_δ γιὰ πύρωση στὸν ἀέρα εἶναι 1395°C γιὰ τὸ φερρίτη $\varphi(\infty)$, 1305°C γιὰ τὸ φερρίτη $\varphi(8/1)$ καὶ 1220°C γιὰ τὸ φερρίτη $\varphi(4/1)$. Ἐπομένως, ὅσο αὐξάνεται ἡ περιεκτικότητα σὲ νικέλιο τῶν ἤδη πλουσίων σὲ σίδηρο φερριτῶν, τόσο χαμηλότερη εἶναι ἡ θερμοκρασία ἐκείνη, γιὰ τὴν ὁποία τὸ σύστημα Fe-Ni-O μεταπίπτει στὴν κατάσταση, ὅπου ὑφίσταται ὡς μοναδικὴ ἢ σπινελλικὴ φάση. Αὐτὸ εἶναι ἄμεσο ἐπακόλουθο τῆς ἐπικρατήσεως τῆς φάσεως τοῦ σπινελλίου μὲ τὴν αὐξηση τῆς θερμοκρασίας.

Κατὰ τὴ στιγμὴ τῆς ἐπικρατήσεως τοῦ σπινελλίου ὡς μοναδικοῦ συστατικοῦ στοὺς πλουσίους σὲ σίδηρο φερρίτες, τὸ κρυσταλλικὸ πλέγμα τους περιέχει τὴ συγκριτικὰ μεγαλύτερη ποσότητα ὀξυγόνου καὶ κατὰ συνέπεια περιλαμβάνει τὸ μεγαλύτερο δυνατὸ ἀριθμὸ ἀταξιῶν, πὺ στὴ συγκεκριμένη περίπτωσι εἶναι κενές πλεγματικὲς θέσεις μεταλλοκατιόντων. Πράγματι, στὸ κρυσταλλικὸ πλέγμα τοῦ σπινελλίου περιέχεται ὀρισμένη ποσότητα ὀξυγόνου, πέραν ἀπ' αὐτὴν, ἡ ὁποία ἀντιστοιχεῖ στὴ στοιχειομετρία τοῦ ὕλικου. Τὸ ἐπιπλέον, ὅμως, αὐτὸ ὀξυγόνον μπορεῖ νὰ ἀφομοιώνεται ἀπὸ τὸ σπινελλικὸ πλέγμα μόνο μὲ τὴ μορφή ἀνιόντων O^{2-} (A. E. Paladino, 1959 / M. W. Shafer, 1961 / H. J. Zacharias, 1974 / G. Winkler, 1976 κ.ἄ.). Ἐπομένως, συνεπάγεται κατ' ἀνάγκη δημιουργία κενῶν πλεγματικῶν θέσεων μεταλλοκατιόντων, ἀφοῦ τὸ μέγεθος τῶν ἀνιόντων εἶναι ἀπαγορευτικὸ γιὰ τυχὸν τοποθέτησίν τους σὲ διαπλεγματικὲς θέσεις τοῦ σπινελλικοῦ πλέγματος (H. M. O' Bryan-F. V. Di Marcello, 1970 κ.ἄ.).

Λόγω τῆς βαθμιαίας ἔκλυσης ὀξυγόνου, τὸ πλῆθος τῶν κενῶν πλεγματικῶν θέσεων μεταλλοκατιόντων μειώνεται, ὅσο αὐξάνεται ἡ θερμοκρασία. Γιὰ τὸ λόγο αὐτό, ὁ μέγιστος ἀριθμὸς τους ὑπάρχει στὶς χαρακτηριστικὲς θερμοκρασίες T_δ . Πράγματι, ὅσο αὐξάνεται ἡ θερμοκρασία, τόσο μειώνεται ἡ ποσότητα τοῦ ὀξυγόνου, ἡ ὁποία περιέχεται στὸ κρυσταλλικὸ πλέγμα, μὲ ἀποτέλεσμα ὁ σπινελλίος νὰ



Σχήμα 3



Σχήμα 4

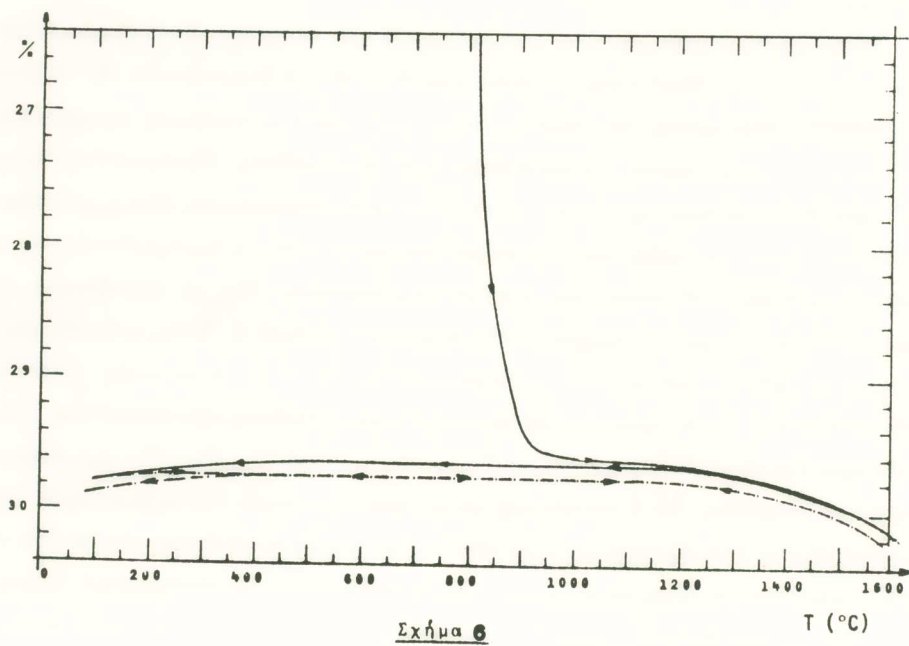
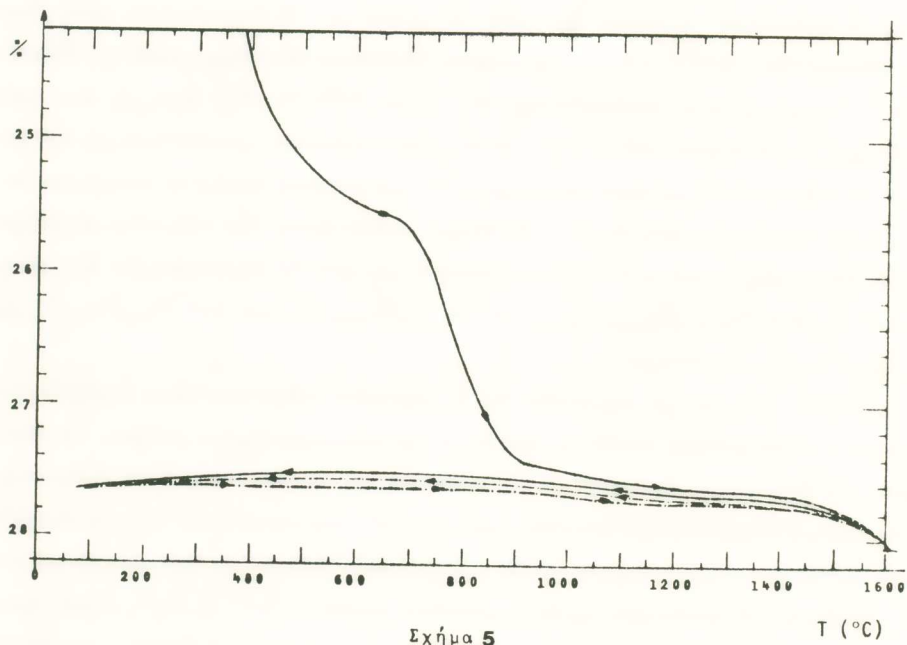
ΠΥΡΡΟΣ 1

ΦΕΡΡΥΤΗΣ	Απώλεια Βάρους (Αποβολή H ₂ O), %			Απώλεια O ₂ , %	δ	T _δ (°C)	δ'	T _{δ'} (°C)
	Α' Στάδιο	Β' Στάδιο	Γ' Στάδιο					
φ(∞)	—	—	13,55	1,32	0,062	1395	0,104	1305
φ(8,1)	15,84	0,96	16,80	1,19	0,053	1305	0,164	1080
φ(4,1)	18,87	2,00	20,87	0,83	0,056	1220	0,157	940
φ(2,1)	25,59	1,84	27,43	0,00	—	—	—	—

τείνει να αποκτήσει τη στοιχειομετρική του αναλογία. Η θερμοκρασία αυτή είναι της τάξεως των 1600°C για τους διαφόρους πλουσίους σε σίδηρο φερρίτες. Ειδικότερα, ο φερρίτης $\varphi(\infty)$ υπολογίστηκε ότι στους 1395°C (T_{δ}) έχει τη σύσταση: $Fe_3O_{4,062}$, ενώ η περιεκτικότητά του σε όξυγόνο μειώνεται προοδευτικά με την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας, μέχρις ότου μετατραπεί τελικά σε στοιχειομετρικό μαγνητίτη με σύσταση: Fe_3O_4 . Ανάλογα, οι συστάσεις των πλουσίων σε σίδηρο σπινελίων: $\varphi(8/1)$ και $\varphi(4/1)$ υπολογίστηκε και $\varphi(4/1)$ υπολογίστηκε ότι μεταβάλλονται από $Ni_{0,333}Fe_{2,667}O_{4,053}$ σε $Ni_{0,333}Fe_{2,667}O_4$ και από $Ni_{0,6}Fe_{2,4}O_{4,056}$ σε $Ni_{0,6}Fe_{2,4}O_4$ αντίστοιχα.

Αξίζει, πάντως, να σημειωθεί ότι η παρουσία των παραπάνω άταξιων στο πλέγμα των σπινελίων συνδέεται άμεσα με την παρουσία ιόντων σιδήρου, τα όποια έχουν την ικανότητα, ανάλογα με τις συνθήκες, να όξειδώνονται ή να ανάγονται. Πράγματι, η παρουσία των επιπλέον ανιόντων O^{2-} στο σπινελλικό πλέγμα συνεπάγεται εκτός από τη δημιουργία κενών πλεγματικών θέσεων μεταλλοκατιόντων και την όξείδωση του αναγκαίου αριθμού μεταλλοκατιόντων Fe^{2+} σε Fe^{3+} . Αυτό, όμως είναι δυνατό να συμβεί μέχρις ενός όρισμένου όριου μέσα στο εκάστοτε σπινελλικό πλέγμα. Αν το παραπάνω όριο ξεπερασθεί, η περίσσεια του τρισθενούς σιδήρου δεν μπορεί να διατηρηθεί στη φάση του σπινελίου και, έτσι, αποχωρίζεται με τη μορφή του αίματίτη.

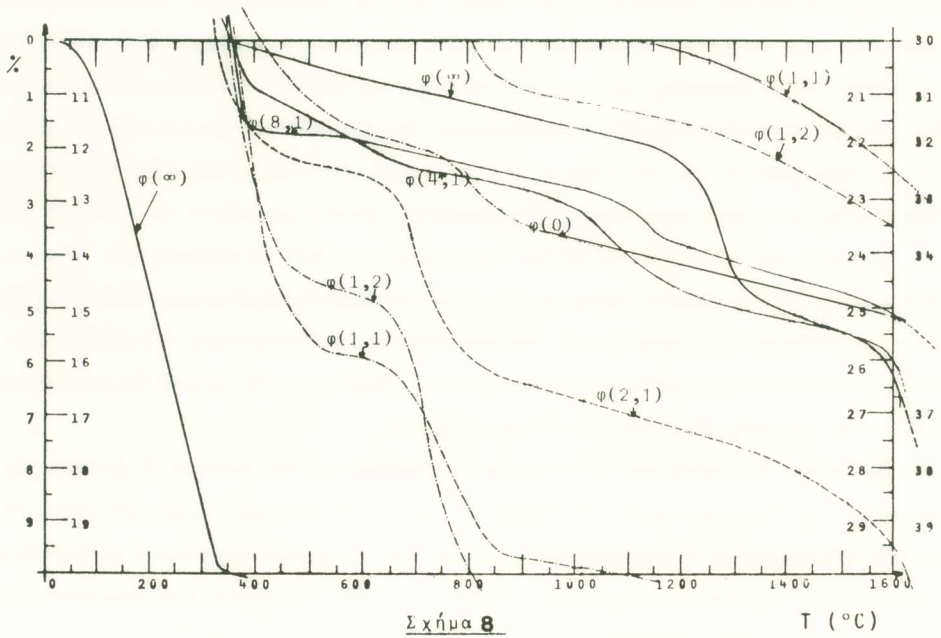
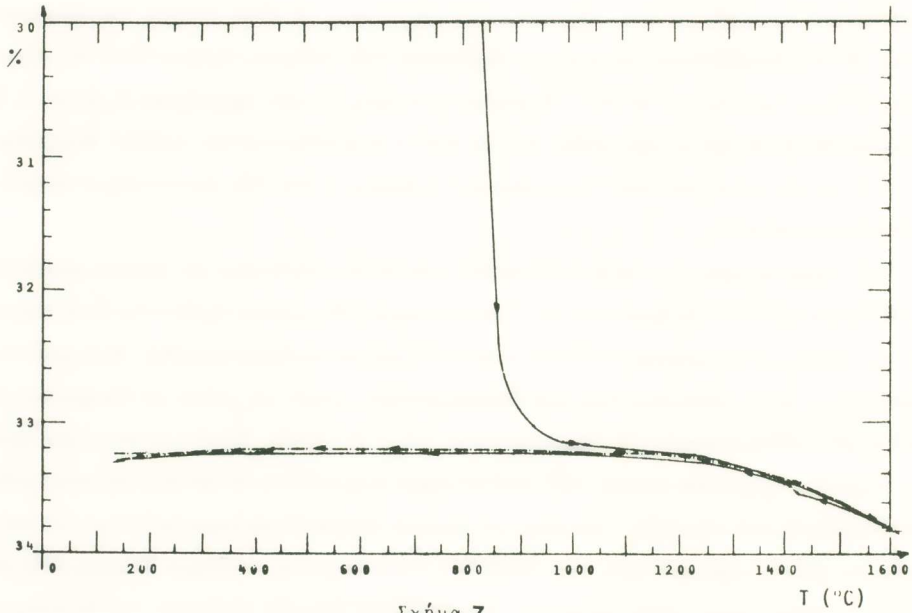
Ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα είναι η συμπεριφορά των πλουσίων σε σίδηρο φερριτών κατά την ψύξη τους, αφού προηγουμένως πυρωθούν σε μια θερμοκρασία της τάξεως των 1600°C. Μειωμένης της θερμοκρασίας, παρατηρείται σταδιακή απορρόφηση όξυγόνου, το όποιο αρχικά άφομοιώνεται από το σπινέλλιο, όξειδώνοντας ιόντα Fe^{2+} προς Fe^{3+} και δημιουργώντας ταυτόχρονα κενές πλεγματικές θέσεις μεταλλοκατιόντων. Κατά την ψύξη, όμως, η σπινελλική φάση τείνει να διατηρηθεί ως μοναδική στο σύστημα για σαφώς χαμηλότερες θερμοκρασίες (T_{δ}) με αποτέλεσμα τη δημιουργία των βρόχων ύστερήσεως των σχημάτων 2, 3 και 4. Έτσι, για τους φερρίτες $\varphi(\infty)$, $\varphi(8/1)$, και $\varphi(4/1)$, οι θερμοκρασίες T_{δ} είναι αντίστοιχα: 1305°C, 1080°C και 940°C (Πίνακας 1), ενώ οι αντίστοιχες συστάσεις των σπινελίων υπολογίστηκε ότι είναι: $Fe_3O_{4,104}$, $Ni_{0,333}Fe_{2,667}O_{4,164}$ και $Ni_{0,6}Fe_{2,4}O_{4,157}$. Διαπιστώνεται, επομένως, ότι η σπινελλική φάση, από τη στιγμή του σχηματισμού της χαρακτηρίζεται από αξιοσημείωτη σταθερότητα, τείνοντας να διατηρηθεί σε όσο το δυνατό χαμηλότερες θερμοκρασίες κατά τη βραδεία ψύξη του συστήματος. Όμως, στην περιοχή των θερμοκρασιών T_{δ} οι κρύσταλλοι έχουν αποκτήσει πλέον σημαν-



τικό αριθμό άταξιων με αποτέλεσμα το πλέγμα τους να είναι έντονα παραμορφωμένο. Έτσι, αποβάλλουν τελικά την περίσσεια του σιδήρου, σχηματίζοντας *αίματιτη*. Όπως προκύπτει και από τη μορφή των βρόχων των *σχημάτων 2, 3 και 4*, η μετατροπή αυτή κατά την ψύξη του υλικού πραγματοποιείται σχεδόν άκαριαία, όπως αποδεικνύεται και από τη σχεδόν κατακόρυφη κλίση των αντιστοιχών τμημάτων των καμπύλων.

Οι φερρίτες $\varphi(2/1)$ (*σχήμα 5*) καθώς και οι πλουσιότεροι σε νικέλιο φερρίτες [$\varphi(1/1)$ και $\varphi(1/2)$ (*σχήματα 6 και 7* αντίστοιχα)] δεν χαρακτηρίζονται από παρομοίους βρόχους ύστερησεως. Όταν η σπινελλική φάση δημιουργηθεί, διατηρείται, όπως είναι, σε έκτεταμένη περιοχή θερμοκρασιών, χωρίς να τείνει να επηρεάζεται από τυχόν αύξομειώσεις της θερμοκρασίας μέσα σ' αυτήν. Αυτό φαίνεται και από την περίπου οριζόντια μορφή των αντιστοιχών καμπύλων, οι οποίες αντιστοιχοῦν στη θέρμανση και την ψύξη. Ωστόσο, σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες [π.χ. για τους φερρίτες $\varphi(2/1)$ μεγαλύτερες από 1400°C] παρατηρείται απώλεια βάρους από το υλικό, ή όποια, όμως, είναι πρακτικά αντιστρεπτή, δηλαδή το βάρος του επανέρχεται στα ίδια επίπεδα μετά την ψύξη του στις ίδιες θερμοκρασίες. Η μεταβολή αυτή αποδίδεται στην έναρξη μιᾶς σταδιακῆς διασπάσεως του σπινελλίου κατά την πύρωσή του στις υψηλές αυτές θερμοκρασίες, δηλαδή στη μετάπτωση του συστήματος με σύγχρονη έκλυση όξυγόνου στην κατάσταση της συνυπάρξεως σπινελλίου και *βουσίτη*, ενός στερεοῦ διαλύματος, το οποίο μπορεί να περιγραφεί από τον τύπο: $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{O}$. Η μετάπτωση, πάντως, του συστήματος στην κατάσταση αυτή φαίνεται ότι πραγματοποιείται σε τόσο χαμηλότερες θερμοκρασίες, όσο μεγαλύτερο είναι και το περιεχόμενό του σε νικέλιο. Γι' αυτό και οι πλούσιοι σε σίδηρο φερρίτες διασπῶνται σε σαφῶς υψηλότερες θερμοκρασίες, ώστε η μεταβολή αυτή να μην είναι ἐμφανής για τὰ υλικά, τὰ ὁποῖα περιγράφονται ἀπὸ τὰ *σχήματα 2, 3 και 4*. Ἐντούτοις, ὅταν ἡ πύρωση πραγματοποιεῖται σὲ ἀδρανῆ ἀτμόσφαιρα, ὁπότε ὁ φερρίτης μεταπίπτει σὲ χαμηλότερες θερμοκρασίες σὲν κατάσταση σπινελλίου-βουσίτη, διαπιστώνεται αἰσθητὴ ἀπώλεια βάρους (*σχήμα 8*) σὲν υψηλές θερμοκρασίες ἀκόμη καὶ γιὰ τοὺς πλουσίους σὲ σίδηρο φερρίτες.

Ἐξάλλου, ἡ μελέτη τῶν διαγραμμάτων σκεδάσεως τῶν ἀκτίνων X ἀποδεικνύει ὅτι κατὰ τὴν ἀπότομη ψύξη τῶν φερριτῶν τὸ υλικὸ διατηρεῖ πρακτικὰ μέχρι τὴ συνήθη θερμοκρασία τὴ σύσταση καὶ τὴ δομὴ, ποὺ τὸ χαρακτηρίζαν καὶ σὲν ὑψηλὴ θερμοκρασία. Τὰ δείγματα τῶν σπινελλικῶν φερριτῶν, τὰ ὁποῖα παρασκευάστηκαν μ' αὐτὸν τὸν τρόπο, χαρακτηρίζονται κατὰ βάση ἀπὸ ἀντίστροφη ἢ μικτὴ κατα-



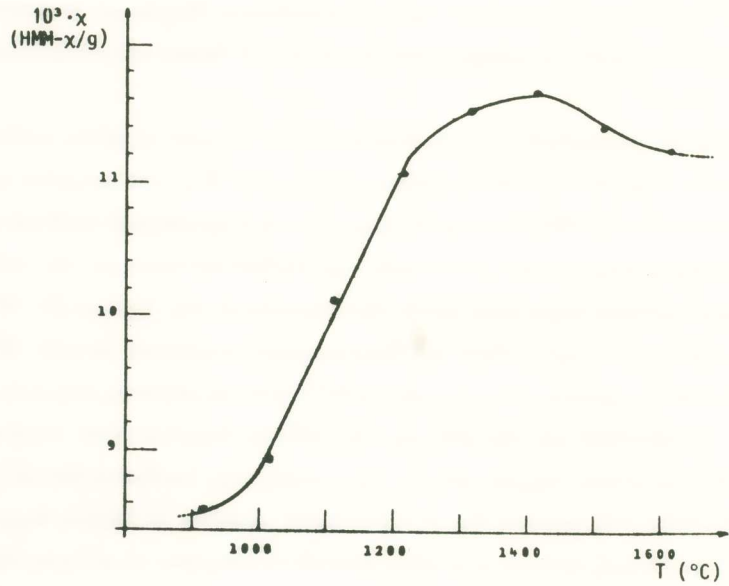
νομή, αφού από τη μελέτη τους με τη φασματοσκοπία Mössbauer διαπιστώθηκε η τοποθέτηση των ιόντων του σιδήρου στις Α και στις Β θέσεις του σπινελλικού πλέγματος.

Ός προς τις μαγνητικές τους ιδιότητες, οι σπινελλικοί φερρίτες νικελίου αποτελούν τυπική περίπτωση *σιδηριμαγνητικών υλικών*. Π.χ. στο φερρίτη $\varphi(2/1)$, ο οποίος πάνω από τους 900°C αποκτά πρακτικά τη σύσταση του τρεβορίτη, διαπιστώθηκε αίσθητη αύξηση της μαγνητικής του επίδεκτικότητας με την αύξηση της τελικής θερμοκρασίας πυρώσεως κατά την παρασκευή του (σχήμα 9). Η αύξηση αυτή συντελείται με ταχύ ρυθμό για θερμοκρασίες πυρώσεως μεταξύ 900°C και 1400°C . Στη θερμοκρασία μάλιστα των 1400°C γίνεται μέγιστη, ενώ στη συνέχεια μειώνεται προοδευτικά με την αύξηση της τελικής θερμοκρασίας πυρώσεως του φερρίτη. Η παραπάνω αρχική αύξηση της μαγνητικής επίδεκτικότητας είναι δυνατή να αποδοθεί στο γεγονός ότι οι σπινελλικοί φερρίτες σε ύψηλες θερμοκρασίες αποκτούν μικτή δομή, γεγονός που είναι δυνατό να οδηγήσει σε αύξηση της μαγνητικής τους επίδεκτικότητας (L. Néel, 1948 / A. Michel, 1966 κ.ά.). Σε πολύ ύψηλες, όμως, θερμοκρασίες πυρώσεως, όταν το σύστημα Fe-Ni-O μεταπίπτει στην κατάσταση συνυπόρξεως *σπινελλίου-βουσίτη*, ένα μέρος της ποσότητας του σιδηριμαγνητικού σπινελλίου έχει υποκατασταθεί από παραμαγνητικό βουσίτη. Είναι φυσικό, επομένως, το υλικό αυτό στο σύνολό του να χαρακτηρίζεται από μικρότερες τιμές μαγνητικής επίδεκτικότητας.

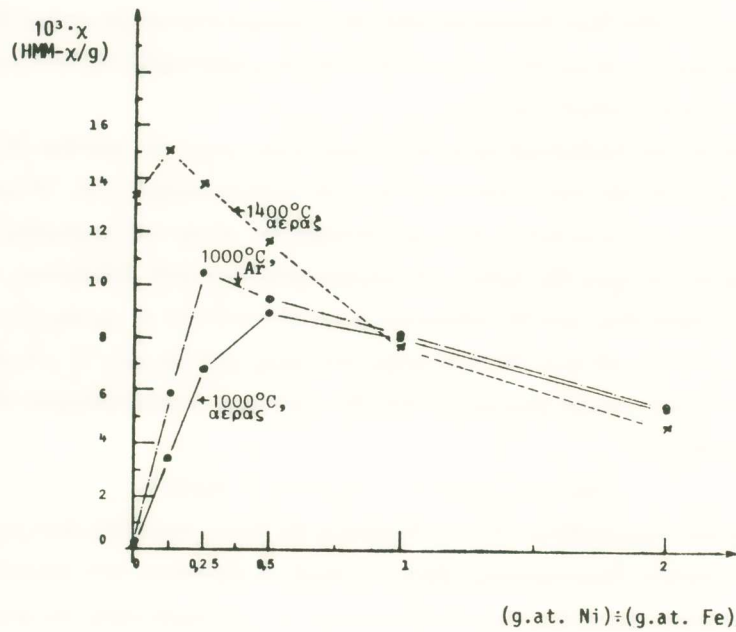
Η μαγνητική επίδεκτικότητα των σπινελλικών φερριτών νικελίου εξαρτάται, εξάλλου και από την περιεκτικότητά τους σε νικέλιο (σχήμα 10). Η μαγνητική επίδεκτικότητα του *μαγνητίτη* είναι μεγαλύτερη απ' αυτήν του τρεβορίτη. Επομένως, τα μίγματά τους θα πρέπει να χαρακτηρίζονται από ενδιάμεσες τιμές, οι οποίες θα μειώνονται, όσο θα αυξάνεται ή περιεκτικότητα σε τρεβορίτη. Έτσι, η μαγνητική επίδεκτικότητα (X) των φερριτών: $\varphi(\infty)$, $\varphi(8/1)$, $\varphi(4/1)$ και $\varphi(2/1)$ θα πρέπει να βαίνει γενικά μειουμένη, όσο θα γίνεται ή περιεκτικότητα σε σίδηρο. Ίσχυει δηλαδή ότι:

$$X_{\varphi(\infty)} > X_{\varphi(8/1)} > X_{\varphi(4/1)} > X_{\varphi(2/1)}$$

Αυτό, βέβαια, προϋποθέτει ότι τα δείγματα θα έχουν προκύψει από πύρωση σε άρκούντως ύψηλες θερμοκρασίες, ώστε το υλικό να βρίσκεται στο σύνολό του στη σπινελλική φάση, όπως π.χ. πρακτικά συμβαίνει με την περίπτωση των φερριτών, οι οποίοι πυρώθηκαν μέχρι τη θερμοκρασία των 1400°C (σχήμα 10). Η προϋπόθεση, αυτή, δέν είναι δυνατό να εξασφαλισθεί και στις περιπτώσεις, κατά τις οποίες όρι-



Σχήμα 9



Σχήμα 10

σμένα από τὰ συγκρινόμενα υλικά περιλαμβάνουν και άλλες φάσεις πλὴν τῆς σπινελλικῆς, ὅπως εἶναι π.χ. οἱ φερρίτες, πού πυρώθηκαν μέχρι τοὺς 1000°C, πολλοὶ ἀπὸ τοὺς ὁποίους περιλαμβάνουν και τὴν παραμαγνητικὴ φάση τοῦ *αἰματίτη*. Ἔτσι, γιὰ τὴν παραπάνω τελικὴ θερμοκρασία πυρώσεως ἰσχύει ὅτι:

$$X_{\phi(\infty)} < X_{\phi(8/1)} < X_{\phi(4/1)} < X_{\phi(2/1)}$$

ἀφοῦ μὲ τὴ σειρά αὐτὴ αὐξάνεται και ἡ περιεκτικότητα τῶν φερριτῶν σὲ σπινέλλιο. Δηλαδή, γιὰ τελικὴ θερμοκρασία πυρώσεως τῶν φερριτῶν τοὺς 1000°C μεγαλύτερη τιμὴ μαγνητικῆς ἐπιδεκτικότητας ἐμφανίζει ὁ φερρίτης $\phi(2/1)$, ὁ ὁποῖος ἀποτελεῖται ἀπὸ ἀμιγῆ σιδηριμαγνητικὸ σπινέλλιο, ἐνῶ τὴν μικρότερη τιμὴ τῆς παρουσιάζει ὁ $\phi(\infty)$, πού εἶναι παραμαγνητικός, ἀφοῦ συνίσταται ἀπὸ καθαρὸ *αἰματίτη*. Τέλος, ὅσο πλουσιότεροι εἶναι οἱ φερρίτες σὲ νικέλιο [φερρίτες $\phi(1/1)$ και $\phi(1/2)$] γιὰ τὴν ἴδια τελικὴ θερμοκρασία πυρώσεως, τόσο μικρότερη εἶναι και ἡ μαγνητικὴ τους ἐπιδεκτικότητά, ἀφοῦ περιέχουν στὴ σύστασή τους μεγαλύτερες ποσότητες παραμαγνητικοῦ NiO.

4. ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

α. Ἡ ἀντίδραση τοῦ NiO μὲ τὸ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (*αἰματίτη*) πρακτικὰ ὀλοκληρώνεται στὴ θερμοκρασία περίπου τῶν 900°C. Ὡστόσο, ἡ σύσταση τῶν παραγομένων φερριτῶν ἐξαρτᾶται ἀπὸ πολλοὺς παράγοντες, ὅπως εἶναι π.χ. ἡ ἀναλογία σιδήρου-νικελίου στὸ δείγμα, ἡ τελικὴ θερμοκρασία, μέχρι τὴν ὁποία πυρώθηκε ὁ φερρίτης, ἡ ἀτμόσφαιρα, μέσα στὴν ὁποία πραγματοποιήθηκε ἡ πύρωση κ.ἄ.

β. Στὴν περίπτωσι πυρώσεως δείγματος μὲ ἀναλογία γραμμοατόμων σιδήρου και νικελίου ἴση μὲ 2÷1, ἡ ὁποία ἀντιστοιχεῖ στὴ σύσταση τῆς ἐνώσεως NiFe_2O_4 (*τρεβορίτης*), στὴ θερμοκρασία τῶν 900°C ἔχει πρακτικὰ ὀλοκληρωθεῖ ἢ μετατροπὴ τῶν πρώτων ὑλῶν σὲ σπινέλλιο. Ἔτσι, τὸ βάρους τοῦ δείγματος παραμένει πρακτικὰ σταθερὸ περίπου τοὺς 1400°C, ὁπότε ἀρχίζει ἡ βαθμιαία διάσπασή του — ὅπως συμβαίνει μὲ ὅλους τοὺς σπινέλλιους — πρὸς *βουσίτη* [μὲ σύσταση (Fe, Ni)O] και O_2 . Ἀνάλογη συμπεριφορὰ κατὰ τὴν πύρωσή τους παρουσιάζουν και τὰ πλουσιότερα σὲ νικέλιο μίγματα, μὲ τὴ διαφορά ὅτι κατὰ τὴν πύρωσή τους μετατρέπονται σὲ μίγματα *τρεβορίτη* και NiO, ἀφοῦ τὸ τελευταῖο δὲν εἶναι δυνατὸ νὰ διαλυθεῖ μέσα στὴ σπινελλικὴ φάση και νὰ ἀφομοιωθεῖ ἀπ' αὐτήν.

γ. Ἀντίθετα, ἡ συμπεριφορὰ τῶν πλουσιότερων σὲ σίδηρο μιγμάτων ἐμφανίζεται πολυπλοκότερη. Σ' αὐτὰ ἡ περίσσεια τοῦ *αἰματίτη* ἀπὸ ὀρισμένη θερμοκρασία και πάνω ἀρχίζει νὰ ἀνάγεται, γεγονός πού ἔχει ὡς συνέπεια τὴ διάλυσή τῆς στὴ

σπινελλική φάση και τή δημιουργία πλουσίων σε σίδηρο φερριτών. Όταν ή διαδικασία αυτή ολοκληρωθεϊ, δηλαδή, όταν αναχθεϊ (πρὸς Fe_3O_4) ὅλη ή ποσότητα τοῦ αίματίτη, τότε ὅλη ή ποσότητα τοῦ ὑλικοῦ ἔχει μεταπέσει στη φάση τοῦ σπινελλίου. Εἶναι ἀξιοσημείωτο τὸ γεγονός ὅτι κατὰ τήν πύρωση τοῦ ὑλικοῦ στη θερμοκρασία, ὅπου ἐπικρατεϊ ὁ σπινέλλιος ὡς μοναδικὸ συστατικὸ του, τὸ κρυσταλλικὸ πλέγμα του περιέχει ὀρισμένη ποσότητα ὀξυγόνου μετὴ μορφῆ ἀνιόντων O^{2-} πέραν ἀπ' αὐτήν, ποὺ ἀντιστοιχεϊ στη στοιχειομετρία του. Αὐτὸ ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα νὰ εἰσάγεται στὸ κρυσταλλικὸ πλέγμα ἕνας ἀριθμὸς ἀταξιῶν και συγκεκριμένα κενῶν πλεγματοκέντρων θέσεων μεταλλοκατιόντων. Τὸ ἐπιπλέον αὐτὸ ὀξυγόνο ἀποβάλλεται σταδιακὰ μετὴν περαιτέρω αὐξηση τῆς θερμοκρασίας μετὴ ἀποτέλεσμα σὲ κάποια σαφῶς ὑψηλότερη θερμοκρασία ὁ σπινέλλιος νὰ ἀποκτᾶ τή στοιχειομετρική του ἀναλογία. Ἡ ἀποβολή τῆς παραπάνω περιόσεως ὀξυγόνου δὲν ἀποτελεϊ, ὅμως, ἀπόλυτα ἀντιστρεπτική διαδικασία. Πράγματι, κατὰ τή σταδιακή ψύξη τοῦ ὑλικοῦ διαπιστώνεται καθυστέρηση στην ἐπαναπρόσληψη τοῦ ὀξυγόνου και ἐπικράτηση τοῦ σπινελλίου ὡς μοναδικοῦ συστατικοῦ τοῦ ὑλικοῦ για σαφῶς χαμηλότερες — σὲ σχέση μετὴν πύρωση — θερμοκρασίες.

δ. Τὰ ἀποτελέσματα τῆς θερμικῆς ἀναλύσεως και ή μελέτη τῶν διαγραμμάτων περιθλάσεως ἀκτίνων X και Mössbauer τῶν ὑλικῶν ὀδηγήσε στὸν ὑπολογισμὸ τῆς συστάσεως τῶν διαφόρων σπινελλίων. Ἐξάλλου, ή ἐξέταση μετὴ τις ἀκτίνες X ἀποδεικνύει ὅτι κατὰ τήν ἀπότομη ψύξη τῶν φερριτῶν, τὸ ὑλικὸ διατηρεϊ πρακτικὰ μέχρι τή συνήθη θερμοκρασία τή σύσταση και τή δομή, ή ὅποια τὸ χαρακτηρίζει και στην ὑψηλή θερμοκρασία. Ἐτσι, εἶναι εὐχερῆς ή παρασκευή φερριτῶν μετὴν ἐπιθυμητὴ σύσταση.

ε. Ἡ παρασκευαστική διαδικασία, ή ἀκολουθούμενη για τή λήψη φερριτῶν, εἶναι καθοριστικῆς σημασίας για τις φυσικοχημικὲς τους (μαγνητικὲς, ηλεκτρικὲς και καταλυτικὲς) ιδιότητες. Π.χ. ή μαγνητικὴ ἐπιδεκτικότητα ἐπηρεάζεται σημαντικά, τόσο ἀπὸ τή θερμοκρασία μέχρι τήν ὅποια πυρώθηκε τὸ ὑλικό, ὅσο και ἀπὸ τήν περιεκτικότητά του σὲ νικέλιο.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

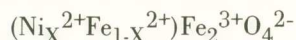
- L. S. Darken-R. W. Gurry, J. Am. Chem. Soc., 67, 1398 (1945)
- L. S. Darken-R. W. Gurry, J. Am. Chem. Soc., 68, 798 (1946)
- A. D. Delton - H. Schmalzried - J. Sticher, J. Phys. Chem. Solids, 40(12), 1103 (1979)
- Z. Λοῦζος, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικῶν Μηχανικῶν Ε.Μ.Π., Ἀθήνα (1986).
- Z. Λοῦζος - Ν. Σπυρέλης - Π. Σακελλαρίδης, Πρακτικά Ε' Πανελληνίου Συνεδρίου Χημείας, ἔκδ. Ε.Ε.Χ., τόμ. Α', 124, Ἀθήνα (1980).
- A. Michel, «Phénomènes Magnétiques et Structure» (ἔκδ. «Masson & Cie), Paris (1966)
- L. Néel, Ann. Phys. 3, 139 (1948)
- H. M. O'Bryan - F. V. Di Marcello, J. Am. Ceram. Soc., 53(7), 413 (1970)
- H. M. O'Bryan - F. R. Monforte - R. Blair, J. Am. Ceram. Soc., 48(11), 577 (1965)
- A. E. Paladino, J. Am. Ceram. Soc., 42(4), 168 (1959)
- A. E. Paladino, J. Am. Ceram. Soc., 49(5), 288 (1965)
- M. M. Schieber, «Experimental Magnetochemistry: Nonmetallic Magnetic Materials», ἀπὸ «Selected Topics in Solid State Physics», τόμ. VIII (ἔκδ. E. P. Wohlfarth, «North-Holland Publishing Company»), Amsterdam (1967).
- M. W. Shafer, J. Phys. Chem., 65, 2055 (1961).
- M. W. Shafer, J. Appl. Phys., Suppl. to vol. 33, n°3, 1210 (1962).
- J. Smiltens, J. Am. Chem. Soc., 79, 4877 (1957)
- J. Smit - H. P. J. Wijn, «Ferrites», Philips Technical Library (1959)· (γαλλ. μετάφραση, ἔκδ. «Dunod», Paris (1961).
- G. Winkler, «Crystallography, Chemistry and Technology of Ferrites» ἀπὸ «Inter-University Electronics Series», τόμ. 13: «Magnetic Properties of Materials» (ἔκδ. Jan Smit, «Mc Graw-Hill Book Company») (1976).
- H. J. Zacharias, Phys. Status. Solidi, A, 22(1), K85, (1974).

SUMMARY

Study on the preparation procedure of Nickel Spinel Ferrites and its Effect on their Magnetic Properties

The purpose of this work is to contribute to the study concerning the preparation of the *nickel spinel ferrites* and the effect this preparation has on their chemical and physical properties. Special attention was given to the study and interpretation of the magnetic behaviour of the nickel spinel ferrites.

The nickel spinel ferrites are mixed iron and nickel oxides, which can be described by the general formula:



where the value of x may range between 0 and 1.

For the preparation of the various nickel ferrites a «wet-chemical» technique was employed: That is, the mixed hydrated iron and nickel oxides were obtained by the method of coprecipitation and then fired at a designated temperature. Various firing temperatures were used, ranging from 900°C to 1600°C. The firing process was completed in air or in an inert argon atmosphere. The percentage of nickel in the mixtures of the hydrated oxides, that were fired, varied each time. Specifically, the g.at. Fe÷Ni ratios of the pure iron and nickel hydroxides as well as of the hydrated mixed oxides were: 8÷1, 4÷1, 2÷1, 1÷1 and 1÷2.

Initially, during the firing process, water was removed from the hydrated oxides, while at the same time the reaction of NiO with $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (*hematite*) for the formation of NiFe_2O_4 was taking place. Based on the results obtained from thermal analysis (TGA, DTA) and the study of the samples by electron microscopy, X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy and also on the measurements on their magnetic susceptibility, the following conclusions were drawn:

a. The reaction between NiO and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is practically completed at temperatures in the order of 900°C. Nevertheless, the composition of the ferrites formed depends on factors such as the iron to nickel ratio in the sample, the completion temperature and the gas atmosphere of the firing process.

b. In the case of firing a sample with a 2÷1 iron to nickel g.at. ratio, which corresponds to the compound NiFe_2O_4 (*trevorite*), the conversion of the starting materials to *spinel* is practically complete at approximately 900°C. Thus, the weight of the sample remains stable up to 1400°C, at which time its gradual decomposition begins — as is the case with all *spinels* — to form $(\text{Ni, Fe})\text{O}$ (*wustite*) and O_2 . A similar behaviour during firing is exhibited by mixtures containing a higher percentage of nickel, with the difference that during firing they are converted into mixtures of *trevorite* and NiO, since the latter is not possible to dissolve into the spinel phase.

c. In contrast, the behaviour of mixtures with a higher percentage of iron appears more complicated. After a certain temperature, the excessive *hematite* in these samples begins to be reduced, which results in its dissolution in the spinel phase and in the formation of ferrites rich in iron with $x < 1$. When the procedure is completed, that

is when all the amount of *hematite* is reduced (to Fe_3O_4), the total amount of the initial substance will be converted into the spinel phase. It is worth noting that during the firing process of the starting material at the temperature at which the *spinel* predominates as the sole constituent, its crystal lattice contains a certain excess of oxygen, in the form of anions O^{2-} , over that which corresponds to its stoichiometry. As a result a number of defects are introduced in the crystal lattice and more specifically a number of metal cation vacancies. This excess of oxygen is being gradually removed by further raising the temperature. In the end, at a clearly higher temperature, the *spinel* achieves its stoichiometric ratio. The removal of the excessive oxygen is not, however, an absolutely reversible process. In fact, it was noted, that during the gradual cooling of the substance, there was a delay in the recovery of the oxygen, and the *spinel* as its only constituent predominates at clearly lower — compared with firing — temperatures.

d. The results obtained by thermal analysis and the study of X-ray diffraction and Mössbauer spectra lead to the estimation of the compositions of the various spinels. In addition, the investigation by X-rays proved that under abrupt cooling (*quenching*) of the ferrite, the substance even at room temperature practically maintains the composition and the structure, which are characteristic at the higher temperature. This way it is possible to prepare ferrites with the desired composition.

e. The preparation procedure, which was followed in order to obtain the ferrites, crucially affected their chemical and physical properties (e.g. magnetic, semiconductive and catalytic properties). For example, the magnetic susceptibility of a ferrite was affected considerably by the firing temperature used and the percentage of nickel it contained.