Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies
2009, т. 7, № 1, сс. 289–303

© 2009 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.
Фотокопіювання дозволено
тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 61.05.Qr, 61.46.Hk, 81.07.Wx, 81.16.Pr, 81.20.Fw, 82.75.Fq, 82.80.Ej

Вплив заліза на поліморфний склад і структурні особливості твердих розчинів системи ZrO_2·Y_2O_3·Fe_2O_3

О. В. Пашкова, В. П. Іваницький*, К. В. Кравчик, О. І. В'юнов, Е. В. Польшин**

Інститут загальної та неорганічної хімії НАН України,
просп. Акад. Палладіна, 32/34,
03680, МСП, Київ-142, Україна
**Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН України,*
просп. Акад. Палладіна, 34,
03680, МСП, Київ-142, Україна
***Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,*
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна

Досліджено вплив оксиду заліза на поліморфний стан і тонку структуру кубічних твердих розчинів системи $(ZrO_2)_{0,9}(Y_2O_3)_{0,1-x}(Fe_2O_3)_x$. Встановлено, що йони Fe^{3+} знаходяться в октаедричних позиціях структури ZrO_2, а гранична розчинність Fe_2O_3 в досліджуваному розрізі потрійної системи складає 2 мол.%. Показано, що Fe_2O_3 не є стабілізатором високотемпературних модифікацій ZrO_2, але суттєво збільшує ефективність Y_2O_3 як стабілізатора структури в часі за рахунок можливого утворення сполуки Y–Fe–O, ізоморфної *c*-ZrO_2.

Influence of the iron oxide on a polymorphic state and thin structure of cubic solid solutions of $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$ system is studied. As revealed, the Fe^{3+} ions are located in the octahedral sites of ZrO_2 structure, and Fe_2O_3 limit solubility in the investigated section of ternary system is 2 mol.%. As shown, Fe_2O_3 is not a stabilizer of high-temperature ZrO_2 modifications, however, essentially increases efficiency of Y_2O_3 as the structure stabilizer due to possible formation of Y–Fe–O compound, which is isomorphous to *c*-ZrO_2.

Изучено влияние оксида железа на полиморфное состояние и тонкую структуру кубических твердых растворов системы $(ZrO_2)_{0,9}(Y_2O_3)_{0,1-x}(Fe_2O_3)_x$. Установлено, что ионы Fe^{3+} находятся в октаэдрических позициях структуры ZrO_2, а предельная растворимость Fe_2O_3 в исследованном разрезе тройной системы составляет 2 мол.%. Показано, что Fe_2O_3, не являясь стабилизатором высокотемпературных модификаций ZrO_2, существенно увеличивает

эффективность Y_2O_3 как стабилизатора структуры за счет возможного образования соединения Y–Fe–O, изоморфной *c*-ZrO_2.

Ключові слова: нанорозмірний порошок, Мессбаверові спектри, рентґенофазова аналіза, поліморфний стан, розчинність заліза, стабілізація структури.

(Отримано 28 листопада 2007 р.)

1. ВСТУП

Діоксид цирконію ZrO_2 та матеріяли, одержані на його основі, застосовуються для вирішення широкого кола прикладних та наукових задач, в тому числі для виготовлення паливних елементів, що дозволяють перетворювати теплову енергію в електричну, та інших пристроїв, що експлуатуються при високих температурах [1–3]. Властивості матеріялів, синтезованих на основі нанорозмірних порошків ZrO_2, та області застосування їх в технічних пристроях суттєво залежать від елементного та кількісного складу домішок у вихідних матеріялах та умов оброблення останніх [4–6].

Актуальність вивчення системи ZrO_2·Y_2O_3·Fe_2O_3 пов'язана з можливостями розроблення на її основі твердих електролітів з провідністю по кисню [7, 8]. Часткове заміщення йонів Y^{3+} на менші за розміром Fe^{3+} знижує температуру спікання кераміки [9] і сприяє покращенню умов транспорту йонів O^{2-} [10]. Стабільність електрофізичних властивостей твердих електролітів при різних умовах зовнішнього впливу пов'язується при цьому з одержанням повністю стабілізованого діоксиду цирконію з кубічною (*c*) кристалічною ґратницею типу флюориту (CaF_2), в якому була б відсутня моноклінна (*m*) фаза [11]. Успішному вирішенню цієї задачі перешкоджає відсутність вивірених уявлень про механізми стабілізації і дестабілізації високотемпературних модифікацій ZrO_2. Вивчення поліморфізму та структурних особливостей систем на основі ZrO_2 в залежности від умов термооброблення і хемічного складу — шлях до успіху в подоланні проблеми.

В зв'язку з вищесказаним викликає інтерес дослідження часткового заміщення йонів Y^{3+} в кубічних структурах $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}$ йонами Fe^{3+}.

Мета даної роботи — вивчення структурних особливостей твердих розчинів, що знаходяться в межах передбачуваних концентрацій леґуючих оксидів для кристалізації однофазового *c*-ZrO_2 і відповідають складу $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$.

2. ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Об'єкти досліджень — порошкоподібні нанорозмірні зразки, що відповідають сполукам $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$ ($x = 0$, 0,01, 0,015, 0,02, 0,03, 0,04 і 0,05). Оксиди одержували відпалом системи гідроксидів

$ZrO(OH)_2$, $Y(OH)_3$ і FeOOH, осаджених із концентрованих розчинів $ZrOCl_2$, $Y(NO)_3$ і $Fe(NO)_3$ розчином аміяку. Осадження проводили в дві стадії: спочатку сумісно осаджували $ZrO(OH)_2$ і FeOOH, а потім — $Y(OH)_3$. Осади фільтрували і відмивали від маточного розчину дистильованою водою до відсутности в відмивних водах йонів Cl^- и NO_3^- та висушували при температурі 353 К. Одержані ксероґелі прожарювали в камерній печі в інтервалі температур 1223–1623 (±1) К.

Вміст заліза визначали на атомово-абсорбційному спектрометрі SP9 фірми Pye Unicom (λ = 248,3 нм, ширина щілини = 0,2 нм, полум'я — ацетон + повітря), а цирконію та ітрію — за методикою [12].

Для досліджень методами рентґенофазової (РФА) та повнопрофільної Рентґенової аналіз використовували дифрактометер ДРОН-3М (CuK_α-випромінення). Знімання проводили в дискретному режимі з кроком 0,02° при часі експозиції в кожній точці 10 с. В якості зовнішніх стандартів використовували SiO_2 (стандарт 2θ) та сертифікований стандарт інтенсивности Al_2O_3 [13]. Для РФА застосовували базу даних PDF.

Кількісний РФА проводили шляхом оцінки інтеґральної інтенсивности рефлексів визначуваних фаз з використанням рівнань для розділення поліморфних модифікацій ZrO_2 [14].

Структурні параметри уточнювали методою повнопрофільної Рітвельдової аналізи з використанням комп'ютерної програми FullProf.

Мессбаверові спектри (МС) одержували при кімнатній температурі на спектрометрі електродинамічного типу, що працює в режимі постійних прискорень. Джерело γ-квантів — ^{57}Co в матриці Rh активністю 10 мКи. Мінімальна ширина ліній вбирання в стандартному зразку нітропрусиду натрію — 0,24 мм/с. Два симетричних спектри, одержані при експозиції зразків на 512 каналах аналізатора, підсумовувались і оброблялись з допомогою програми Univem2 за методою найменших квадратів. Для калібрування шкали швидкости в залежности від діяпазону вимірів використовували α-Fe чи нітропрусид натрію. Ізомерні зсуви приведені відносно останнього. Як допоміжні інструменти при моделюванні і вивченні профілю сумарних МС застосовували програми звуження ліній вбирання [15] та аналізу функцій розподілу ізомерного зсуву і квадрупольного розщеплення (програма DISTRY) [16].

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Рентґенова діягностика фаз і параметрів елементарної комірки

Фазовий склад зразків $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$ (x = 0,01–0,05), відпалених при температурах 1223, 1473 і 1623 К, приведений в табл. 1. Аналіза одержаних даних свідчить, що основна фаза вищезгадува-

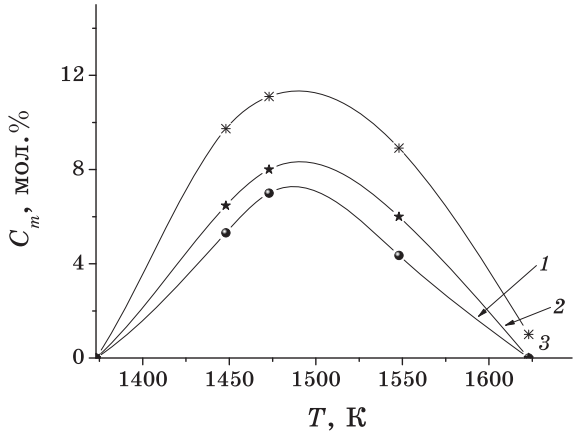

Рис. 1. Залежність від температури відпалу вмісту моноклінної модифікації ZrO_2 (C_m) в $(ZrO_2)_{0,9}(Y_2O_3)_{0,1-x}(Fe_2O_3)_x$ для зразків з вмістом $x = 0{,}03$ — крива *1*, 0,04 — *2*, 0,05 — *3*.

ТАБЛИЦЯ 1. Фазовий склад зразків $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$ в залежности від вмісту Fe_2O_3 (x) і температури відпалювання за результатами РФА.

№ п/п	T, К	$x = 0{,}01$	$x = 0{,}02$	$x = 0{,}03$	$x = 0{,}04$	$x = 0{,}05$
1	1223	*c*-ZrO_2 (100)*	*c*-ZrO_2 (100)	*c*-ZrO_2 (100)	*c*-ZrO_2 (99) α-Fe_2O_3 (1)	c-ZrO_2 (97.7) α-Fe_2O_3 (2.3)
2	1373	*c*-ZrO_2 (100)	*c*-ZrO_2 (100)	*c*-ZrO_2 (98.7) α-Fe_2O_3 (1.3)	*c*-ZrO_2 (98,2) α-Fe_2O_3 (1,8)	c-ZrO_2 (94.7) *m*-ZrO_2 (3.7) α-Fe_2O_3 (1.6)
3	1473	*c*-ZrO_2 (100)	*c*-ZrO_2 (100)	*c*-ZrO_2 (88) *m*-ZrO_2 (10.3) α-Fe_2O_3 (1.7)	*c*-ZrO_2 (89) *m*-ZrO_2 (8.3) α-Fe_2O_3 (2.7)	*c*-ZrO_2 (83) *m*-ZrO_2 (14) α-Fe_2O_3 (3)
4	1673	*c*-ZrO_2 (100)	*c*-ZrO_2 (100)	*c*-ZrO_2 (100)	*c*-ZrO_2 (98) α-Fe_2O_3 (2)	*c*-ZrO_2 (94) *m*-ZrO_2 (4) α-Fe_2O_3 (2)

*В дужках — кількісний склад фази в %, визначений шляхом оцінки інтеґральної інтенсивности її Рентґенових рефлексів.

них зразків наведена кубічним діоксидом цирконію (*c*-ZrO_2) зі структурою флюориту. Однофазність зразків по *c*-ZrO_2 реалізується при температурах 1223–1573 К для сполук, що відповідають значенням $x = 0$–$0{,}02$. Зі збільшенням $x \geq 0{,}03$ і температури відпалення до 1623 К зафіксовані малоінтенсивні рефлекси домішкових фаз α-Fe_2O_3 і *m*-ZrO_2. Тетрагональна фаза (*t*-ZrO_2) на дифрактограмах не виявлена.

Залежність вмісту *m*-ZrO_2 в зразках, що відповідають значенням $x = 0{,}03$, 0,04 і 0,05, від температури прожарювання показано на

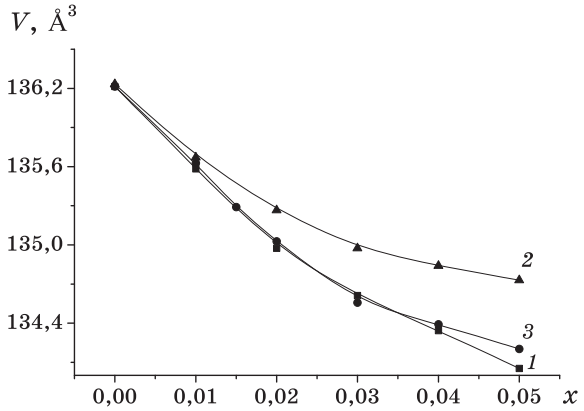

Рис. 2. Залежність від температури відпалу об'єму елементарної комірки зразків $(ZrO_2)_{0,9}(Y_2O_3)_{0,1-x}(Fe_2O_3)_x$: *1* — 1223 К, *2* — 1473 К, *3* — 1623 К.

рис. 1. Характер наведених кривих дозволяє зробити висновок: в процесі термооброблення зразків в області температур ~ 1373–1473 К спостерігається збільшення вмісту m-ZrO_2, а при більш високих температурах — його зменшення, що свідчить про наростання процесів дестабілізації діоксиду цирконію в першій області температур і їх загасання — в другій.

Залежності об'єму елементарної комірки (V) від концентрації α-Fe_2O_3 (x) для зразків, відпалених за температур 1223, 1473 і 1673 К, відповідають Веґардовому правилу в області складів $x = 0$–$0{,}02$ та $0{,}03$–$0{,}05$ (рис. 2). Це свідчить про утворення в системі твердого розчину заміщення $Fe^{3+} \to Y^{3+}$ ($r Y^{3+}_{к.ч.6} = 0{,}892$ Å, $r Fe^{3+}_{к.ч.6} hs = 0{,}645$ Å) в катіонній підґратниці. Перегини, що спостерігаються на залежностях при $x > 0{,}02$, ймовірно, пов'язані з сеґреґацією Fe_2O_3 на границях зерен і, отже, зі зменшенням концентрації Fe^{3+} в кристалічній ґратниці c-ZrO_2, що відповідає даним РФА (див. табл. 1). Відповідно цим даним, розчинність Fe_2O_3 в досліджуваному інтервалі складів становить 2 мол.% за температури 1473 К і 3 мол.% за температури 1673 К.

3.2. Мессбаверова спектроскопія на ядрах ^{57}Fe

Мессбаверова спектроскопія — пряма метода дослідження стану Fe в залізовмісних сполуках, який дозволяє діагностувати його валентний стан, координацію, магнетні властивості, розподіл по фазам та структурним позиціям. Можливості методи нами використано для діягностики залізовмісних фаз та кристалохемічних особливостей стану заліза в їх структурі, уточнення механізму та межі розчинности Fe_2O_3 в ZrO_2. Вивчались зразки $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.08}(Fe_2O_3)_{0.02}$ і $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$, відпалені при температурах 1473 і 1623 К

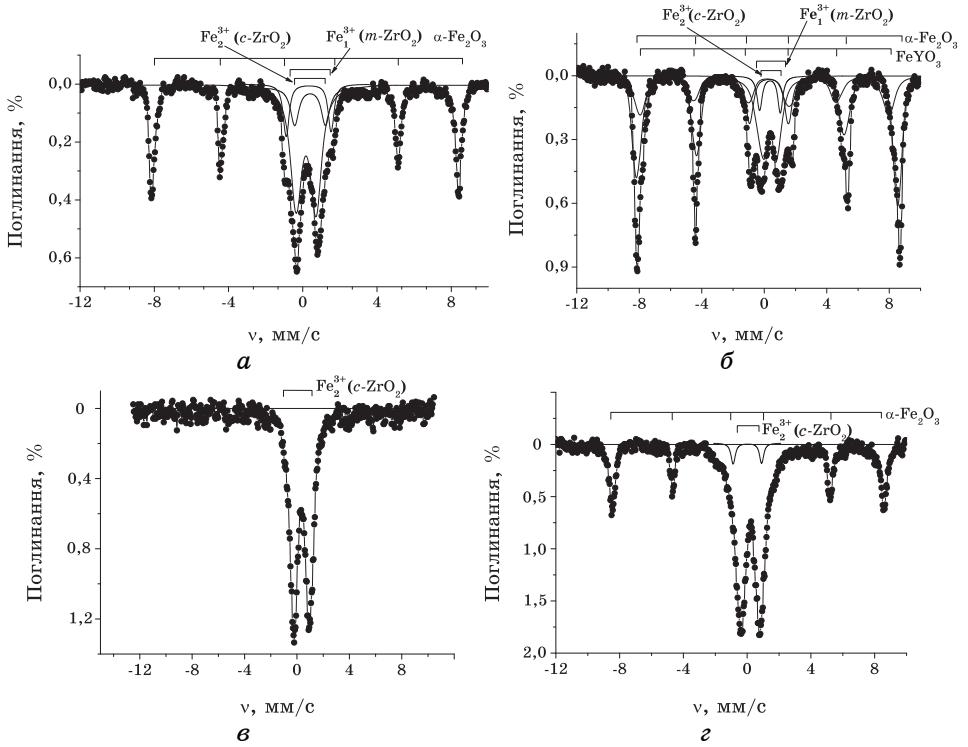

Рис. 3. МС, одержані у магнетному діяпазоні вимірів для зразків 1 (*а*), 2 (*б*), 1^* (*в*) і 2^* (*г*).

(зразки 1, 2 і 1^*, 2^* відповідно). Результати хемічної аналізи зразків в межах похибки методи підтвердили відповідність фактичного складу заданому.

МС зазначених зразків показані на рис. 3, а їх параметри наведені в табл. 2. Треба відзначити малочисельність мессбаверових досліджень систем на основі ZrO_2 [14, 17–19], їх різноплановість та неоднозначність висновків, які не дають підстав для використання їх в якости стандартів при моделюванні та інтерпретації МС наших зразків.

МС вивчених зразків відповідно до рис. 3, *а*–*г* подані: суперпозицією секстету магнетного розщеплення та двох різноінтенсивних дублетів квадрупольного розщеплення з рівними значеннями інтенсивностей та напівширин ліній вбирання в кожному з них — зразок 1; суперпозицією двох секстетів та двох дублетів — зразок 2; розширеним дублетом — зразок 1^*; аналогічним квадрупольним дублетом та магнетним секстетом — зразок 2^*. На основі відповідности одержаних параметрів опублікованим даним для оксидів заліза [20] та Fe–Y–O-сполук [21], секстети зі значеннями $H_{\text{еф}} = 510$–

ТАБЛИЦЯ 2. Параметри МС, одержаних на магнетному діяпазоні вимірів зразків *1* — $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.08}(Fe_2O_3)_{0.02}$ і *2* — $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$, відпалених при різних температурах.

Зразок	Т, К	Йон, фаза	$H_{еф}$, кЕ	І.З., мм/с	К.Р., мм/с	Г, мм/с	S, %
1	1473	α-Fe_2O_3	510	0,64	0,21	0,27	39
		Fe_1^{3+} (m-ZrO_2)	0	0,70	1,77	0,55	10
		Fe_2^{3+} (c-ZrO_2)	0	0,63	1,10	0,63	51
1*	1623	(c-ZrO_2)	0	0,60	1,17	0,65	100
2	1473	α-Fe_2O_3	514	0,64	0,21	0,31	44
		$YFeO_3$	493	0,53	0,04	0,45	28
		Fe_1^{3+} (m-ZrO_2)	0	0,66	1,58	0,38	6
		Fe_2^{3+} (c-ZrO_2)	0	0,65	0,97	0,63	22
2*	1623	α-Fe_2O_3	510	0,61	0,2	0,36	29
		Fe^{3+} (c-ZrO_2)	0	0,63	1,18	0,67	71

Примітка. $H_{еф}$ — ефективне магнетне поле; І.З. — ізомерний зсув відносно нітропрусиду натрію; К.Р. — квадрупольне розщеплення; Г — ширина лінії вбирання на половині висоти; S — відносна площа компоненти. При допущенні рівности коефіцієнтів резонансного вбирання йонів заліза в усіх залізовмісних фазах чи структурних позиціях значення S дорівнює концентрації Fe^{3+}, %. Похибки вимірів І.З., К.Р. і Г — ±0,04 мм/с, $H_{еф}$ — ±5 кЕ, S — ≤ 10%.

514 кЕ і $H_{еф}$ = 493 кЕ нами приписані резонансному вбиранню на ядрах йонів Fe^{3+} в структурах гематиту (α-Fe_2O_3) та ортоферита ($YFeO_3$) відповідно (див. рис. 3, табл. 2). Компонентний склад сумарних спектрів зразків 1 і 2 встановлений за допомогою оброблення спектрів програмами із [15, 16].

У відповідності до експериментально встановленої залежности ізомерного зсуву та квадрупольного розщеплення різновалентних та різнокоординованих йонів заліза [22] виділені дублети Fe_1^{3+} і Fe_2^{3+}, приписані нами резонансному вбиранню гама-квантів на ядрах високоспінових октаедрично координованих йонів Fe^{3+}. Неприйнятність для Fe^{3+} восьмивимірної координації, властивої для базового катіона Zr^{4+}, пов'язана з розмірним та енергетичним факторами, які зумовлені меншими розмірами йона Fe^{3+} порівняно з Zr^{4+} і Y^{3+} та прагненням ґратниці до електроневтральности. Нейтралізація від'ємного заряду при реалізації можливих схем катіонного заміщення $2Zr^{4+} \rightarrow 2Y^{3+}$, $2Zr^{4+} \rightarrow 2Fe^{3+}$ чи $2Zr^{4+} \rightarrow Y^{3+} + Fe^{3+}$ забезпечується видаленням одного йона O^{2-} із аніонного поліедра [23].

Збільшення електростатичної взаємодії між йонами O^{2-} в аніонному поліедрі при зменшенні міжатомових віддалей в процесі заміщень $Y^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ сприяє формуванню октаедричної координації катіонів Fe^{3+} [24]. Наявність двох дублетів в МС зразків 1 і 2, пов'язаних з розчиненими в ZrO_2 йонами Fe^{3+}, може бути пояснена

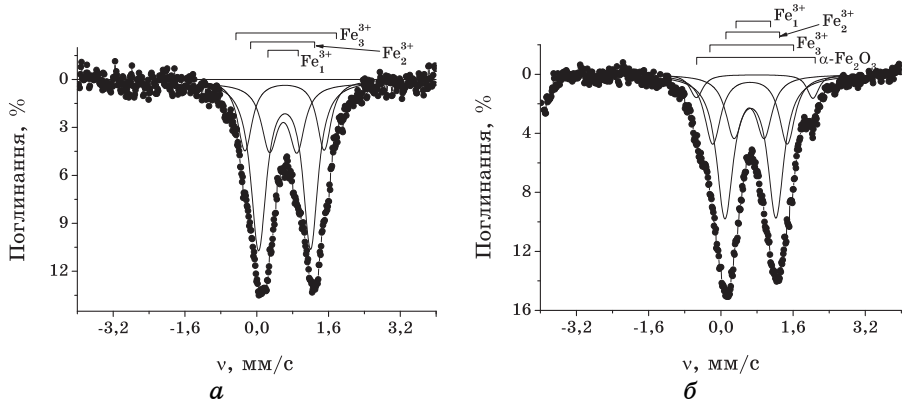

Рис. 4. МС, одержані у парамагнетнім діяпазоні вимірів для зразків 1^* (*а*) і 2^* (*б*).

наявністю в складі досліджуваної речовини або декількох залізовмісних фаз, або структурно нееквівалентних позицій резонансних йонів. Як витікає з даних РФА про присутність в зразках двох модифікацій оксиду цирконію (табл. 1), доцільно пов'язати спостережувані дублети з цими модифікаціями.

Із таблиці 1 видно, що зразок із вмістом 3 мол.% Fe_2O_3 ($x = 0{,}03$) після відпалення при температурі 1473 К характеризується наявністю двох модифікацій діоксиду цирконію (m-ZrO_2 і c-ZrO_2) і 100% c-ZrO_2 — після оброблення при температурі 1623 К. Вказаним модифікаціям ZrO_2 у МС можуть бути зіставлені дублети Fe_1^{3+} і Fe_2^{3+} (табл. 3, зразок 2). Аналогічне співставлення дублетів, вочевидь, справедливе і для зразка 1, який вміщує 2 мол.% Fe_2O_3 ($x = 0{,}02$). Підставою для цього є близькість параметрів відповідних дублетів у МС зразків 1 і 2 та 1^* і 2^* (табл. 2). Дублет Fe_1^{3+}, порівняно з Fe_2^{3+}, характеризується більш високими значеннями квадрупольного розщеплення, що може бути пов'язане з наявністю істотних геометричних викривлень координаційних поліедрів резонансних йонів та нерівноцінністю катіонного оточення. Відсутність на дифрактограмах зразка з $x = 0{,}02$ рефлексів фази m-ZrO_2 може бути пояснена незначною її присутністю в ТР або ж її рентґеноаморфністю, зумовленою більш високою дисперсністю та дефектністю структури порівняно зі зразком з $x = 0{,}03$. Аналогічно пояснюється відсутність на рентґенограмах зразка 2 рефлексів фази $YFeO_3$.

Для збільшення роздільчої здатности МС зразків 1^* і 2^* та розділення вищезгаданих розширених дублетів на компоненти ми одержали МС у парамагнетнім діяпазоні вимірів. Одержані МС, які показано на рис. 4, були оброблені за допомогою програм із [15] і [16]. Результати оброблення продемонстровано на рис. 5. Із профілю розподілу ізомерного зсуву випливає необхідність розділення розширених

ТАБЛИЦЯ 3. Параметри МС, одержаних у парамагнетнім діяпазоні вимірів.

Зразок	Йон, фаза	І.З., мм/с	К.Р., мм/с	Г, мм/с	*S*, %
1*	Fe_1^{3+}	0,60	0,61	0,41	21
	Fe_2^{3+}	0,64	1,16	0,41	57
	Fe_3^{3+}	0,63	1,74	0,42	22
2*	α-Fe_2O_3	0,75	2,55	0,22	32
	Fe_1^{3+}	0,61	0,64	0,41	12
	Fe_2^{3+}	0,64	1,12	0,47	41
	Fe_3^{3+}	0,64	1,67	0,43	15

Примітка. Позначення ті ж, що і в табл. 2.

дублетів обох спектрів на три дублети. Ці дані, як початкові, використано при обробленні МС методою найменших квадратів. Результати показано на рис. 4, а параметри виділених дублетів наведено в табл. 3.

МС зразка 1* (рис. 4, *а*) описується трьома дублетами квадрупольного розщеплення Fe_1^{3+}, Fe_2^{3+} і Fe_3^{3+} з близькими значеннями І.З. та суттєво різними К.Р. Параметри виділених дублетів властиві для високоспінових йонів Fe^{3+} в октаедричній координації [22]. Істотна відмінність К.Р. дублетів пов'язується з ріжницею ступеня викривлення їх координаційних поліедрів. Збільшення К.Р. від дублету Fe_1^{3+} до Fe_3^{3+} відповідає збільшенню викривлення поліедрів.

МС зразка 2* (рис. 4, *б*) також подано трьома дублетами, параметри яких близькі до параметрів зразка 1*. Останнє свідчить про єдину природу ліній вбирання в спектрах обох зразків. Четвертий дублет з площею 5,4% в МС зразка 2* відповідає внутрішнім (3-й і 4-й) лініям магнетного секстету Fe^{3+} в структурі гематиту, площа якого з урахуванням всіх ліній вбирання становить приблизно 32%. Це значення у межах експериментальної похибки співпадає з одержаним із МС цього зразка у магнетному діяпазоні вимірів (див. табл. 2, зразок 2*).

Наявність трьох дублетів можна пояснити утворенням у ТР декількох фаз різного складу або впливом варіяцій хемічного складу другої катіонної координаційної сфери на резонансні катіони Fe^{3+} в межах однієї структури. Згідно з результатами РФА (табл. 1), у зразках 1* і 2* виявлено тільки одну фазу — *c*-ZrO_2. Тому тридублетність МС зразків 1* і 2* доцільно пов'язати з проявом впливу другої катіонної сфери, тобто з різними комбінаціями структуроутворюючих катіонів Zr^{4+}, Y^{3+} і Fe^{3+}. Площі під дублетами у такому разі повинні залежати від характеру розподілу леґувальних катіонів в структурі ZrO_2.

Так, згідно з результатами електронної мікроскопії високого розрізнення, в бінарній системі ZrO_2–Fe_2O_3 спостерігається класте-

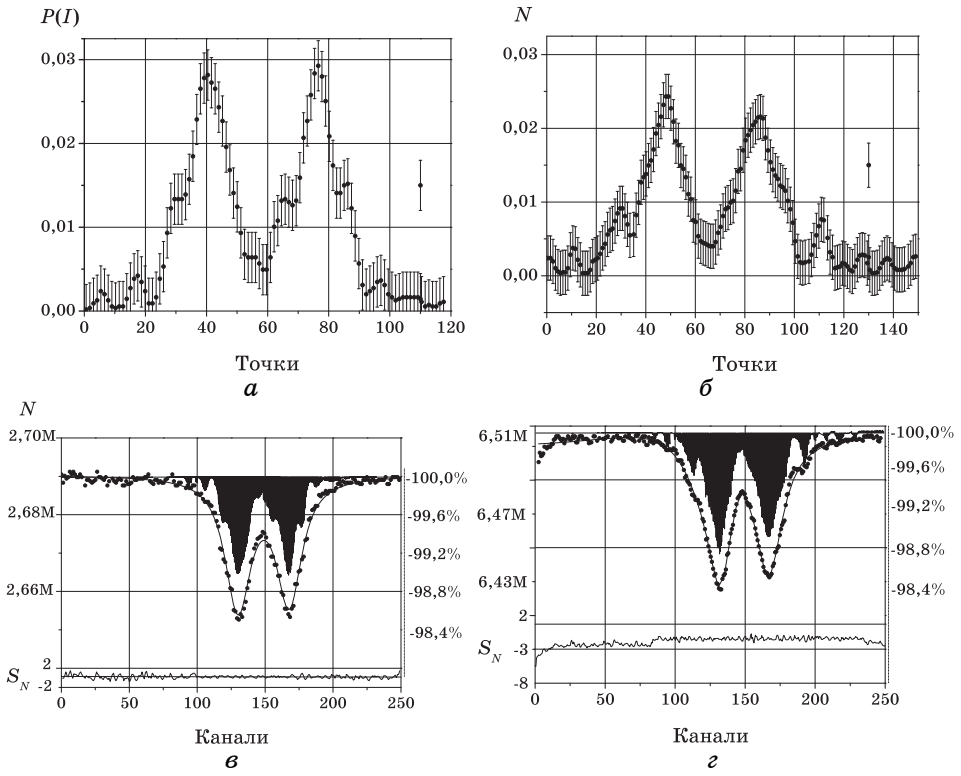

Рис. 5. Результати оброблення МС з допомогою функції розподілу ізомерного зсуву (*а*) і сама функція (*б*) для зразків 1^* (I) і 2^* (II).

різація йонів Fe^{3+} [25]. Але наші дослідження поки що не дають підстав для однозначних висновків про характер розподілу цих елементів у досліджених ТР. З урахуванням нанорозмірів досліджуваних порошків не можна також відкидати припущення, що складна структура МС може бути пов'язана з впливом розвинутої поверхні.

3.3. Розчинність Fe_2O_3 в структурі ZrO_2 і його роль в стабілізації цієї структури

Як випливає з результатів Мессбаверової спектроскопії, залізо при деяких умовах синтези схильне до розчинення в обох визначених *m*- і *c*-модифікаціях діоксиду цирконію. Враховуючи кількість кожної із поліморфних модифікацій в ТР на основі ZrO_2 (табл. 1) і вміст в них заліза (табл. 2), легко порівняти їх розчинну здатність та розрахувати межу розчинности Fe^{3+} в них. Таке порівняння дозволяє стверджувати: розчинність заліза в *m*-модифікації ТР приблизно в два ра-

зи вища, ніж в *c*-ZrO_2. Більшу розчинну здатність *m*-ZrO_2 йонів Fe^{3+} підтверджують дані роботи [26], де в зразках на основі бінарної системи ZrO_2–Fe_2O_3 (вміст Fe_2O_3 до 10 мол.%, $T = 1773$ К) зафіксовано наявність тільки *m*-ZrO_2, а в зразках з більшим вмістом Fe_2O_3 — також фази α-Fe_2O_3. Виходячи із вищенаведених та наших опублікованих [14] даних, можна стверджувати, що здатність кристалічної ґратниці ZrO_2 до розчинення α-Fe_2O_3 обмежена, а оксид заліза не є стабілізатором високотемпературних модифікацій діоксиду цирконію.

Однак, із порівняльної аналізи термічних поліморфних перетворень прекурсорів однієї природи (гідроксидів) в бінарній ZrO_2–Y_2O_3 [27] і потрійній ZrO_2–Y_2O_3–Fe_2O_3 [14] системах витікає, що в останній домішки заліза сприяють стабілізації діоксиду цирконію, істотно збільшуючи ефективність Y_2O_3 як стабілізатора. Так, у бінарній системі з вмістом 2 мол.% Y_2O_3 стабілізація високотемпературних модифікацій не спостерігалася [27], а в потрійній системі з таким же вмістом Y_2O_3, але доповненій 2 мол.% Fe_2O_3, мала місце часткова стабілізація ZrO_2 з утворенням не більше 4–5 мол.% *m*-ZrO_2 [14]. Як видно із табл. 1 і результатів [14], Fe_2O_3 в потрійній системі сприяє стабілізації *c*-ZrO_2.

Результати виконаних Мессбаверових досліджень дозволяють оцінити межу розчинности Fe_2O_3 в ТР на основі ZrO_2 і, як слідує із літературних джерел, пов'язати її з присутністю Y_2O_3 в системі. Виходячи із вкладу парамагнетних компонент Fe^{3+} в сумарний спектер зразка 2*, який становив 68% (табл. 3), розчинність Fe_2O_3 в *c*-ZrO_2 склала 2,04 мол.% при введеній кількості 3 мол.%. При цьому 32% Fe (0,96 мол.% Fe_2O_3) утворює самостійну фазу α-Fe_2O_3. Отже, гранична розчинність Fe_2O_3 в потрійній системі $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$ при вмісті Y_2O_3 7 мол.% складає ~ 2 мол.%. Зі збільшенням Y_2O_3 до 10 мол.% розчинність Fe_2O_3 в ZrO_2 збільшується до 4 мол.% [8]. Таким чином, розчинність Fe_2O_3 в кристалічній ґратниці ZrO_2 збільшується зі збільшенням вмісту Y_2O_3. Причина стабілізуючого впливу домішок Fe_2O_3 на *c*-ZrO_2 тільки в присутності Y_2O_3 може бути пов'язана з проявом стеричного фактору або з утворенням в системі стабілізуючої сполуки оксидів ітрію і заліза. Також існує уявлення [24, 28], що вирішальна роль в механізмі стабілізації високотемпературних модифікацій ZrO_2 пов'язана зі зменшенням електростатичного відштовхування між йонами кисню за рахунок гетеровалентного заміщення йонів Zr^{4+} на йони більшого розміру інших елементів (Y^{3+}, Ca^{2+}, Ce^{4+}), що супроводжується збільшенням періоду кристалічної ґратниці. Проте, це твердження не узгоджується з результатами наших досліджень. Зі збільшенням ступеня заміщення йонів Y^{3+} на Fe^{3+} і утворення однофазового розчину об'єм елементарної комірки ZrO_2 зменшується (див. рис. 3). Виходячи з цих розбіжностей та скориставшись опублікованими даними [29], ми провели аналізу впливу стеричного фактора на поліморфний стан при кімнатній темпера-

турі ТР на основі ZrO_2–Y_2O_3.

У відповідности з розрахунками, кожна із трьох поліморфних модифікацій ТР бінарної системи реалізується при таких значеннях середнього йонного радіюса катіона: m-ZrO_2 при $\bar{r}_c = 0{,}84$–$0{,}85$ Å; t-ZrO_2 при $\bar{r}_c = 0{,}857$–$0{,}86$ Å; c-ZrO_2 при $\bar{r} \geq 0{,}87$ Å. Для досліджуваної системи $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$ зі структурою с-ZrO_2 значення $\bar{r}$ змінюється в межах 0,837–0,86 Å, що відповідає $\bar{r}$, характерному для m-ZrO_2 та t-ZrO_2 модифікацій в бінарній системі, але не c-ZrO_2. Таким чином, поряд з незаперечним впливом розмірного фактору на стабілізацію високотемпературного ZrO_2, є очевидним вплив і інших факторів. На нашу думку, стабілізація c-ZrO_2 в системі ZrO_2–Y_2O_3–Fe_2O_3 може бути обумовлена утворенням хемічної сполуки, ізоморфної з c-ZrO_2. Утворення двох сполук ортоферіту $YFeO_3$ зі структурою перовскіту та феррогранату $Y_3Fe_5O_{12}$ встановлено при дослідженні бінарної системи Y_2O_3–Fe_2O_3 при термообробленні ксероґелів (гідроксидів та алкоголятів) [30, 31].

Наявність фази ортоферіту $YFeO_3$ на МС зразків $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.7}(Fe_2O_3)_{0.03}$, відпалених при температурі 1473 К, та її відсутність після термооброблення при 1673 К вказує на повну її розчинність в c-ZrO_2 (рис. 3, табл. 2). Відомо [31], що $YFeO_3$ з гексагональною елементарною коміркою ($V = 125{,}12$ Å^3), яка легко трансформується в ромбоедричну того ж об'єму з кутом Y–Y–Y в 60°, утворюється при термообробленні ксероґелів в інтервалі $T = 993$–1073 К. З підвищенням температури до 1153–1203 К гексагональна комірка трансформується в орторомбічну. При високих температурах $YFeO_3$ може переходити в кубічний, при цьому ромбоедрична фаза є проміжною між ромбічною та кубічною [32]. Для гранецентрованої кубічної ґратниці типу CaF_2 властивий примітивний паралелепіпед повторюваности у формі гострого ромбоедру з кутом 60° [33]. Враховуючи вищенаведене та близькі розміри об'ємів кристалічної ґратниці c-ZrO_2 (див. рис. 2) і H-$YFeO_3$ можна говорити про їх ізоморфність. Це також може бути однією з причин наявности тридублетности МС зразків 1^* і 2^*, що пояснювалось вище можливим проявом впливу другої катіонної сфери на Fe^{3+}.

Здатністю до розчинности та можливостями переходу в різні модифікації фази $YFeO_3$, що була ідентифікована нами в МС зразка 2, можливо пояснити роль Y як стабілізатора високотемпературних фаз ZrO_2. Із аналізи результатів (табл. 1, 2) випливає, що гексагональний H-$YFeO_3$ може утворювати тверді розчини з ZrO_2 при порівняно низьких температурах, що сприяє формуванню широкої області c-ZrO_2. Дестабілізація c-ZrO_2 в зразках з вмістом ≥ 3 мол.% Fe_2O_3 (рис. 1) в інтервалі температур 1373–1473 К, вірогідно, є обумовленою сеґреґацією незв'язаних йонів Y^{3+} і Fe^{3+} на межі зерна [33], а стабілізація за температур вище 1473 К —розчиненням утвореного на цій межі $YFeO_3$ в кристалічній ґратниці c-ZrO_2. Це узгоджується зі

зміною об'єму кристалічної ґратниці c-ZrO_2 для зразків з різними температурами термооброблення (рис. 3). На наш погляд, утворення зв'язку Y–Fe з більшим ступенем ковалентности порівняно з Y–O може завадити сеґреґації Y_2O_3 на межі зерна і, отже, дестабілізуючому фазовому переходу c-$ZrO_2 \rightarrow t$-$ZrO_2 \rightarrow m$-ZrO_2.

Показано [34], що при збереженні зразків стабілізованого ітрієм діоксиду цирконію спостерігається деґрадація структури, яка обумовлюється переходом c- і t-ZrO_2 в m-ZrO_2. Дослідження зразків $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$ методою РФА після зберігання їх на повітрі на протязі двох років показали, що фазовий склад їх з часом не змінюється. Стабільність структури залізовмісних ТР зі структурою тетрагонально викривленого флюориту при тривалому їх зберіганні показана також з допомогою Мессбаверової спектроскопії [14]. Ці факти свідчать про те, що часткове заміщення йонів Y^{3+} на Fe^{3+} сприяє стабілізації структури високотемпературного ZrO_2 в часі. Існують також уявлення [11], що деґрадація структури стабілізованого ітрієм діоксиду цирконію пов'язана з мартенситним t-$ZrO_2 \rightarrow m$-ZrO_2-переходом, обумовленим адсорбцією води. Стабільність структури високотемпературного ZrO_2 в залізовмісних системах, вірогідно, можна пояснити зменшенням її гідрофільности, обумовленим утворенням сполуки $YFeO_3$.

4. ВИСНОВКИ

З використанням комплексу метод хемічної, рентґенофазової, повнопрофільної Рентґенової аналіз, атомово-абсорбційної спектрометрії та Мессбаверової спектроскопії вивчено вплив домішок Y^{3+} та Fe^{3+} та термічних умов синтези на фазовий склад твердого розчину в системі $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$ та деякі його фізико-хемічні властивості. В розглянутому діяпазоні складів і температур відпалення в системі діагностовано фази: c-ZrO_2 (основна), m-ZrO_2, α-Fe_2O_3 та $YFeO_3$.

Встановлено, що Fe^{3+} підвищує ефективність Y_2O_3 як стабілізатора високотемпературних модифікацій ZrO_2 і забезпечує стабільність структури в часі внаслідок утворення $YFeO_3$.

Виходячи з кількісного представництва кожної із поліморфних модифікацій ТР діоксиду цирконію і вмісту в них заліза оцінено їх розчинну здатність та розраховано межу розчинности Fe^{3+} в них. Встановлено, що розчинність заліза в m-модифікації ТР приблизно в два рази вища, ніж в c-ZrO_2. Розчинність Fe_2O_3 в матриці ZrO_2 в інтервалі складів $x = 0–0{,}5$ становить 2 мол.%. Катіони заліза, розчинені в ґратниці ZrO_2, локалізуються в октаедричній координації, яка утворюється як реакція ґратниці на зміну її зарядової електронейтральности в процесі ізоморфних заміщень $Zr^{4+} \rightarrow Fe^{3+}$. Нееквівалентність станів Fe^{3+} в структурі ZrO_2 пояснена впливом варіяцій хемічного складу другої катіонної координаційної сфери на резонансний

йон.

Результати можуть бути корисні для вирішення прикладних задач, пов'язаних з синтезою і використанням матеріялів на основі діоксиду цирконію, леґованого різним набором домішкових елементів, з розробкою фізичних моделів процесів, що лежать в основі роботи виробів з синтезованих матеріялів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. С. Богоцкий, Н. В. Осетрова, А. М. Скундин, *Электрохимия*, **14**, № 1: 102 (1978).
2. Д. С. Рутман, Ю. С. Торопов, С. Ю. Плинер, *Высокотемпературные материалы из диоксида циркония* (Москва: Металлургия: 1985).
3. Х. Янагида, *Тонкая техническая керамика* (Москва: Металлургия: 1986).
4. А. Г. Белоус, Е. В. Пашкова, А. Н. Макаренко, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **1**, вип. 1: 85 (2003).
5. А. Б. Брик, М. Д. Глинчук, И. П. Быков и др., *Наноструктурное материаловедение*, № 1: 91 (2005).
6. Т. Е. Константинова, И. А. Даниленко, В. В. Токий и др., *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **2**, вип. 2: 609 (2004).
7. Ю. Н. Караваев, Е. И. Бурмакин, *Неорган. материалы*, **32**, № 1: 66 (1996).
8. N. Matsui and H. Takigawa, *Solid State Ionics*, **40**, No. 41: 926 (1990).
9. M. M. R. Boutz, A. J. A.Winnubst, F. Hartgers, and A. J. Burggraaf, *J. Mater. Sci.*, **29**: 5374 (1994).
10. S. P. S. Badwal, *Solid State Ionics*, **52**: 23 (1992).
11. В. И. Алексеенко, Г. К. Волкова, *Журн. техн. физики*, **70**, вып. 9: 57 (2000).
12. Ю. Н. Книпович, Ю. В. Марачевский, *Анализ минерального сырья* (Ленинград: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит-ры: 1956).
13. *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.
14. A. G. Belous, E. V. Pashkova, O. I. V'yunov, and V. P. Ivanitskii, *J. of Materials Science*, **40**: 5273 (2005).
15. Г. В. Новиков, *Метод анализа низкоразрешенных спектров* (Деп. ВИНИТИ № 4112-Б87, 1987).
16. В. С. Русаков, *Изв. РАН. Сер. физ.*, **6**, № 7: 1389 (1999).
17. Г. А.Тетерин, Е. М. Менчук, Ф. К. Егоров и др., *Укр. хим. журн.*, **52**, № 7: 696 (1986).
18. F. J. Berry, M. H. Loretto, and M. R. Smith, *J. Sol. Stat. Chem.*, **83**, No. 1: 91 (1989).
19. А. Г. Белоус, Е. В. Пашкова, А. Н. Макаренко и др., *Неорган. материалы*, **40**, № 11: 1360 (2004).
20. G. Shirane, D. E. Cox, and S. L. Ruby, *Phys. Rev.*, **125**, No. 4: 1158 (1962).
21. M. Eibschutz, S. Shtrikman, and D. Treves, *Phys. Rev.*, **156**, No. 2: 562 (1967).
22. G. M. F. Bancroft, A. G. Maddoc, and R. G. Burus, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **37**, No. 1: 2219 (1970).
23. M. M. Nasrallah, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, No. 2: 255 (1974).
24. Г. А. Ольховик, И. И. Наумов, Н. Н. Великохатный, *Неорган. материалы*,

29, № 5: 636 (1993).
25. Д. А. Зюзин, Э. М. Мороз, А. С. Иванова, В. И. Зайковский, *Неорган. материалы*, **36**, № 4: 447 (2000).
26. А. Д. Неуймин, А. Г. Котляр, С. Ф. Пальгуев и др., *Труды Института электрохимии УФ АН СССР*, вып. 12: 92 (1969).
27. А. Г. Белоус, Е. В. Пашкова, А. Н. Макаренко, Б. С. Хоменко, *Неорган. материалы*, **33**, № 1: 52 (1997).
28. К. К. Стрелков, В. И. Сумин, С. Ю. Плинер и др. *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Трансформационное упрочнение огнеупорных материалов* (Свердловск: 1989).
29. R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **25**: 925 (1969).
30. Е. П. Лукачина, В. И. Стеценко, И. В. Ермоленко, *Неорган. материалы*, **14**, № 1: 102 (1978).
31. Q. Yamagudii, H. Takimura, and M. Yamashita, *J. Electochem. Soc.*, **138**: 1492 (1991).
32. M. L. Keth and R. Roy, *Amer. Miner.*, **39**: 1 (1954).
33. Т. Б. Бокий, *Кристаллохимия* (Москва: Наука: 1971).
34. А. Г. Белоус, А. Н. Макаренко, Е. В. Пашкова, Б. С. Хоменко, *Неорган. материалы*, **35**, № 11: 1341 (1999).