

УДК 546.831'64'723-31-543.429.3

МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕТРАГОНАЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$

© 2004 г. А. Г. Белоус*, Е. В. Пашкова*, А. Н. Макаренко*, В. П. Иваницкий**, О. И. Вьюнов*, А. В. Рагуля***

* Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины, Киев

** Институт геохимии, минералогии и рудообразования Национальной академии наук, Украины, Киев

*** Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича

Национальной академии наук Украины, Киев

Поступила в редакцию 04.11.2003 г.

Исследованы мессбауэровские спектры тетрагональных твердых растворов $\text{Zr}_{0.886}\text{Y}_{0.057}\text{Fe}_{0.057}\text{O}_{2-\delta}$, полученных прокаливанием совместно (СОГ) и последовательно (ПОГ) осажденных гидроксидов соответствующих металлов, непосредственно после прокаливания и после длительного старения. Идентифицированы неэквивалентные положения ионов Fe^{3+} : два (с октаэдрической координацией) для СОГ и три (с октаэдрической, пятерной и тетраэдрической координацией) для ПОГ. Показано, что частичное замещение ионов Y^{3+} на Fe^{3+} способствует исключению или существенному замедлению низкотемпературной деградации структуры стабилизированного диоксида циркония.

ВВЕДЕНИЕ

Система $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ имеет большое практическое значение, так как на ее основе разрабатывают перспективные материалы для высокопрочной керамики [1, 2] и твердых электролитов [3–6]. Частичное замещение ионов Y^{3+} на Fe^{3+} в бинарной системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ способствует значительному снижению температуры спекания ZrO_2 -керамики [3, 5] и, следовательно, формированию мелкозернистой микроструктуры, что очень важно для получения высоких прочностных характеристик конструкционной керамики. Известно, что твердые растворы (ТР) в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ рассматриваются как ТР замещения с вычитанием (ионы Y^{3+} замещают Zr^{4+} в структуре ZrO_2 , при этом заряд компенсируется кислородными вакансиями) [7, 8].

По мнению авторов [6, 9, 10] ТР в системе $\text{ZrO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$ не образуются, в то время как в [11, 12] показано ограниченное (незначительное) растворение Fe_2O_3 в ZrO_2 . Авторы [6, 10] указывают на растворимость третьего компонента (Fe_2O_3 , Sc_2O_3) в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, а также на прямую зависимость растворимости от исходного содержания стабилизирующего оксида Y_2O_3 . Такая зависимость объясняется наличием (и количеством) кислородных вакансий в ТР на основе ZrO_2 и образованием комплексов типа примесный катион-вакансия [10]. Нелинейный характер температурной зависимости проводимости ТР на основе ZrO_2 авторы [13] связывают с взаимодействием кислородных вакансий и модифицирующих катионов. Исследованию взаимодействия дефектов кристаллической решетки и локального окружения

стабилизирующего катиона в ТР на основе ZrO_2 посвящены работы [12–17]. Подобные исследования для железосодержащих систем весьма ограничены [11, 12, 18].

В [11, 12] исследованы мессбауэровские спектры (МС) системы $\text{ZrO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$. В [11] установлено, что продуктами термических превращений являются: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , Fe^{3+} в суперпарамагнитном состоянии и ионы Fe^{3+} , растворенные в диоксиде циркония. На наш взгляд, значения мессбауэровских параметров резонансных дублетов последних двух фаз, содержащих Fe^{3+} , не корректны, поскольку не содержат привязки к стандартным калибровкам, а соответствие дублетов резонансного поглощения диагностируемым фазам неоднозначно. По результатам МС [12] железосодержащая кубическая фаза ZrO_2 , формируемая при 770 и 1020 К и некоторых фиксированных концентрациях железа, описывается квадрупольным дублетом с параметрами, характерными для высокоспинового Fe^{3+} в искаженном октаэдрическом окружении. С увеличением содержания железа и температуры прокаливания образцов указанный дублет претерпел трансформацию в синглет, что может быть связано или с фазовыми превращениями в системе, или с изменениями в координационном полиэдре Fe^{3+} . Однако авторы [12] не приводят значения параметров парамагнитной компоненты, что не позволяет однозначно интерпретировать МС.

Неопределенность представлений о реальной структуре и природе ТР в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$, в частности, указывает на необходимость исследований МС. Это позволит расширить и уточнить

информацию о локальном окружении ионов Fe^{3+} и взаимодействии дефектов кристаллической решетки (легирующих катионов и кислородных вакансий). Чтобы исключить неоднозначность при интерпретации МС, обусловленную присутствием двух или трех фаз при частичной стабилизации ZrO_2 , целесообразно исследовать МС полностью стабилизированного ZrO_2 (однофазных ТР). Для исследования выбраны однофазные образцы состава $0.94\text{ZrO}_2 \cdot 0.03\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 0.03\text{Fe}_2\text{O}_3$, прокаленные при 1470 К, которые, согласно [19], имеют тетрагонально искаженную кристаллическую структуру типа CaF_2 , синтезированные двумя способами.

Известно, что стабилизированные оксидом иттрия ТР на основе ZrO_2 подвержены низкотемпературной деградации структуры, обусловленной тетрагонально-моноклинным превращением [20], поэтому целесообразно также исследовать тонкую структуру МС при старении образцов (после длительного хранения).

Целью данной работы является исследование МС тетрагональных ТР $0.94\text{ZrO}_2 \cdot 0.03\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 0.03\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Zr}_{0.886}\text{Y}_{0.057}\text{Fe}_{0.057}\text{O}_{2-\delta}$), синтезированных при различных условиях, до и после длительного хранения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы состава $\text{Zr}_{0.886}\text{Y}_{0.057}\text{Fe}_{0.057}\text{O}_{2-\delta}$ получали прокаливанием гидроксидных осадков $\text{ZrO}(\text{OH})_2$, $\text{Y}(\text{OH})_3$, FeOOH , осажденных из концентрированных растворов ZrOCl_2 , $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ раствором аммиака двумя способами: совместным (СОГ) и последовательным (ПОГ). По методу ПОГ на соосажденные $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и FeOOH осаждали $\text{Y}(\text{OH})_3$. От маточного раствора осадки отмывали дистиллированной водой до отсутствия в промывных водах ионов Cl^- и NO_3^- и сушили при 350 К. Прокаливание проводили в камерной печи при 1470 К. Образцы, полученные методом ПОГ, исследовали как непосредственно после прокаливания, так и после хранения в атмосферных условиях в течение двух лет. Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ДРОН 4-07 (CoK_α -излучение, 40 кВ, 18 мА). Для рентгенофазового анализа использовали базу данных JCPDS. Уточнение структурных параметров проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием компьютерной программы FullProf. Съемку дифрактограмм проводили в интервале углов $2\theta = 10^\circ - 150^\circ$ в дискретном режиме с шагом $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ и экспозицией в каждой точке 10 с. В качестве внешних стандартов использовали SiO_2 (стандарт 2 θ) и сертифицированный стандарт интенсивности Al_2O_3 [21]. Мессбауэровские спектры образцов получали на спектрометре электродинамического типа, работающем в режиме постоянных ускорений, с источником γ -квантов ^{57}Co в матрице Rh. Измерения выполняли при комнат-

ной температуре. Калибровки шкалы скоростей в магнитном и расширенном по масштабу регистрации парамагнитном диапазонах измерения выполняли с помощью α -Fe и нитропрусида натрия соответственно (для приведения значений изомерных сдвигов, указанных относительно α -Fe, к изомерным сдвигам относительно нитропрусида натрия необходимо к первому значению добавить 0.258 мм/с). Изомерные сдвиги для спектров каждого из диапазонов приводили относительно использованных калибровок.

Содержание железа определяли на атомно-абсорбционном спектрометре SP 9 фирмы Pye Unicam ($\lambda = 248.3$ нм, ширина щели 0.2 нм, пламя – ацетилен + воздух). Содержание циркония и иттрия находили по “фторидной схеме” [22]. Кроме того, содержание циркония определяли по методике, описанной в [23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографические исследования показали, что образцы $\text{Zr}_{0.886}\text{Y}_{0.057}\text{Fe}_{0.057}\text{O}_{2-\delta}$ при обоих способах осаждения (СОГ и ПОГ) характеризуются структурой типа CaF_2 с тетрагональными искажениями кристаллической решетки (пр. гр. $P4/nmc(137)$) (рис. 1, табл. 1). Все исследуемые образцы содержат следовые количества фазы α - Fe_2O_3 (на рис. 1 показана стрелками). Результаты химического анализа исследуемых образцов (табл. 2) подтвердили соответствие фактического состава заданному (в пределах погрешности анализов).

МС образцов $\text{Zr}_{0.886}\text{Y}_{0.057}\text{Fe}_{0.057}\text{O}_{2-\delta}$ СОГ и ПОГ, полученные в магнитном диапазоне, показаны на рис. 2, а их параметры – в табл. 3. Как видно из рис. 2, спектры обоих образцов представлены суперпозицией секстета зеемановского расщепления, параметры которого согласуются с опубликованными для гематита [24, 25], и дублета квадрупольного расщепления, параметры которого характерны для высокоспиновых ионов Fe^{3+} в октаэдрической координации. Значения параметров секстета α - Fe_2O_3 близки к таковым для массивного магнитоупорядоченного гематита, что указывает на отсутствие заметной растворимости других катионов системы в структуре гематита. Обычно такие замещения сопровождаются уменьшением $H_{\text{эф}}$. Следует отметить, что присутствующие в спектрах дублеты описываются несимметричными по интенсивности и ширине линиями поглощения. Параметры дублетов близки к наблюдаемым в работе [12], в которой аналогичный дублет связывается с растворением Fe^{3+} в ZrO_2 .

Асимметричный характер линий поглощения и большие значения Γ свидетельствуют о присутствии парамагнитных ионов Fe^{3+} в двух и более фазах или в нескольких неэквивалентных позициях, отличающихся характером анионного и ка-

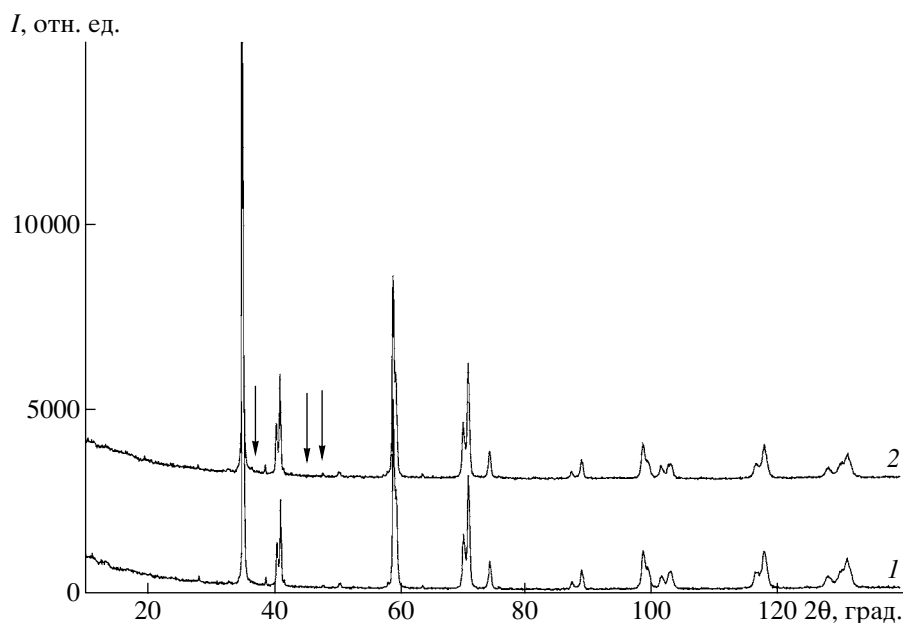


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{Zr}_{0.886}\text{Y}_{0.057}\text{Fe}_{0.057}\text{O}_{2-\delta}$: 1 – СОГ; 2 – ПОГ.

тионного окружения. Если же дублеты связаны только с одной из фаз (тетрагональной в нашем случае и кубической в [12]), то асимметрия линий поглощения может быть обусловлена наличием нескольких неэквивалентных позиций ионов Fe^{3+} , а большие значения Γ – неоднородностью катионного окружения ионов Fe^{3+} . Процедура математического разделения линий, являющихся суммой нескольких компонент, отстоящих друг от друга на величину менее Γ , как показано в [26], некорректна, что уже исключает однозначность их интерпретации. Критерием достоверности разрешения таких спектров является удовлетворительное значение параметров корреляции. Достоверным в результатах обработки данных спектров является определение относительных количеств Fe^{3+} , представленных в магнитной и парамагнитной фазах, и констатация множества неэквивалентных позиций парамагнитных ионов Fe^{3+} .

Для увеличения разрешающих возможностей спектра, уменьшения ошибок эксперимента и объяснения характера асимметрии линий дублета, нами были получены спектры в парамагнитном диапазоне измерений, разрешающие возможности которого более чем в 3 раза выше использованного нами магнитного диапазона. Это позволило нам более детально расшифровать структуру дублетов Fe^{3+} (рис. 3). Параметры разрешенных компонент спектров приведены в табл. 4. На спектрах исследуемых образцов хорошо разрешаются две внешние линии, центры которых на шкале скоростей расположены на -0.56 и 2.05 мм/с, что соответствует положениям внутренних третьей и четвертой линий секстета зеемановского расщепле-

ния гематита (рис. 2). Для удобства разделения спектра и последующих расчетов относительных вкладов компонент в суммарный спектр эти две линии представлены дублетом квадрупольного

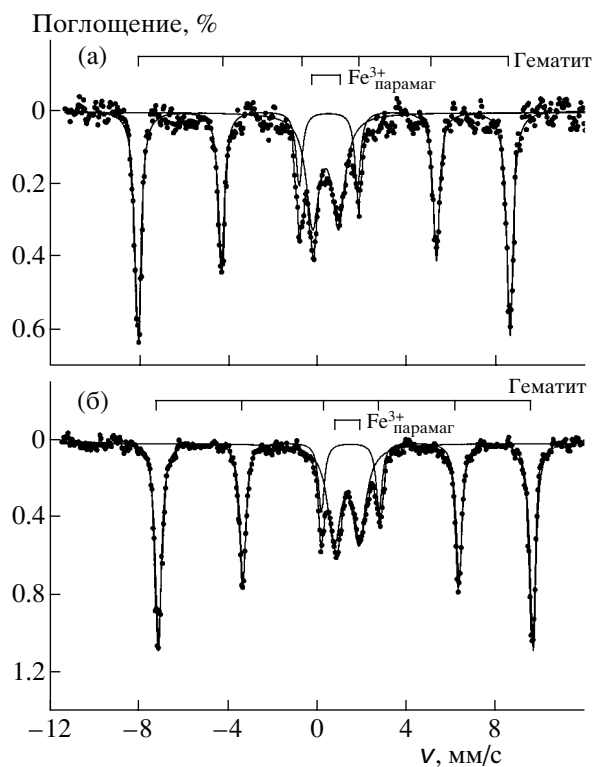


Рис. 2. Мессбауэровские спектры образцов $\text{Zr}_{0.886}\text{Y}_{0.057}\text{Fe}_{0.057}\text{O}_{2-\delta}$, полученных на магнитном диапазоне: а – СОГ; б – ПОГ.

Таблица 1. Структурные параметры образцов $Zr_{0.886}Y_{0.057}Fe_{0.057}O_{2-\delta}$ СОГ и ПОГ

Образец	СОГ	ПОГ
a , Å	3.60562(9)	3.60628(9)
c , Å	5.1693(2)	5.1690(2)
V , Å ³	67.203(3)	67.224(3)
$c/\sqrt{2}a$	1.011(1)	1.013(1)
Температурные параметры B , Å ²		
Zr	0.90(2)	0.08(2)
Y	0.90(2)	0.08(2)
Fe	0.90(2)	0.08(2)
O	2.2(2)	1.6(2)
Заселенность позиции		
Zr	0.926	0.925
Y	0.058	0.058
Fe	0.016	0.017
O	1.80(2)	1.87(3)
Факторы достоверности		
R_B , %	2.30	3.19
R_F , %	2.73	2.33
Напряжение кристаллической решетки		
η , %	8.7(1)	9.6(1)

Примечание. Расстояние Zr–O составляет 2.218 Å.

расщепления с линиями, описываемыми равными значениями интенсивностей и Г. Содержание железа определяли по площадям выделенных компонент, исходя из предположения о равенстве коэффициентов резонансного поглощения Fe^{3+} во всех сосуществующих структурных позициях и подчинении интенсивностей линий секстета гематита соотношению 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3. Тогда вклад внутренних 3- и 4-й линий секстета, видимых на рис. 3, составляет шестую часть от общей его площади. Умножая полученное значение S внут-

ренних линий гематита на 6 и прибавляя это произведение к площадям парамагнитных компонент, получаем значение площади, соответствующей резонансному поглощению γ -квантов на ядрах всех ионов Fe^{3+} , содержащихся в образцах. Относительный вклад каждой из компонент МС (S_0 , %) рассчитывается исходя из этой суммы (табл. 4). Как видно из сопоставления данных табл. 3 и 4, для обоих образцов вклады магнитной и суммы парамагнитных компонент Fe^{3+} в пределах ошибок эксперимента не изменяются при переходе от одной шкалы измерений к другой.

Визуально воспринимаемые особенности огибающих внутренних линий спектров (рис. 3) (наличие асимметрии линий по интенсивности и ширине, а также их перегибов) позволило выделить в спектрах образца СОГ два дублета – Fe_1^{3+} и Fe_2^{3+} , а в спектрах образцов ПОГ три дублета – Fe_1^{3+} , Fe_2^{3+} и Fe_3^{3+} .

Из табл. 4 следует, что в исследуемых образцах тетрагонального диоксида циркония растворяется $\approx 30\%$ Fe^{3+} от введенного количества. На формирование фазы $\alpha-Fe_2O_3$ идет ≈ 70 Fe^{3+} . В [12] с помощью электронной микроскопии показано, что в материалах системы $ZrO_2-Fe_2O_3$ существуют области преимущественного содержания каждого из структурообразующих катионов, т.е. наблюдается кластерный характер распределения циркония и железа. Наличие таких образований подтверждено в [18], где в образцах $Zr_{0.907}Fe_{0.093}O_{1.953}$, полученных прокаливанием при 670 и 970 К осажженных гидроксидов циркония и железа, были обнаружены кластеры с разупорядоченной структурой и размерами 1–1.5 нм. В [14, 17] показано, что в ТР на основе ZrO_2 с гетеровалентным типом замещения имеет место взаимодействие дефектов типа примесный катионя–вакансия с образованием как простых, так и сложных по составу и структуре ассоциатов или, по определению [27], кластеров. Как правило, кластеры расположены в объеме кристаллитов ZrO_2 и реже в поверхностных областях. Наличие кластеров

Таблица 2. Результаты химического анализа образцов $Zr_{0.886}Y_{0.057}Fe_{0.057}O_{2-\delta}$ СОГ и ПОГ

Определяемый оксид	Состав, мас. %			
	заданный	фактический	заданный	фактический
	СОГ		ПОГ	
ZrO_2^*	90.93	91.2	90.93	91.2
ZrO_2^{**}		90.7		90.7
Y_2O_3	5.31	5.3	5.31	5.3
Fe_2O_3	3.76	3.4	3.76	3.4

* Определение по методике [22]. ** Определение по методике [23].

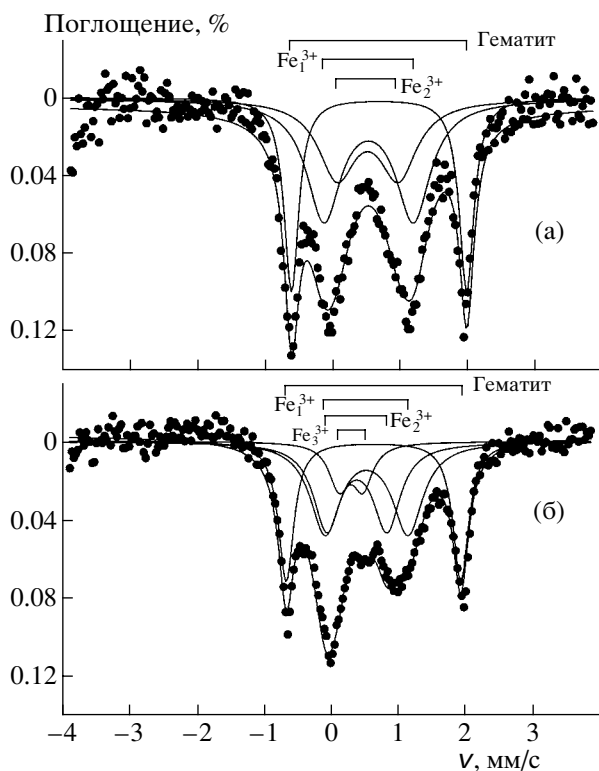


Рис. 3. Мессбауэровские спектры образцов $\text{Zr}_{0.886}\text{Y}_{0.057}\text{Fe}_{0.057}\text{O}_{2-\delta}$, полученные в парамагнитном диапазоне: а – СОГ; б – ПОГ.

приводит к образованию дефектов структуры ZrO_2 в виде дислокаций либо искривлений плоскостей кристаллической решетки [27].

Результаты, представленные на рис. 3 и в табл. 4, позволяют в соответствии с числом разрешенных дублетов идентифицировать в ТР $\text{Zr}_{0.886}\text{Y}_{0.057}\text{Fe}_{0.057}\text{O}_{2-\delta}$ образцов СОГ и ПОГ два и три неэквивалентных положения ионов Fe^{3+} соответственно. Очевидно, что различные варианты расположения вакансий в первой координационной сфере и катионов Zr, Y и Fe – во второй, а также изменение их количественных соотношений приводят к формированию неэквивалентного окружения ионов Fe^{3+} .

Как следует из табл. 4, параметры МС образцов ПОГ после двухлетнего хранения на воздухе практически не изменяются (образцы 2 и 2*). Это свидетельствует об отсутствии или значительном замедлении низкотемпературной деградации структуры диоксида циркония в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$, которая характерна для бинарной системы $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ [20].

При интерпретации МС значение КР может быть принято в качестве меры искажения координационных полиэдров, отклонения их симметрии от кубической. Каждое изменение искажений координационных полиэдров ведет к соответ-

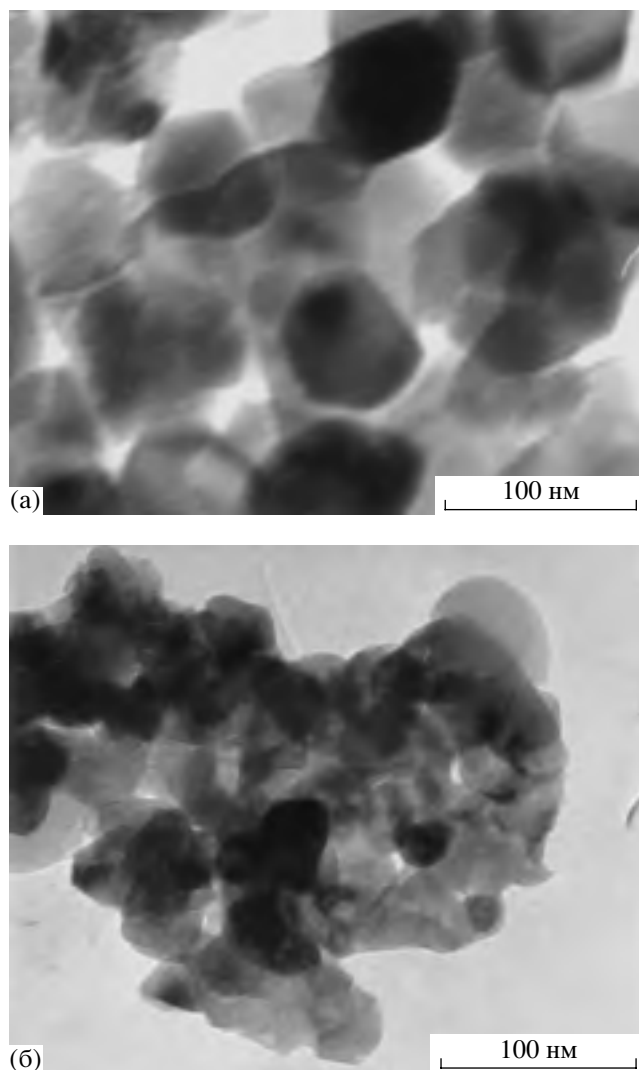


Рис. 4. Микрофотографии образцов $\text{Zr}_{0.886}\text{Y}_{0.057}\text{Fe}_{0.057}\text{O}_{2-\delta}$, прокаленных при 1470 К: а – СОГ; б – ПОГ.

ствующим вариациям КР. Значение ИС может быть связано с координацией ионов Fe^{3+} . Согласно [28, 29], уменьшение (увеличение) координационного числа резонансных ионов обычно приводит к уменьшению (увеличению) значений ИС, что обусловлено увеличением (уменьшением) ковалентной связи по 4s-орбиталям вследствие уменьшения (увеличения) расстояния катион–кислород. Неприемлемость для Fe^{3+} координации с к. ч., равным 8, которая свойственна для базового катиона Zr^{4+} в тетрагональном и кубическом ZrO_2 , связана не только с меньшим ионным радиусом $\text{Fe}_{\text{к.ч.6}}^{3+}$ (0.0645 нм) по сравнению с Zr^{4+} (0.084 нм) [30], но и со стремлением кристаллической решетки к электронейтральности. Нейтрализация отрицательного заряда решетки при замещении $2\text{Zr}^{4+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$

Таблица 3. Параметры мессбауэровских спектров образцов $Zr_{0.886}Y_{0.057}Fe_{0.057}O_{2-\delta}$, полученных в магнитном диапазоне измерений

Образец	Ион, фаза	$H_{эф}$, кА/м	ИС, мм/с	КР, мм/с	Γ , мм/с	S , %
1 (СОГ)	Гематит	41 120	0.38	0.22	0.36	70.3
	Fe^{3+} парамаг	0	0.33	1.07	0.86	29.7
2 (ПОГ)	Гематит	41 200	0.37	0.23	0.32	68.3
	Fe^{3+} парамаг	0	0.37	1.08	0.90	31.7

Примечание. $H_{эф}$ – эффективное магнитное поле, ИС – изомерный сдвиг относительно α -Fe, КР – квадрупольное расщепление, Γ – ширина линии поглощения на половине высоты, S – относительная площадь компоненты; погрешности измерений ИС, КР и Γ – $\pm 0,04$ мм/с, $H_{эф}$ – ± 400 кА/м, S – $\leq 10\%$.

Таблица 4. Параметры мессбауэровских спектров образцов $Zr_{0.886}Y_{0.057}Fe_{0.057}O_{2-\delta}$, полученных в парамагнитном диапазоне измерений

Образец	Ион, фаза	ИС, мм/с	КР, мм/с	Γ , мм/с	S , %	S_o , %
1 (СОГ)	Гематит	0.76	2.60	0.27	30.5	72.5
	Fe_1^{3+}	0.64	1.33	0.54	42.0	16.6
	Fe_2^{3+}	0.63	0.84	0.53	27.5	10.9
2 (ПОГ)	Гематит	0.75	2.60	0.25	26.6	68.5
	Fe_1^{3+}	0.66	1.21	0.55	36.5	15.7
	Fe_2^{3+}	0.52	0.92	0.46	26.2	11.2
	Fe_3^{3+}	0.43	0.40	0.37	10.7	4.6
2* (ПОГ)	Гематит	0.75	2.61	0.29	29.8	71.8
	Fe_1^{3+}	0.66	1.18	0.52	34.0	13.7
	Fe_2^{3+}	0.49	0.94	0.62	26.4	10.6
	Fe_3^{3+}	0.40	0.44	0.42	9.8	3.9

Примечание. Обозначения те же, что в табл. 1; S_o – площади компонент, приведенные по отношению к шестилинейному спектру гематита; ИС приведены по отношению к нитропрусиду натрия; погрешности измерений ИС, КР и Γ – ± 0.03 мм/с, S – $\leq 10\%$. * Образец 2, выдержанный при комнатных условиях в течение двух лет.

обеспечивается удалением одного иона O^{2-} из состава анионного полиэдра. Уменьшение межатомных расстояний в кислородном полиэдре при частичном замещении ионов Y^{3+} на Fe^{3+} ($R_{Y^{3+}} = 0.1015$ нм, $R_{Fe^{3+}} = 0.06457$ нм) [30] усиливает электростатическое отталкивание ионов кислорода [31], что способствует формированию октаэдрической координации ионов Fe^{3+} .

Учитывая результаты [12, 18], где при исследовании системы $ZrO_2-Fe_2O_3$ с помощью электронной микроскопии высокого разрешения были обнаружены кластеры, наличие нескольких дублетов в МС образцов $Zr_{0.886}Y_{0.057}Fe_{0.057}O_{2-\delta}$ с различным значением их площадей (табл. 4) можно

объяснить кластерным характером распределения железа в ТР $ZrO_2-Y_2O_3-Fe_2O_3$. По мнению [32], это характерно для материалов со сложной структурой при ионных замещениях в катионной или анионной подрешетках. Очевидно, что дублеты с различным значением площадей (табл. 4) отвечают ассоциатам (кластерам) с различным содержанием в них ионов Fe^{3+} и разным окружением резонансных ионов в ближайшей катионной сфере.

Исходя из анализа параметров спектров, дублеты Fe_1^{3+} , Fe_2^{3+} образца 1 и Fe_1^{3+} , Fe_2^{3+} , Fe_3^{3+} образцов 2 и 2* с высокой вероятностью можно связать с наличием в ТР $Zr_{0.886}Y_{0.057}Fe_{0.057}O_{2-\delta}$ положений Fe^{3+} с к. ч., равным 6 (ИС = 0.63–0.66; КР = 0.84 – 1.33), 5 (ИС = 0.49–0.52; КР = 0.92–0.94) и

4 (ИС = 0,40–0,43; КР = 0,40–0,43) соответственно (табл. 4).

Пересчитанный катионный состав исследуемых образцов с учетом реального содержания в них железа по данным МС (табл. 4) был использован при уточнении заселенности кислорода методом Ритвельда (табл. 1). Фактический состав образцов СОГ и ПОГ отвечает формулам $Zr_{0,926}Y_{0,058}Fe_{0,016}O_{1,80}V_{0,20}$ и $Zr_{0,925}Y_{0,058}Fe_{0,017}O_{1,87}V_{0,13}$ соответственно. Большее содержание кислорода и более высокое значение напряжения кристаллической решетки в образцах ПОГ по сравнению с образцами СОГ (табл. 1), вероятно, связаны с тем, что при ПОГ образуются более мелкодисперсные порошки с развитой поверхностью (рис. 4), что способствует адсорбции кислорода. Это согласуется с результатами [33], где показано, что при отжиге вакансий в ZrO_2 на воздухе или при охлаждении прокаленных образцов происходит их окисление и заполнение кислородных вакансий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы МС тетрагональных твердых растворов $Zr_{0,886}Y_{0,057}Fe_{0,057}O_{2-\delta}$, полученных прокаливанием осадков СОГ и ПОГ. Идентифицированы неэквивалентные положения ионов Fe^{3+} : два (с октаэдрической координацией) для СОГ и три (с октаэдрической, пятерной и тетраэдрической) координацией для ПОГ. Показано, что частичное замещение ионов Y^{3+} на Fe^{3+} способствует стабильности тетрагональных ТР.

Методом рентгеновского полнопрофильного анализа Ритвельда уточнено содержание кислорода. Показано, что количество вакансий кислорода зависит от условий синтеза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дедов Н.В., Конасов В.А., Матюха В.А., Соловьев А.И. Керамика на основе плазмохимического диоксида циркония и ее свойства. Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры; получение, свойства, применение // Матер. межрегион. конф. с междунар. участием. Красноярск, 1996. С. 126–127.
- Гогоци Г.А., Галенко В.И., Озерский Б.И. Трещиностойкость и другие характеристики керамики из частично стабилизированного диоксида циркония с добавкой оксида железа // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 2. С. 2–8.
- Караваяев Ю.И., Бурмакин Е.И. Влияние добавок оксида железа на электропроводность твердых электролитов на основе тетрагонального диоксида циркония в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 1. С. 66–70.
- Matsui N., Takigawa H. Impedance on YSZ with Iron Oxide as Additive // Solid State Ionics. 1990. V. 40. № 41. P. 926–928.
- Караваяев Ю.И., Мартеньянова З.С., Зырянов В.Г. Влияние оксида железа на структуру твердых растворов системы $ZrO_2-Y_2O_3-Fe_2O_3$ // Неорган. материалы. 1995. Т. 31. № 7. С. 937–941.
- Неуймин А.Д., Котляр А.Г., Пальгуев С.Ф. и др. Исследование структуры и электропроводности и ее характера в системе $ZrO_2 + Y_2O_3$ с добавками железа, марганца, кобальта, никеля // Тр. Ин-та электрохимии УФАН СССР. 1969. № 12. С. 92–95.
- Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью. М.: Наука, 1987. 156 с.
- Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с.
- Escribe C., Van der Voort E. Energy Calculations of Generated by Dissolution of Cd and Fe in Monoclinic Zirconia // Phys. Status Solidi A. 1976. V. 36. № 1. P. 375–378.
- Караваяев Ю.Н., Неуймин А.Д., Пальгуев С.Ф. Влияние оксидов железа, хрома, титана и РЗЭ на образование твердых растворов с кубической структурой в системе $ZrO_2-Sc_2O_3$ // Неорган. материалы. 1985. Т. 21. № 7. С. 1172–1175.
- Тетерин Г.А., Менчук Е.М., Егоров Ф.К. и др. Кинетика взаимодействия оксидов в смесях $TiO_2-Fe_2O_3$ и $ZrO_2-Fe_2O_3$ // Укр. хим. журн. 1986. Т. 52. № 7. С. 696–700.
- Berry F.J., Loretto M.H., Smith M.R. Iron-Zirconium Oxides: An Investigation of Structural Transformation by X-Ray Diffraction, Electron Diffraction and Iron-57 Mossbauer Spectroscopy // J. Solid State Chem. 1989. V. 83. № 1. P. 91–99.
- Котляр А.Г., Неуймин А.Г., Пальгуев С.Ф. и др. Электрохимия расплавленных солей и твердых электролитов // Тр. Ин-та электрохимии УФАН СССР. 1970. № 16. 128 с.
- Чусовитина Т.В., Торопов Ю.С., Рутман Д.С., Плинер С.Ю. Взаимодействие дефектов в твердых растворах $0,90ZrO_2 \cdot 0,10M_2O_3$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 6. С. 969–973.
- Hashimoto Shinya, Iwasaki Hiroshi, Ogawa Shiro et al. A New Type of Ordered Arrangement of Interstitial Oxygen Atoms in the Solid Solution of the Zr–O System // J. Phys. Soc. Jpn. 1972. V. 32. № 4. P. 1146.
- Стрекаловский В.Н., Макурин Ю.Н., Касимов Г.Г., Вовкотруб Э.Г. Исследование дегидратации и дефектообразования при получении оксидов со структурой флюорита // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. № 3. С. 2067–2070.
- Воронько Ю.К., Зуфаров М.А., Соболев А.А., Цымбал Л.И. Селективная спектроскопия и локальное окружение Eu^{3+} в моноклинных твердых растворах систем $ZrO_2-Ln_2O_3$ и $HfO_2-Ln_2O_3$ // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 10. С. 1213–1219.
- Зюзин Д.А., Мороз Э.М., Иванова А.С., Зайковский В.И. Структурные особенности рентгеноаморфных железоциркониевых образцов // Неорган. материалы. 2000. Т. 36. № 4. С. 447–451.
- Белоус А.Г., Пащикова Е.В., Макаренко А.Н. и др. Фазовые превращения при термообработке гидроксидов $ZrO(OH)_2$, $FeOOH$ и $Y(OH)_3$ // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 3. С. 314–319.

20. Wang J., Stevens R. Preferred ZrO_2 (t)– ZrO_2 (m) Transformation on the Aged Surface of TZP Ceramics // J. Mater. Sci. Lett. 1989. V. 8. № 10. P. 1195–1198.
21. 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.
22. Книпович Ю.Н., Марачевский Ю.В. Анализ минерального сырья. Изд. второе. Ленинград: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит-ры, 1956. 1055 с.
23. Реактивы. Комплексонометрический метод определения содержания основного вещества. ГОСТ 10398-76.
24. Kistner O.C., Sunyar A.W. Evidence for Quadrupole Interaction of $\text{Fe}^{57\text{m}}$ and Influence of Chemical Binding on Nuclear Gamma-Ray Energy // Phys. Rev. Letters. 1960. V. 4. № 8. P. 412–415.
25. Shirane G., Cox D.E., Ruby S.L. Mossbauer Study of Isomer Shift, Quadrupole Interaction and Hyperfine Field in Several Oxides Containing Fe^{57} // Phys. Rev. 1962. V. 125. № 4. P. 1158–1165.
26. Тихонов Ф.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979. 285 с.
27. Вест А. Химия твердого тела. М.: Мир, 1988. С. 440–441.
28. Бенкрофт Г., Меддок А., Барнс Р. Применение эффекта Мессбауэра к минералогии силикатов: I. Силикаты железа с известной структурой // Физика минералов. М.: Мир, 1971. С. 179–204.
29. Бенкрофт Г., Барнс Р., Стоун А. Применение эффекта Мессбауэра к минералогии силикатов: II. Силикаты железа с неизвестной и сложной кристаллической структурой // Физика минералов. М.: Мир, 1971. С. 205–216.
30. Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides // Acta Crystallogr., Sect. B. 1969. V. 25. P. 925–946.
31. Ольховик Г.А., Наумов И.И., Великохатный О.И., Апаров Н.Н. Электронная структура и оптические свойства стабилизированного иттрием ZrO_2 // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 5. С. 636–640.
32. Шнак А.П., Куницкий Ю.А., Самойленко З.А. Самоорганизация структуры в материалах различной природы. Киев: Академкнига, 2002. 167 с.
33. Полежаев Ю.М., Микиевич М.В., Пилипенко Г.И., Лахов В.М. Образование и обжиг анионных дефектов при термическом разложении гидроокиси циркония в вакууме // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12. № 6. С. 1052–1056.