

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 комірках 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 відпалом 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 аналізів на дифрактометрі ДРОН-3М (CuK_α -випромінювання, зйомка проводилась у дискретному режимі з кроком 0.02° з часом зйомки у кожній точці 10 с). В якості зовнішніх стандартів використовували SiO_2 (стандарт 2 θ) 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

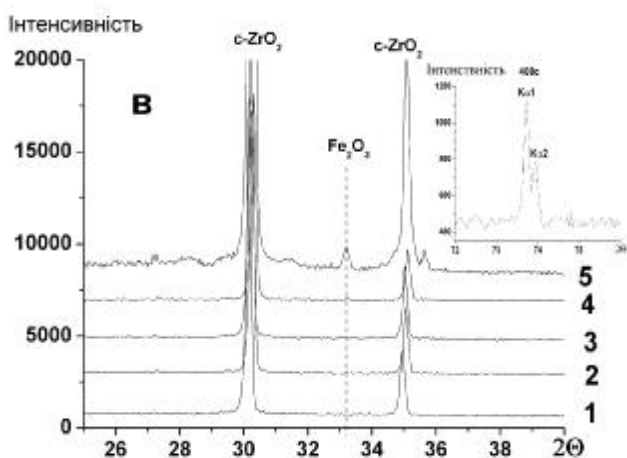
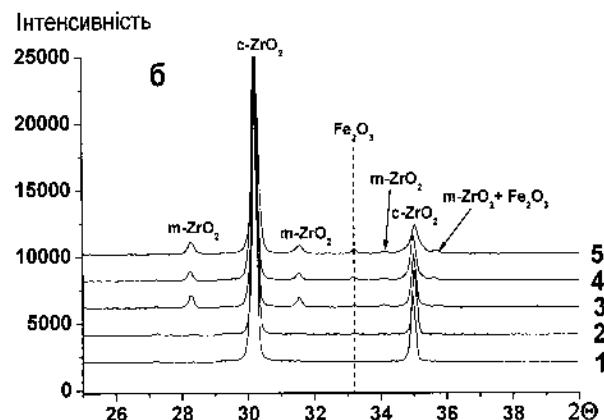
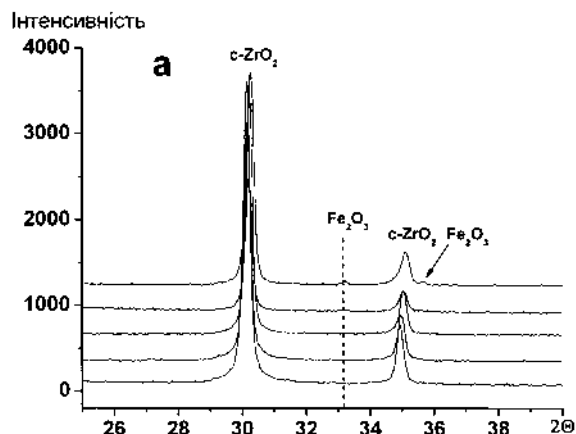


Рис. 1. Дифрактограми зразків $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$, відпалених при різних температурах: а — 1223; б — 1473; в — 1623 К; $x = 0.01$ (1); 0.02 (2); 0.03 (3); 0.04 (4); 0.05 (5).

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 $x = 0\text{—}0.02$. Зі збільшенням x (≥ 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 $x=0.03\text{—}0.05$ представлена на рис. 2. У процесі термообробки цих зразків відбувався процес дестабілізації ZrO_2 (збільшувалась кількість $m\text{-ZrO}_2$) в області температур $\sim 1373\text{—}1473$ К та стабілізації при температурах вище 1473 К.

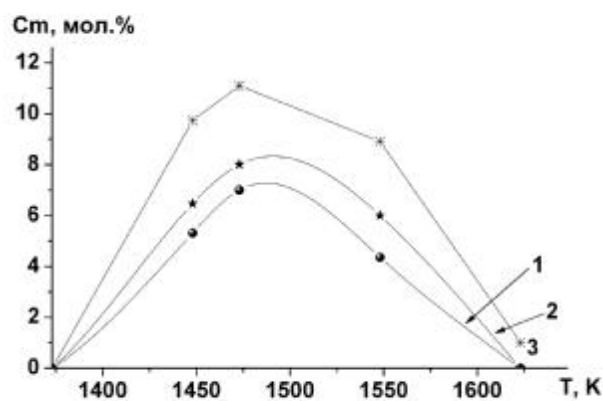


Рис. 2. Температурна залежність вмісту моноклінної модифікації ZrO_2 у зразках $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ від кількості Fe_2O_3 ; $x = 0.03$ (1); 0.04 (2); 0.05 (3).

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 γ -квантів ^{57}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. Ізомерні 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 $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ ($x=0.01\text{—}0.05$), 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 піка в інтервалі $2\theta = 73.5\text{—}74$ (див.

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).

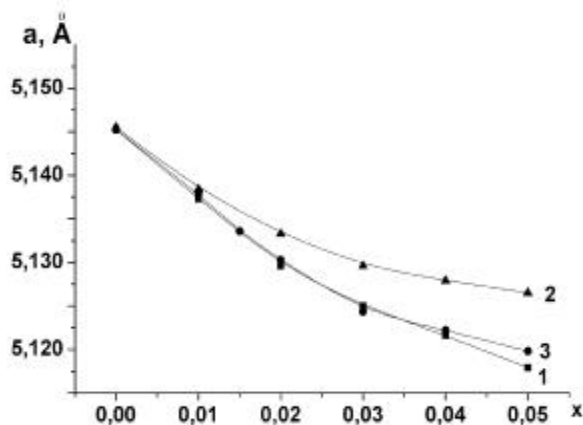


Рис. 3. Концентраційна залежність параметрів кристалічної ґратки зразків $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ від температури відпалу: 1 — 1223; 2 — 1473; 3 — 1623 К.

Це вказує на утворення ТР заміщення ($rY_{\text{к.ч.6}}^{3+}=0.892$, $rFe_{\text{к.ч.6}}^{3+}=0.645$) у катіонній підґратці. За результатами РФА розчинність Fe_2O_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 Fe_2O_3 у 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-

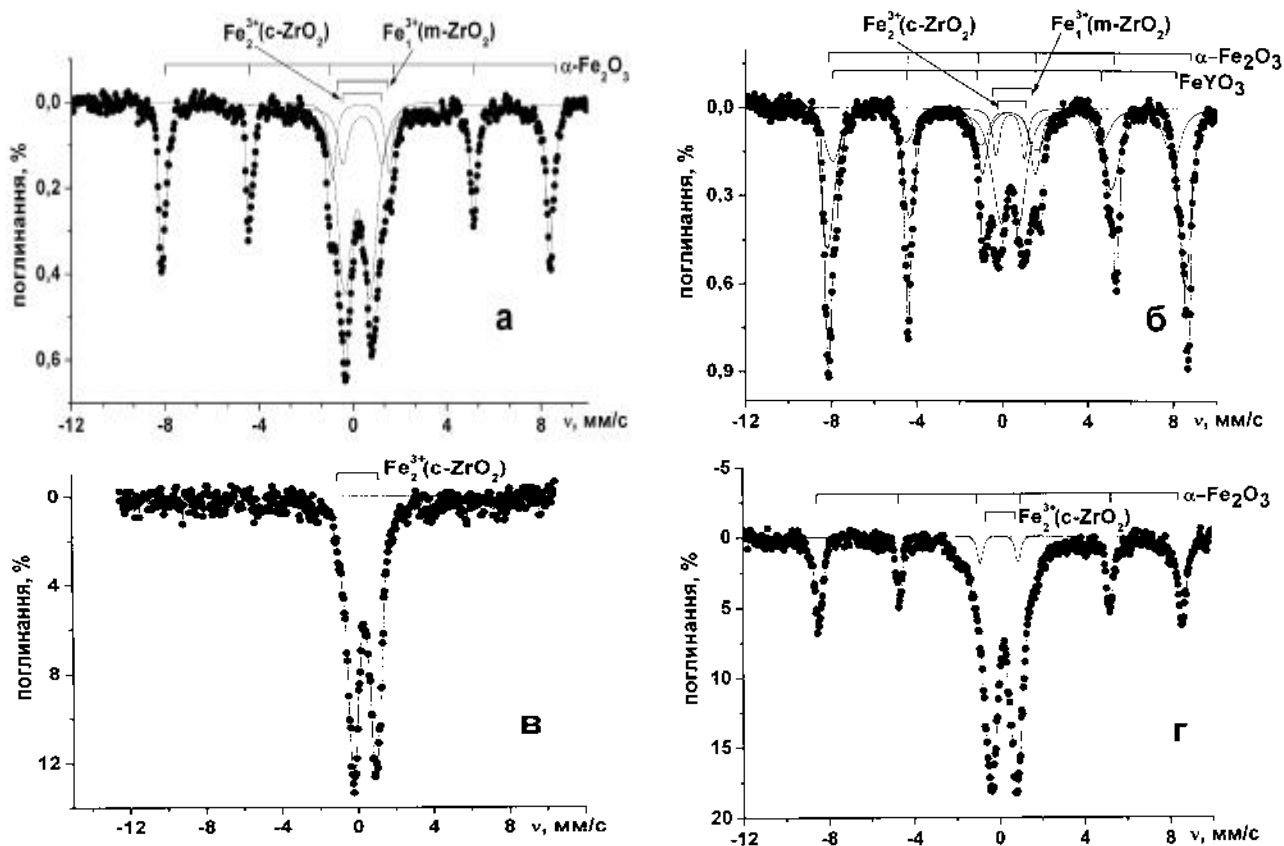


Рис. 4. МС зразків I, II, I', II' (а–г відповідно), що отримані на магнітному діапазоні вимірювань.

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.	K.P.	Г	S, %
				мм/с			
I	1473	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	510	0.64	0.21	0.27	39.2
		Fe^{3+} ($m\text{-ZrO}_2$)	0	0.70	1.77	0.55	10.2
		Fe^{3+} ($c\text{-ZrO}_2$)	0	0.63	1.10	0.63	50.6
I'	1623	Fe^{3+} ($c\text{-ZrO}_2$)	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_3	493	0.53	0.04	0.45	27.6
		Fe_1^{3+} ($m\text{-ZrO}_2$)	0	0.66	1.58	0.38	5.6
		Fe_2^{3+} ($c\text{-ZrO}_2$)	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
		Fe^{3+} ($c\text{-ZrO}_2$)	0	0.63	1.18	0.67	71.0

П р и м і т к и. $H_{\text{эф}}$ — 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 — ± 0.04 мм/с, $H_{\text{эф}}$ — ± 5 кЕ, S — ≤ 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 Fe^{3+} у структурах гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) та ортофериту (YFeO_3) 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 Fe_1^{3+} та Fe_2^{3+} відносяться до модифікацій ZrO_2 . Так, за даними РФА (див. рис. 1), зразок, що містить 3 % мол. Fe_2O_3 ($x=0.03$), характеризується присутністю двох модифікацій ZrO_2 ($c\text{-ZrO}_2$ та $m\text{-ZrO}_2$) після відпалу при температурі 1473 К та 100 % $c\text{-ZrO}_2$ — після відпалу при температурі 1623 К. За результатами МС, вказаним модифікаціям ZrO_2 відповідають дублети Fe_2^{3+} та Fe_1^{3+} (таблиця, зразки II та II'). Аналогічне віднесення дублетів, очевидно, буде справедливим і для зразків, що містять 2 % мол. Fe_2O_3 ($x=0.02$) як наслідок близькості параметрів відповідних дублетів МС зразків I–II та I'–II' (таблиця). Відсутність на дифрактограмах зразка I ($x=0.02$) рефлексів фази $m\text{-ZrO}_2$

(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_3 , очевидно, пояснюється її малою кількістю (рис. 1, б).

Встановлено, що йони Fe^{3+} розчиняються як в $c\text{-ZrO}_2$, так і в $m\text{-ZrO}_2$. З огляду на кількісний вміст поліморфних модифікацій ZrO_2 (рис. 1) і вміст у них йонів Fe^{3+} (S у таблиці) легко розрахувати ізоморфну ємність цих модифікацій. Остання при температурі відпалу 1473 К у $m\text{-ZrO}_2$ приблизно у 2 рази більша, ніж у $c\text{-ZrO}_2$. Це підтверджують результати роботи [8], у якій при дослідженні бінарної системи $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на дифрактограмах відпалених ($T=1773$ К) зразків, що містять Fe_2O_3 до 10 % мол., показана присутність тільки ліній $m\text{-ZrO}_2$, а

при кількості Fe_2O_3 більше 10 % мол., крім рефлексів $m\text{-ZrO}_2$, 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_2O_3 обмежено розчиняється в кристалічній ґратці ZrO_2 , але стабілізатором його високотемпературних модифікацій не являється. Однак у потрібній системі $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ присутність Fe_2O_3 сприяє стабілізації ZrO_2 , істотно збільшуючи ефективність Y_2O_3 як стабілізатора високотемпературного ZrO_2 . Це добре видно при порівнянні поліморфних перетворень у процесі термообробки прекурсорів однієї природи (гідроксидів) у бінарній $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [14] і потрібній $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [6] системах. Так, у бінарній системі, що містить 2 % мол. Y_2O_3 , стабілізація високотемпературних модифікацій не спостерігається [14], а в потрібній системі, що містить 2 % мол. Y_2O_3 та 2 % мол. Fe_2O_3 , має місце часткова стабілізація ZrO_2 з вмістом $m\text{-ZrO}_2$ не більше 4—5 % мол. [6]. Причому, як це видно з таблиці і результатів [6], Fe_2O_3 сприяє стабілізації $c\text{-ZrO}_2$.

Той факт, що Fe_2O_3 є стабілізатором ZrO_2 тільки в присутності Y_2O_3 наводить на думку про стеричний фактор (фактор толерантності), при якому забезпечується стабілізація високотемпературних модифікацій, або про утворення стабі-

лізуєної сполуки Y-Fe-O. Автори [15, 16] вважають, що вирішальна роль у 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 (Y^{3+} , Ca^{2+} , Ce^{2+}), що приводить до збільшення періоду кристалічної ґратки. Однак це не узгоджується з нашими результатами. Зі збільшенням ступеня заміщення йонів Y^{3+} на Fe^{3+} параметр кристалічної ґратки ZrO_2 зменшується (див. рис. 3) при збереженні фази $c\text{-ZrO}_2$ (рис. 1). Нами проведений аналіз впливу стеричного фактору на поліморфний стан при кімнатній температурі ТР на основі $\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ ($\bar{r}$ для розрахунків згідно з [17]). Так, $m\text{-ZrO}_2$ реалізується при середньому йонному радіусі катіонів $\bar{r} = 0.84\text{—}0.85$; $t\text{-ZrO}_2$ — при $\bar{r} = 0.857\text{—}0.86$; $c\text{-ZrO}_2$ — при $\bar{r} \leq 0.87$. Для досліджуваної системи $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ зі структурою $c\text{-ZrO}_2$ $\bar{r}$ змінюється в межах $0.837\text{—}0.86$, що відповідає $\bar{r}$, характерному для $m\text{-ZrO}_2$ та $t\text{-ZrO}_2$, але не $c\text{-ZrO}_2$. Крім безперечного впливу розмірного фактору на стабілізацію високотемпературного ZrO_2 , очевидним є також вплив інших факторів. Ми вважаємо, що стабілізація $c\text{-ZrO}_2$ у системі $\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ може бути обумовлена утворенням хімічної сполуки, ізоморфної до $c\text{-ZrO}_2$. Відповідно до досліджень [18, 19], у бінарній системі $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ при термообробці ксерогелів (гідроксидів і алкоголятів) встановлено утворення двох сполук — ортофериту YFeO_3 зі структурою деформованого перовскиту та ферогранату $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Ідентифікація фази ортофериту YFeO_3 на МС зразків $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ відпалених при температурі 1473 К, та її відсутність на МС цих же зразків, відпалених при температурі 1623 К, вказує на розчинність YFeO_3 у $c\text{-ZrO}_2$ (рис. 4, таблиця). Відомо, що YFeO_3 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_3 може переходити в кубічний, причому ромбоєдрична фаза є проміжною між ромбічною та кубічною. Відомо [21], що гранецентрована кубічна ґратка (типу CaF_2) має примітивний паралелепіпед повторюваності у формі гост-

рого ромбоєдра з кутом 60° . З огляду на вище викладене та близькі розміри об'ємів елементарної комірки $c\text{-ZrO}_2$ (див. рис. 3) та H-YFeO_3 можна з упевненістю сказати про їх ізоморфізм.

З аналізу результатів (рис. 1,2) випливає, що гексагональний YFeO_3 може утворювати тверді розчини з ZrO_2 уже при порівняно низьких температурах (при температурах утворення H-YFeO_3), що сприяє утворенню широкої області $c\text{-ZrO}_2$ (рис. 1) [6]. Дестабілізація $c\text{-ZrO}_2$ у зразках, що містять $\geq 3\%$ мол. Fe_2O_3 (рис. 2) в інтервалі температур 1373—1473 К, імовірно, обумовлена сегрегацією незв'язаних йонів Y^{3+} та Fe^{3+} на границі зерен [21], а стабілізація при температурах вище 1473 К — з розчиненням YFeO_3 у кристалічній ґратці $c\text{-ZrO}_2$, що утворюється на границі зерен. Це узгоджується зі зміною параметра кристалічної ґратки $c\text{-ZrO}_2$ 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_2O_3 до границі зерна та фазового переходу типу $c\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$.

У роботі [22] було показано, що при зберіганні зразків стабілізованого ітрієм діоксиду цирконію відбувається деградація структури, що обумовлена переходом $c\text{-ZrO}_2$ та $t\text{-ZrO}_2$ у $m\text{-ZrO}_2$. Рентгенографічні дослідження зразків $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ 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^{3+} на Fe^{3+} сприяє стабільності структури високотемпературно-

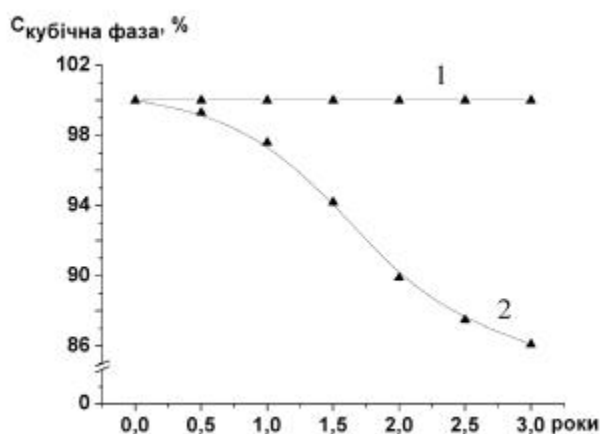


Рис. 5. Залежність концентрації кубічної фази для зразків $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.02}$ (1) та $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ (2) від часу.

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 isomorphic to $c-ZrO_2$.

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

Надійшла 06.10.2008

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., Мартеньянова З.С., Зырянов В.Г. // Неорган. материалы. -1995. -**31**, № 7. -С. 937—941.
8. Неймин 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. Бокий 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.