

УДК 546.831/.665:541.18.053

К.В. Кравчик, О.В. Пашкова, О.І. В'юнов, А.Г. Білоус

**СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ  
КУБІЧНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СИСТЕМИ  $ZrO_2$ — $Y_2O_3$ — $Fe_2O_3$** 

Досліджено вплив оксиду заліза на поліморфний склад і тонку структуру кубічних твердих розчинів у системі  $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$ . Методом мессбауерівської спектроскопії встановлено, що гранична розчинність  $Fe_2O_3$  у досліджуваному розрізі потрійної системи складає 2 % мол. Показано, що самостійно  $Fe_2O_3$  не стабілізує високотемпературні модифікації  $ZrO_2$ , але суттєво підвищує стабілізуючу дію  $Y_2O_3$  та стабільність структури у часі за рахунок утворення сполуки  $YFeO_3$ , що ізоморфна до  $c$ - $ZrO_2$ .

Матеріали на основі кисеньпровідних кубічної та тетрагональної фаз діоксиду цирконію представляють значний науковий та практичний інтерес, що пов'язано з можливістю їх використання у різноманітних електрохімічних пристроях, зокрема паливних комітках та кисневих сенсорах [1, 2]. Для їх стабілізації при кімнатних температурах використовують різноманітні стабілізатори (оксиди лужно- та рідкоземельних елементів), серед яких найбільш поширеним на сьогодні є оксид ітрію. Однак матеріали на основі діоксиду цирконію, стабілізованого оксидом ітрію, мають ряд недоліків, зокрема високі температури спікання, низьку стабільність у часі та у вологій атмосфері. Тому зараз проводиться пошук та дослідження комплексних стабілізаторів, які б зменшували температуру спікання кераміки, підвищували її стабільність у часі. Серед них активно досліджується система оксидів цирконію, ітрію та заліза, де оксид заліза часто використовують тільки для зменшення температури спікання кераміки [3]. Вплив оксиду заліза на структурні особливості діоксиду цирконію досліджений у багатьох роботах [4—8], де було показано, що залізо як легуюча домішка може входити в кристалічну структуру стабілізованого діоксиду цирконію до 4—6 % мол. Проте в залежності від хімічного складу його розчинність може змінюватись [6]. При надлишку оксиду заліза він може виділятися як окрема фаза у вигляді аморфного чи нанокристалічного оксиду. Однак у літературі досі залишаються не з'ясованими причини зміни розчинності оксиду заліза від хімічного складу та питання впливу оксиду заліза на стабілізацію діоксиду цирконію у часі.

Тому метою даної роботи було дослідити

вплив оксиду заліза на стабілізацію, стабільність у часі стабілізованого оксидами ітрію та заліза діоксиду цирконію.

Досліджували порошкоподібні зразки складних оксидів, що відповідають хімічним композиціям  $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$  ( $x=0, 0.1, 0.015, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ ). Оксиди одержували відпадом системи гідроксидів  $ZrO(OH)_2$ ,  $Y(OH)_3$  і  $FeOOH$ , осаджених з концентрованих розчинів  $ZrOCl_2$ ,  $Y(NO)_3$  та  $Fe(NO)_3$  розчином аміаку.

Осадження проводили у дві стадії: спочатку сумісно осаджували  $ZrO(OH)_2$  та  $FeOOH$ , а потім —  $Y(OH)_3$ . Осади фільтрували і відмивали від маточного розчину дистильованою водою до відсутності у промивних водах йонів  $Cl^-$  та  $NO_3^-$  і сушили при температурі 353 К. Одержані ксерогелі відпалювали у камерній печі в інтервалі температур  $(1223—1623) \pm 1$  К.

Зразки досліджували методами рентгенофазового та повнопрофільного рентгенівського аналізу на дифрактометрі ДРОН-3М ( $CuK_\alpha$ -випромінювання, зйомка проводилась у дискретному режимі з кроком  $0.02^\circ$  з часом зйомки у кожній точці 10 с). В якості зовнішніх стандартів використовували  $SiO_2$  (стандарт 2 $\theta$ ) та сертифікований стандарт інтенсивності  $Al_2O_3$  [9]. Для рентгенофазового аналізу використовували базу даних PDF.

Кількісний рентгенофазовий аналіз (РФА) проводили шляхом оцінки інтегральної інтенсивності рефлексів відповідних фаз із застосуванням рівнянь для розділення поліморфних модифікацій  $ZrO_2$ , наведених у роботі [6]. Структурні параметри уточнювали методом повнопрофільного аналізу Рітвельда з використанням комп'ютерної програми FullProf. Рентгенівські дослідження проводили на

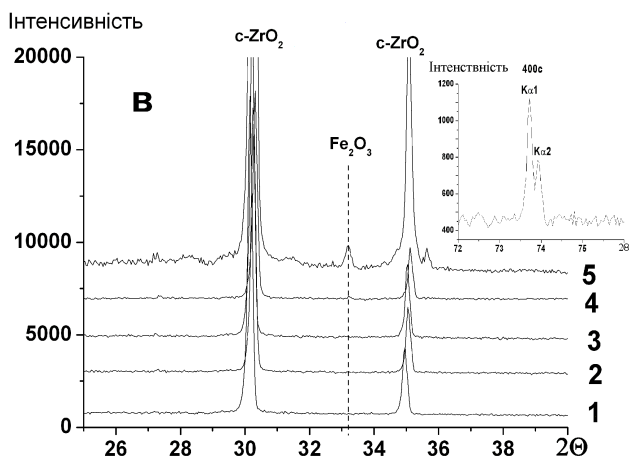
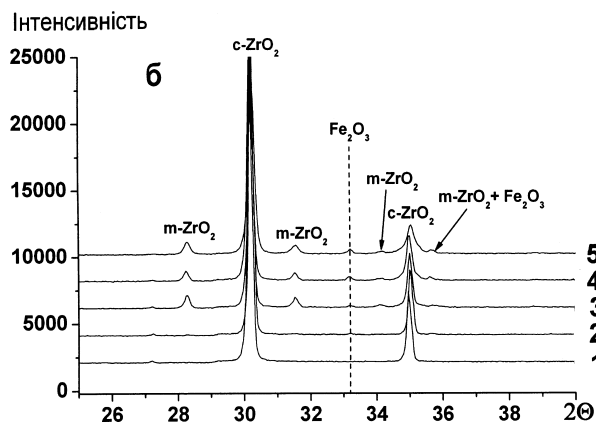
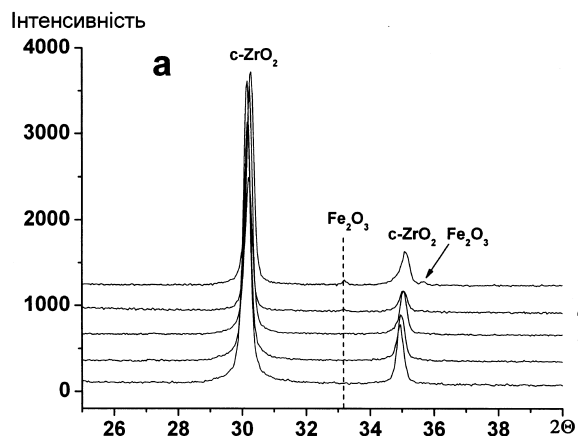


Рис. 1. Дифрактограми зразків  $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$  відпалених при різних температурах: а — 1223; б — 1473; в — 1623 К;  $x = 0.01$  (1); 0.02 (2); 0.03 (3); 0.04 (4); 0.05 (5).

вставку на рис. 1, в) обумовлені розщепленням рефлексу 400 ( $c\text{-ZrO}_2$ ) на  $K\alpha 1$  та  $K\alpha 2$  [10]. Однофазні зразки  $c\text{-ZrO}_2$  у дослідженій області температур (1223—1573 К) спостерігалися в інтервалі  $x = 0—0.02$ . Зі збільшенням  $x$  ( $\geq 0.03$ ) та температури відпалу зразків від 1223 до 1623 К, окрім фази  $c\text{-ZrO}_2$ , з'являлися фази  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  та  $m\text{-ZrO}_2$  (рис. 1).

Температурна залежність  $m\text{-ZrO}_2$  для зразків в інтервалі  $x=0.03—0.05$  представлена на рис. 2. У процесі термообробки цих зразків відбувався процес дестабілізації  $\text{ZrO}_2$  (збільшувалась кількість  $m\text{-ZrO}_2$ ) в області температур  $\sim 1373—1473$  К та стабілізації при температурах вище 1473 К.

зразках безпосередньо після відпалу, а також після зберігання на повітрі протягом трьох років.

Мессбауерівські спектри зразків одержували на спектрометрі електродинамічного типу, що працює в режимі постійних прискорень, з джерелом  $\gamma$ -квантів  $^{57}\text{Co}$  у матриці Rh. Вимірювання проводили при кімнатній температурі. Калібрування шкали швидкостей у магнітному діапазоні вимірювань виконували з допомогою  $\alpha\text{-Fe}$  та нітропрусиду натрію відповідно. Ізмерні зсуви для спектрів кожного з діапазонів визначали відносно нітропрусиду натрію. Обробку МС проводили з допомогою програми, що реалізує метод найменших квадратів.

На рис. 1 приведені дифрактограми зразків  $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$  ( $x=0.01—0.05$ ), відпалених при температурах 1223, 1473 та 1623 К. Основною фазою в досліджуваному інтервалі температур є кубічний діоксид цирконію зі структурою флюориту ( $c\text{-ZrO}_2$ ). Тетрагональна фаза ( $t\text{-ZrO}_2$ ) відсутня, два піки в інтервалі  $2\theta = 73.5—74$  (див.

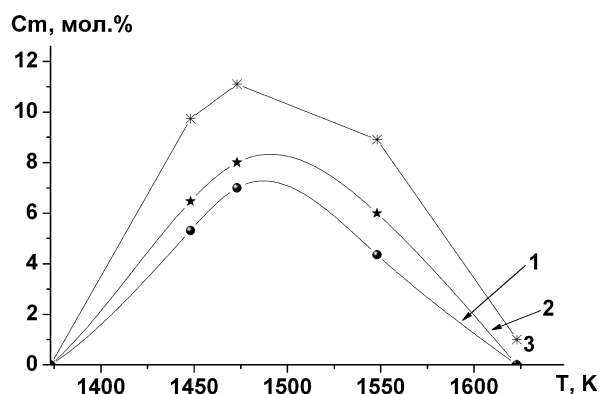


Рис. 2. Температурна залежність вмісту моноклінної модифікації  $\text{ZrO}_2$  у зразках  $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$  від кількості  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $x = 0.03$  (1); 0.04 (2); 0.05 (3).

Концентраційні залежності параметрів кристалічної ґратки  $c\text{-ZrO}_2$  зразків, відпалених при температурах 1223, 1473 та 1623 К, в межах однофазності відповідають правилу Вегарда (рис. 3).

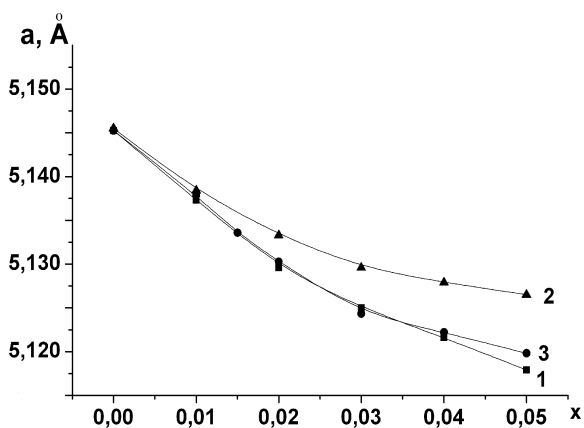


Рис. 3. Концентраційна залежність параметрів кристалічної ґратки зразків  $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$  від температури відпалу: 1 — 1223; 2 — 1473; 3 — 1623 К.

Це вказує на утворення ТР заміщення ( $r_{\text{Y}^{3+}} = 0.892$ ,  $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.645$ ) у катіонній підґратці. За результатами РФА розчинність  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  у досліджуваному інтервалі складів та температур становить 2 % мол. при температурі 1473 К та 3 % мол. — при температурі 1673 К. Тому з метою уточнення механізму та границі розчинності  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  у  $\text{ZrO}_2$  були досліджені МС зразків  $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,02}$  та  $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,03}$ , відпалених при температурах 1473 та 1623 К (зразки I, II та I', II' відповідно).

На рис. 4 наведені отримані на магнітному діапазоні МС вище вказаних зразків, а їх параметри — в таблиці. МС зразка I представлений суперпозицією секстету магнітного розщеплення, МС зразка II — суперпозицією двох секстетів зееманівського розщеплення та двома дублетами квадрупольного розщеплення, МС зразка I' — уширеним дублетом квадрупольного розщеплення, а зразка II' — суперпозицією аналогічного дублету та секстету магнітного розщеплення. На основі порівняння значень параметрів секстетів з опублі-

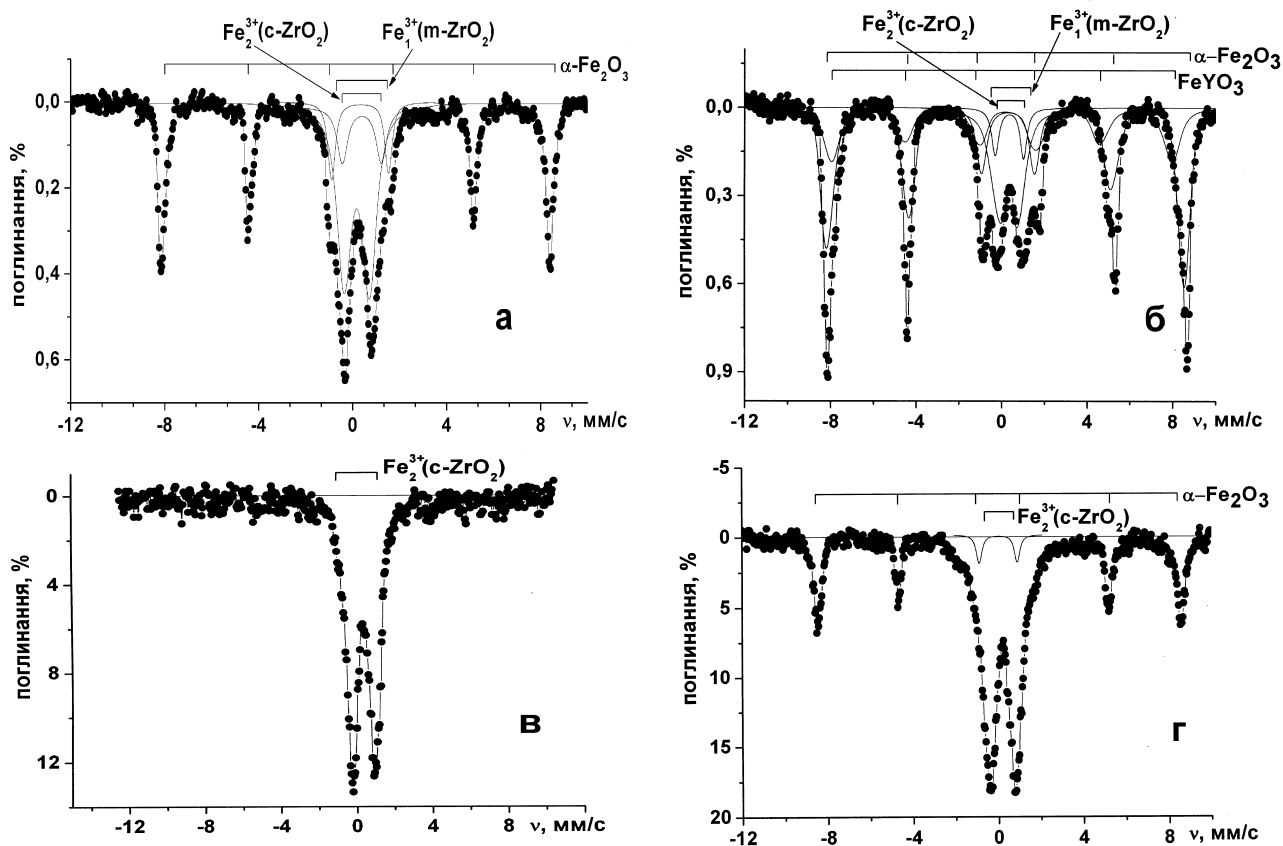


Рис. 4. МС зразків I, II, I', II' (а-г відповідно), що отримані на магнітному діапазоні вимірювань.

Параметри МС, отриманих на магнітному діапазоні вимірювань зразків  $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.02}$  та  $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ , відпалених при різних температурах

Зразок	T, К	Йон, фаза	$H_{\text{эф}}$ , кЕ	I.З.	К.Р.	Г	S, %
				мм/с			
I	1473	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	510	0.64	0.21	0.27	39.2
		$\text{Fe}^{3+}$ ( <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> )	0	0.70	1.77	0.55	10.2
		$\text{Fe}^{3+}$ ( <i>c</i> -ZrO <sub>2</sub> )	0	0.63	1.10	0.63	50.6
I'	1623	$\text{Fe}^{3+}$ ( <i>c</i> -ZrO <sub>2</sub> )	0	0.60	1.17	0.65	100.0
II	1473	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	514	0.64	0.21	0.31	45.0
		YFeO <sub>3</sub>	493	0.53	0.04	0.45	27.6
		$\text{Fe}_1^{3+}$ ( <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> )	0	0.66	1.58	0.38	5.6
		$\text{Fe}_2^{3+}$ ( <i>c</i> -ZrO <sub>2</sub> )	0	0.65	0.97	0.63	21.8
II'	1623	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	510	0.61	0.20	0.36	29.0
		$\text{Fe}^{3+}$ ( <i>c</i> -ZrO <sub>2</sub> )	0	0.63	1.18	0.67	71.0

Примітки.  $H_{\text{эф}}$  — ефективне магнітне поле; I.З. — ізомерний зсув нітропрусида натрію; К.Р. — квадрупольне розщеплення; Г — ширина лінії поглинання на половині висоти; S — відносна площа компоненти. Похибки вимірювань I.З., К.Р. та Г —  $\pm 0.04$  мм/с,  $H_{\text{эф}}$  —  $\pm 5$  кЕ, S —  $\leq 10$  %.

кованими даними для оксидів заліза [11, 12] та Fe-Y-O-сполук [13] секстети з величинами  $H_{\text{эф}}$  510—514 та 493 кЕ нами приписані до резонансного поглинання йонів  $\text{Fe}^{3+}$  у структурах гематиту ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) та ортофериту (YFeO<sub>3</sub>) відповідно (див. рис. 4, таблицю). Присутність двох дублетів на МС зразків I та II (рис. 4) можна пояснити наявністю декількох залізовмісних фаз у складі дослідженої системи або декількох структурно-нееквівалентних позицій резонансних йонів, що відрізняються катіонним та аніонним оточенням. На основі аналізу параметрів МС та результатів РФА (рис. 1, б, в) ми дійшли висновку, що парамагнітні дублети  $\text{Fe}_1^{3+}$  та  $\text{Fe}_2^{3+}$  відносяться до модифікацій ZrO<sub>2</sub>. Так, за даними РФА (див. рис. 1), зразок, що містить 3 % мол. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $x=0.03$ ), характеризується присутністю двох модифікацій ZrO<sub>2</sub> (*c*-ZrO<sub>2</sub> та *m*-ZrO<sub>2</sub>) після відпалу при температурі 1473 К та 100 % *c*-ZrO<sub>2</sub> — після відпалу при температурі 1623 К. За результатами МС, вказаним модифікаціям ZrO<sub>2</sub> відповідають дублети  $\text{Fe}_2^{3+}$  та  $\text{Fe}_1^{3+}$  (таблиця, зразки II та II'). Аналогічне віднесення дублетів, очевидно, буде справедливим і для зразків, що містять 2 % мол. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $x=0.02$ ) як наслідок близькості параметрів відповідних дублетів МС зразків I–II та I'–II' (таблиця). Відсутність на дифрактограмах зразка I ( $x=0.02$ ) рефлексів фази *m*-ZrO<sub>2</sub>

(рис. 1, б) може бути пов'язане з її малою кількістю або з рентгеноаморфним станом, що викликаний великою дисперсністю та дефектністю структури в порівнянні зі зразком II ( $x=0.03$ ). На останнє вказують більш високі значення К.Р. та Г відповідного дублету (див. таблицю). Відсутність на дифрактограмах зразка II рефлексів фази YFeO<sub>3</sub>, очевидно, пояснюється її малою кількістю (рис. 1, б).

Встановлено, що йони  $\text{Fe}^{3+}$  розчиняються як в *c*-ZrO<sub>2</sub>, так і в *m*-ZrO<sub>2</sub>. З огляду на кількісний вміст поліморфних модифікацій ZrO<sub>2</sub> (рис. 1) і вміст у них йонів  $\text{Fe}^{3+}$  (S у таблиці) легко розрахувати ізоморфну ємність цих модифікацій. Остання при температурі відпалу 1473 К у *m*-ZrO<sub>2</sub> приблизно у 2 рази більша, ніж у *c*-ZrO<sub>2</sub>. Це підтверджують результати роботи [8], у якій при дослідженні бінарної системи ZrO<sub>2</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на дифрактограмах відпалених ( $T=1773$  К) зразків, що містять Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 10 % мол., показана присутність тільки ліній *m*-ZrO<sub>2</sub>, а при кількості Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> більше 10 % мол., крім рефлексів *m*-ZrO<sub>2</sub>, з'являються рефлекси фази  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . На підставі цих результатів і досліджень, проведених нами раніше [6], можна стверджувати, що Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обмежено розчиняється в кристалічній ґратці ZrO<sub>2</sub>, але стабілізатором його високотемпературних модифікацій не являється. Однак у потрібній системі ZrO<sub>2</sub>·Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присутність Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сприяє стабілізації ZrO<sub>2</sub>, істотно збільшуючи ефективність Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> як стабілізатора високотемпературного ZrO<sub>2</sub>. Це добре видно при порівнянні поліморфних перетворень у процесі термообробки прекурсорів однієї природи (гідроксидів) у бінарній ZrO<sub>2</sub>·Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14] і потрібній ZrO<sub>2</sub>·Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6] системах. Так, у бінарній системі, що містить 2 % мол. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, стабілізація високотемпературних модифікацій не спостерігається [14], а в потрібній системі, що містить 2 % мол. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та 2 % мол. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, має місце часткова стабілізація ZrO<sub>2</sub> з вмістом *m*-ZrO<sub>2</sub> не більше 4—5 % мол. [6]. Причому, як це видно з таблиці і результатів [6], Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сприяє стабілізації *c*-ZrO<sub>2</sub>.

Той факт, що Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> є стабілізатором ZrO<sub>2</sub> тільки в присутності Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наводить на думку про стеричний фактор (фактор толерантності), при якому забезпечується стабілізація високотемпературних модифікацій, або про утворення стабі-

лізуєть сполуки Y-Fe-O. Автори [15, 16] вважають, що вирішальна роль у механізмі стабілізації високотемпературних модифікацій ZrO<sub>2</sub> пов'язана зі зменшенням електростатичного відштовхування між йонами кисню за рахунок гетеровалентного заміщення йонів Zr<sup>4+</sup> на йони більшого розміру (Y<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ce<sup>2+</sup>), що приводить до збільшення періоду кристалічної ґратки. Однак це не узгоджується з нашими результатами. Зі збільшенням ступеня заміщення йонів Y<sup>3+</sup> на Fe<sup>3+</sup> параметр кристалічної ґратки ZrO<sub>2</sub> зменшується (див. рис. 3) при збереженні фази c-ZrO<sub>2</sub> (рис. 1). Нами проведений аналіз впливу стеричного фактору на поліморфний стан при кімнатній температурі ТР на основі ZrO<sub>2</sub>·Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\bar{r}$  для розрахунків згідно з [17]). Так, m-ZrO<sub>2</sub> реалізується при середньому йонному радіусі катіонів  $\bar{r} = 0.84-0.85$ ; t-ZrO<sub>2</sub> — при  $\bar{r} = 0.857-0.86$ ; c-ZrO<sub>2</sub> — при  $\bar{r} \leq 0.87$ . Для досліджуваної системи (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.1-x</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub> зі структурою c-ZrO<sub>2</sub>  $\bar{r}$  змінюється в межах 0.837—0.86, що відповідає  $\bar{r}$ , характерному для m-ZrO<sub>2</sub> та t-ZrO<sub>2</sub>, але не c-ZrO<sub>2</sub>. Крім безперечного впливу розмірного фактору на стабілізацію високотемпературного ZrO<sub>2</sub>, очевидним є також вплив інших факторів. Ми вважаємо, що стабілізація c-ZrO<sub>2</sub> у системі ZrO<sub>2</sub>·Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> може бути обумовлена утворенням хімічної сполуки, ізоморфної до c-ZrO<sub>2</sub>. Відповідно до досліджень [18, 19], у бінарній системі Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при термообробці ксерогелів (гідроксидів і алкогольтів) встановлено утворення двох сполук — ортофериту YFeO<sub>3</sub> зі структурою деформованого перовскиту та ферогранату Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Ідентифікація фази ортофериту YFeO<sub>3</sub> на МС зразків (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.07</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.03</sub> відпалених при температурі 1473 К, та її відсутність на МС цих же зразків, відпалених при температурі 1623 К, вказує на розчинність YFeO<sub>3</sub> у c-ZrO<sub>2</sub> (рис. 4, таблиця). Відомо, що YFeO<sub>3</sub> з гексагональною елементарною коміркою ( $a=3.511$ ,  $c=11.72$ ,  $V=125.12$ ,  $Z=2$ , легко трансформується в ромбоєдричну того ж об'єму з кутом Y–Y–Y, рівним 60°) утворюється при термообробці ксерогелів в інтервалі 993—1073 К, а з підвищенням температури до 1153—1203 К гексагональна комірка трансформується в орторомбічну ( $a=5.280$ ,  $b=5.592$ ,  $c=7.602$ ,  $V=224.76$ ,  $Z=4$ ). Згідно з [20], при високих температурах YFeO<sub>3</sub> може переходити в кубічний, причому ромбоєдрична фаза є проміжною між ромбічною та кубічною. Відомо [21], що гранецентрована кубічна ґратка (типу CaF<sub>2</sub>) має примітивний паралелепіпед повторюваності у формі гост-

рого ромбоєдра з кутом 60°. З огляду на вище викладене та близькі розміри об'ємів елементарної комірки c-ZrO<sub>2</sub> (див. рис. 3) та H-YFeO<sub>3</sub> можна з упевненістю сказати про їх ізоморфізм.

З аналізу результатів (рис. 1,2) випливає, що гексагональний YFeO<sub>3</sub> може утворювати тверді розчини з ZrO<sub>2</sub> уже при порівняно низьких температурах (при температурах утворення H-YFeO<sub>3</sub>), що сприяє утворенню широкої області c-ZrO<sub>2</sub> (рис. 1) [6]. Дестабілізація c-ZrO<sub>2</sub> у зразках, що містять  $\geq 3\%$  мол. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 2) в інтервалі температур 1373—1473 К, імовірно, обумовлена сегрегацією незв'язаних йонів Y<sup>3+</sup> та Fe<sup>3+</sup> на границі зерен [21], а стабілізація при температурах вище 1473 К — з розчиненням YFeO<sub>3</sub> у кристалічній ґратці c-ZrO<sub>2</sub>, що утворюється на границі зерен. Це узгоджується зі зміною параметра кристалічної ґратки c-ZrO<sub>2</sub> у залежності від температури (рис. 3). На наш погляд, утворення зв'язку Y–Fe з більшим ступенем ковалентності у порівнянні зі зв'язком Y–O може бути перешкодою сегрегації Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до границі зерна та фазового переходу типу c-ZrO<sub>2</sub> → t-ZrO<sub>2</sub> → m-ZrO<sub>2</sub>.

У роботі [22] було показано, що при зберіганні зразків стабілізованого ітрієм діоксиду цирконію відбувається деградація структури, що обумовлена переходом c-ZrO<sub>2</sub> та t-ZrO<sub>2</sub> у m-ZrO<sub>2</sub>. Рентгенографічні дослідження зразків (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.1-x</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub> після зберігання їх на повітрі протягом трьох років показали, що їх фазовий склад зовсім не змінився (рис. 5). Це свідчить про те, що часткове заміщення йонів Y<sup>3+</sup> на Fe<sup>3+</sup> сприяє стабільності структури високотемпературно-

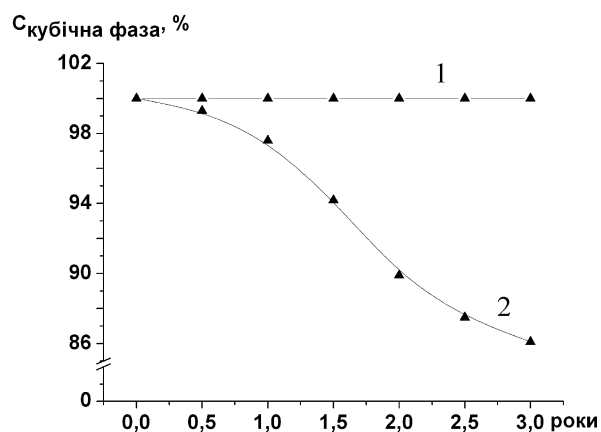


Рис. 5. Залежність концентрації кубічної фази для зразків (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.08</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.02</sub> (1) та (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.92</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.08</sub> (2) від часу.

го  $ZrO_2$  у часі. Автори [23] пов'язують деградацію структури стабілізованого ітрієм діоксиду цирконію із мартенситним перетворенням  $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$ , що обумовлено адсорбцією води. Стабільність структури високотемпературного  $ZrO_2$  у залізовмісних системах, імовірно, можна пояснити зменшенням її гідрофільності через утворення сполуки  $YFeO_3$ .

Таким чином, на основі проведених досліджень було вивчено вплив оксиду заліза на поліморфний склад і тонку структуру кубічних твердих розчинів у системі  $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$ . Відмічено, що  $Fe_2O_3$  розчиняється у  $ZrO_2$ , але стабілізатором його високотемпературних фаз не являється. Стабілізація високотемпературного  $ZrO_2$  відбувається тільки при одночасному вмісті оксидів  $Y_2O_3$  та  $Fe_2O_3$ . Встановлено, що гранична розчинність  $Fe_2O_3$  у досліджуваному розрізі потрібної системи становить 2 % мол. Визначено присутність тільки йонів  $Fe^{3+}$  в октаедричній координації. Встановлено, що при частковому заміщенні йонів  $Y^{3+}$  у твердому розчині системи  $Y_2O_3-ZrO_2$  на йони  $Fe^{3+}$  відбувається утворення сполуки  $YFeO_3$ , що ізоморфна до  $c-ZrO_2$ .

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние оксида меди на полиморфный состав и тонкую структуру кубических твердых растворов в системе  $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$ . Методом мессбауэровской спектроскопии установлено, что предельная растворимость  $Fe_2O_3$  в исследованном разрезе тройной системы составляет 2 % мол. Показано, что самостоятельно  $Fe_2O_3$  не стабилизирует высокотемпературные модификации  $ZrO_2$ , но существенно повышает стабилизирующее действие  $Y_2O_3$  и стабильность структуры во времени за счет образования соединения  $YFeO_3$ , изоморфного  $c-ZrO_2$ .

SUMMARY. The effect of iron oxide on the polymorphic composition and thin structure of cubic solid solutions of  $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$  system has been investigated. The maximum  $Fe_2O_3$  solubility in the studied cut of the ternary system has been determined by Mossbauer spectroscopy to be 2 % mol. It has been shown that  $Fe_2O_3$  is not a stabilizer of the high-temperature modifications of  $ZrO_2$ , but it promotes the stabilizing action (efficiency) of  $Y_2O_3$  and structure stability in time due to the formation of the compound  $YFeO_3$  with structure isomorphous to  $c-ZrO_2$ .

Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

1. Lee J.H., Kim J., Kim S.W. et al. // Solid State Ionic. -2004. -**166**. -P. 45.
2. Kawamura K., Watanabe K., Hiramatsu T. et al. // Ibid. -2001. -**144**. -P. 11.
3. Verkerk M.J., Winnubst A.J.A., Burggraaf A.J. // J. Materials Science. -1982. -**17**. -P. 3113—3122.
4. Nakajima H., Itoh K., Kaneko H., Tamaura Y. // J. Physics and Chemistry of Solids. -2007. -**68**. -P. 1946—1950.
5. Hartmanova M., Poulsen F.W., Hanic F. et al. // J. Materials Science. -1994. -**29**. -P. 2152—2158.
6. Belous A.G., Pashkova E.V., V'yunov O.I., Ivanitskii V.P. // Ibid. -2005. -**40**. -P. 5273—5280.
7. Караваев Ю.Н., Мартемьянова З.С., Зырянов В.Г. // Неорган. материалы. -1995. -**31**, № 7. -С. 937—941.
8. Нейўмін А.Д., Котляр А.Г., Пальгуев С.Ф. и др. // Тр. ин-та электрохимии УФ АН СССР. -1969. -Вып. 12. -С. 92—112.
9. Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-Ray Powder Diffraction. -Gaithersburg Natl. Inst. of Standards and Technology, 1991. -P. 1—4.
10. Zhou Yu., Lei Ting-Chuan. // J. Amer. Ceram. Soc. -1991. -**74**, № 3. -P. 633—640.
11. Kistner O.C., Sunyar A.W. // Phys. Rev. -1962. -**125**, № 4. -P. 1158—1165.
12. Shirane G., Cox D.E., Ruby S.L. // Ibid. -1962. -**125**, № 4. -P. 1158—1165.
13. Eibschutz M., Shtrikman S., Treves D. // Ibid. -1967. -**156**, № 2. -P. 562—577.
14. Белоус А. Г., Пашкова Е.В., Макаренко А.Н., Хоменко Б.С. // Неорган. материалы. -1997. -**33**, № 1. -С. 52—55.
15. Ольховик Г.А., Наумов И.И., Великохатный Н.Н. // Там же. -1993. -**29**, № 5. -С. 636—640.
16. Стрелков К.К., Сумин В.И., Плинер С.Ю. и др. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Трансформационное упрочнение огнеупорных материалов. -Свердловск, 1989.
17. Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Crystallogr., Sect. B. -1969. -**25**. -P. 925—946.
18. Лукачина Е.П., Стеценко В.И., Ермоленко И.В. // Неорган. материалы. -1978. -**14**, № 1. -С. 102—105.
19. Yamagudii Q., Takimura H., Yamashita M. // J. Electrochem. Soc. -1991. -**138**. -P. 1492.
20. Keth M.L., Roy R. // Amer. Miner. -1954. -**39**, № 1.
21. Бокій Т.Б. Кристаллохимия. -М.: Наука, 1971.
22. Белоус А.Г., Макаренко А.Н., Пашкова Е.В., Хоменко Б.С. // Неорган. материалы. -1999. -**35**, № 11. -С. 1341—1343.
23. Алексеенко В.И., Волкова Г.К. // Журн. техн. физики. -2000. -**70**. -Вып. 9. -С. 57—62.

Надійшла 06.10.2008