

УДК 546. 881. 883. 181.1.

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ Ta–V–P ПРИ 1 070 К

Я. Ломницька, Н. Джигирей

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: yalomnyska@yahoo.com*

Рентгенівськими методами аналізу досліджено взаємодію компонентів у системі Ta–V–P, побудовано ізотермічний переріз при 1 070 К діаграми стану системи в області до 0,50 мол. частки P. З'ясовано, що твердий розчин заміщення на основі V₂P (структурний тип Co₂Si) досягає граничного складу V_{0,8}Ta_{1,2}P (структурний тип TiNiSi, $a = 6,200(5)$ – $6,374(3)$, $b = 3,302(3)$ – $3,396(2)$, $c = 7,548(4)$ – $7,677(3)$ Å). Між ізоструктурними фосфідами складу M₃P (структурний тип Tl₃P) утворюється неперервний ряд твердих розчинів заміщення (Ta, V)₃P.

Ключові слова: фосфіди, тверді розчини заміщення, діаграма фазових рівноваг.

Взаємодію Танталу з Ванадієм і Фосфором раніше систематично не досліджували. Повністю вивчена споріднена система Nb–V–P, у якій існує неперервний ряд твердих розчинів заміщення (Nb, V)₃P зі структурою типу Tl₃P та твердий розчин заміщення на основі V₂P (структура типу Co₂Si) до граничного складу NbVP зі структурою типу TiNiSi, яка є надструктурою до типу Co₂Si [1]. Наша мета – дослідження взаємодії компонентів у системі Ta–V–P.

Методика експерименту. Для дослідження взаємодії компонентів у системі Ta–V–P готували зразки масою 1,0 г з порошоків металів та червоного фосфору високої чистоти (не менше 0,997 мас. частки основного компонента). Перемішані порошки пресували в брикети. Зразки із вмістом Фосфору до 0,33 мол. частки спочатку спікали в запаяних під вакуумом кварцових ампулах при 1 070 К (150 год), потім, для більшої однорідності, перетирали, пресували в брикети і повторно спікали у вакуумованих кварцових ампулах при 1 070 К. Після цього спечені зразки переплавляли в електродуговій печі з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону (гетером був губчастий титан). Зразки з вищим вмістом фосфору, аналогічно до описаного вище, двічі спікали у вакуумованих кварцових ампулах при 1 070 К. Усі зразки, незалежно від способу синтезу, відпалювали в запаяних під вакуумом кварцових ампулах за 1 070 К протягом 800 год, а після відпалювання гартували в нерозбитій ампулі в холодній воді. Для дослідження використовували ті зразки, маса яких відрізнялася від маси наважки не більше ніж на 0,02 мас. частки. Дослідження проводили методом рентгенофазового аналізу за дифрактограмами, отриманими на дифрактометрі ДРОН-3 (CuK_α-випромінювання, режим сканування кута 2θ з кроком 0,05° та часом експозиції у точці 10 с). Уточнення структур методом порошку та визначення періодів ґраток фаз проводили за комплексами програм WinCSD [2] та Full Prof Suite [3].

Взаємодію компонентів у системі Ta–V–P вивчали в області 0–0,50 мол. частки P. Для дослідження синтезовано 40 зразків різними методами залежно від вмісту фосфору.

У подвійних системах за температури 1 070 K ми підтвердили відомі раніше сполуки. У системі Ta–V існує лише одна сполука TaV₂ (MgCu₂) з незначною областю гомогенності [4, 5], розчинність ванадію в танталі досягає 0,46 мол. частки, а танталу у ванадії – 0,09 мол. частки [5]. У системі V–P ми одержали всі бінарні сполуки, які існують при 1 070 K: V₃P (Ti₃P), V₂P (Co₂Si), V₁₂P₇ (Cr₁₂P₇), V₄P₃ (Nb₄As₃), VP (NiAs) [4]. У системі Ta–P підтверджено сполуки α-Ta₃P (Ti₃P), а не Ta₃P (β-V₃S) [6, 7], Ta₂P (Ti₂S) [8], Ta₅P₃ (Nb₅As₃) [9], TaP (NbAs) [4], а сполука TaP₂ (OsGe₂) [10] за заданих умов синтезу не утворюється.

У потрійній системі Ta–V–P в результаті фазового аналізу зразків виявили існування фази TaVP. Ми уточнили структуру однофазового зразка складу Ta₃₁V₃₅P₃₄ (за наважкою) (табл. 1). З табл. 2 бачимо, що в одному з положень металу є статистична суміш (Ta,V).

Дифрактограма зразка складу Ta_{0,86(1)}V_{1,14(1)}P показана на рис. 1, а.

Таблиця 1

Деталі експерименту та результати уточнення структури фази Ta_{0,86(1)}V_{1,14(1)}P

| | |
|--|---|
| Склад | Ta _{0,86(1)} V _{1,14(1)} P |
| Просторова група | <i>Rnma</i> |
| Структурний тип | TiNiSi |
| Періоди ґратки, Å | <i>a</i> = 6,335(3), <i>b</i> = 3,376(1), <i>c</i> = 7,619(3) |
| <i>V</i> , Å | 162,9 (1) |
| Корекція на абсорбцію | 1,90 |
| Розрахована густина, г/см ³ | 13,678 |
| Дифрактометр порошковий | ДРОН-3 |
| Випромінювання, Å | 1,54178 (CuKα) |
| Спосіб уточнення | Повнопрофільний |
| Межі 2θ, крок | 3,00° - 100,19°, 0,01° |
| <i>R</i> _p , <i>R</i> _{wp} , <i>R</i> _F , <i>R</i> _{Bragg} | 0,0669, 0,103, 0,0675, 0,112 |

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі фази Ta_{0,86(1)}V_{1,14(1)}P (*B*_{ізо}, Å²)

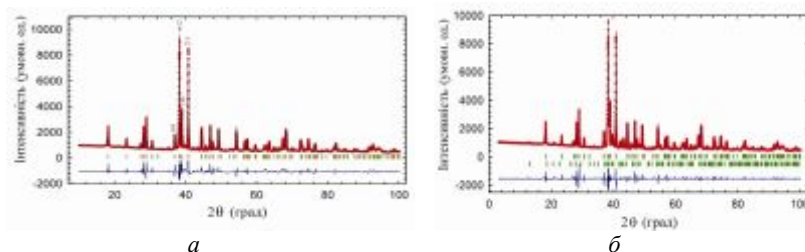
| Атоми | ПСТ | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | <i>B</i> _{ізо} |
|---------------------------|------------|-----------|----------|-----------|-------------------------|
| M (0,86(1)Ta+0,14(1)V) | 4 <i>c</i> | 0,9626(6) | 1/4 | 0,6687(3) | 0,9(2) |
| V | 4 <i>c</i> | 0,8575(6) | 1/4 | 0,0589(4) | 1,1(2) |
| P | 4 <i>c</i> | 0,2502(1) | 1/4 | 0,1474(1) | 0,6(1) |

Також ми уточнили структуру фази (V,Ta)₂P за дифрактограмою двофазового зразка, що містив домішки (V,Ta)₃P (табл. 3). Дифрактограма зразка показана на рис. 1, б.

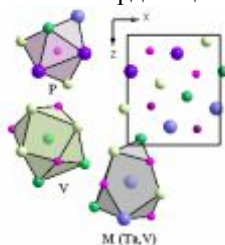
Таблиця 3

Деталі експерименту та результати уточнення структури фази $Ta_{0,64(1)}V_{1,36(1)}P$

| | |
|---|--|
| Перша фаза $(V,Ta)_2P$; вміст 0,84(2) | |
| Склад | $Ta_{0,64(1)}V_{1,36(1)}P$ |
| Структурний тип | TiNiSi |
| Просторова група | $Pnma$ |
| Періоди ґратки, Å | $a = 6,326(1), b = 3,3742(5) c = 7,616(1)$ |
| $V, \text{Å}^3$ | 162,56(5) |
| Розрахована густина (г/см^3) | 10,46 |
| Дифрактометр порошковий | ДРОН-3 |
| Випромінювання, Å | 1,54178 (CuK α) |
| Спосіб уточнення | Повнопрофільний |
| Межі 2θ , крок | $3,00^\circ - 100,00^\circ, 0,01^\circ$ |
| $R_{\text{Bragg}}; R_F; R_p; R_{wp}$ | 0,0870; 0,0561, 0,0586; 0,0886 |
| Друга фаза V_3P ; вміст 0,16(2) | |
| Структурний тип | Ti_3P |
| Просторова група | $P4_2/n$ |
| Періоди ґратки, Å | $a = 9,557(3), c = 4,835(2)$ |
| $V, \text{Å}^3$ | 441,6(3) |
| $R_B; R_F$ | 0,195; 0,134 |

Рис. 1. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми: *a* – фази $Ta_{0,86(1)}V_{1,14(1)}P$; *б* – зразка, що містить $Ta_{0,64(1)}V_{1,36(1)}P$ (1) та $(V,Ta)_3P$ (2).

Як і в попередньому випадку, статистичне заповнення атомами V і Ta є в тій же позиції M1 $(0,64(1)Ta+0,36(1)V)$ з найбільшим координаційним поліедром металу (рис. 2).

Рис. 2. Проекція кристалічної структури фази $Ta_{0,64(1)}V_{1,36(1)}P$ на площину xz та координаційні поліедри атомів.

Ми уточнили область існування твердого розчину заміщення на основі V_2P , у якому відбувається перехід від структури типу Co_2Si для складу V_2P до надструктури типу $TiNiSi$ для складу $TaVP$ і граничного складу твердого розчину. За графіком зміни періодів ґраток (рис. 3, а) бачимо, що граничний склад цього твердого розчину $Ta_{1,2}V_{0,8}P$.

На розрізі 0,25 мол. частки P виявлено неперервний ряд твердих розчинів заміщення між ізоструктурними фосфідами Ta_3P та V_3P (див. рис. 3, б).

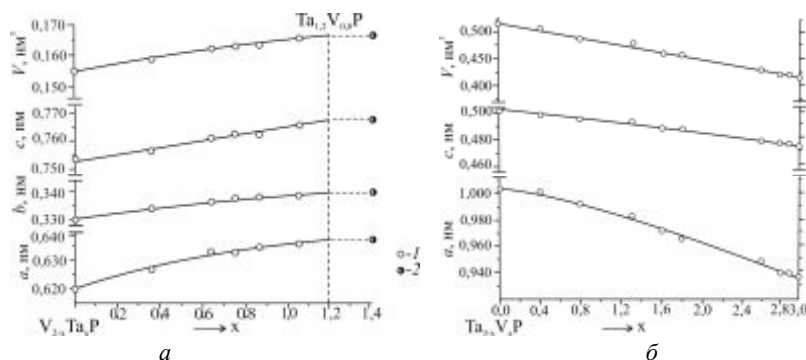


Рис. 3. Зміна періодів ґраток зразків в області твердих розчинів заміщення: а – $V_{2-x}Ta_xP$; б – $Ta_{3-x}V_xP$; 1, 2 – одно-, двофазові зразки, відповідно.

Для одного зі зразків складу $Ta_{10}V_{65}P_{25}$ (за наважкою) з області твердого розчину заміщення $(Ta,V)_3P$ ми уточнили кристалічну структуру методом порошку (рис. 4), щоб з'ясувати, у якому з положень атомів металу відбувається заміщення Ta на V. Результати уточнення кристалічної структури наведені в табл. 4, а координати атомів – у табл. 5.

Таблиця 4

Деталі експерименту та результати уточнення структури фази $V_{2,93(2)}Ta_{0,07(2)}P$

| | |
|--|--------------------------------|
| Склад | $V_{2,93(2)}Ta_{0,07(2)}P$ |
| Просторова група | $P4_2/n$ |
| Структурний тип | Ti_3P |
| Параметри комірки, Å | $a = 9,4005(6), c = 4,7641(4)$ |
| $V, \text{Å}^3$ | 421,00(6) |
| Розрахована густина, г/см ³ | 8,580 |
| Дифрактометр порошковий | ДРОН-3 |
| Випромінювання, Å | 1,54178 (CuKα) |
| Спосіб уточнення | Повнопрофільний |
| Межі 2θ, крок | 3,00° - 100,00°, 0,01° |
| $R_{Bragg}; R_F$ | 0,105; 0,098 |
| $R_p; R_{wp}$ | 0,0564; 0,0646 |

Таблиця 5

Координати й ізотропні параметри зміщення атомів у структурі фази $V_{2,93(2)}Ta_{0,07(2)}P$ ($B_{iso} \text{Å}^2$)

| Атоми | ПСТ | x | y | z | B_{iso} |
|----------------------------|-----|-----------|----------|----------|-----------|
| V1 | 8g | 0,156(2) | 0,650(2) | 0,720(4) | 1,1(2) |
| M2 (0,93(2)V+0,07(2)Ta) | 8g | 0,100(1) | 0,252(2) | 0,507(4) | 1,1(4) |
| V3 | 8g | 0,0625(2) | 0,536(1) | 0,249(6) | 1,0(3) |
| P | 8g | 0,053(2) | 0,260(4) | 0,025(6) | 0,7(3) |

Статистичне заповнення атомами V і Ta в структурі фази $V_{2,93(2)}Ta_{0,07(2)}P$ є в положенні M2 (див. табл. 5). Дифрактограма фази $V_{2,93(2)}Ta_{0,07(2)}P$ показана на рис. 4. Міжатомні віддалі дещо скорочені між атомами металів та фосфору, що може свідчити про наявність ковалентної складової зв'язку між ними: $\delta_{V_3-P}=0,2147(8)$, $\delta_{M_2-P}=0,2284(7)$ нм.

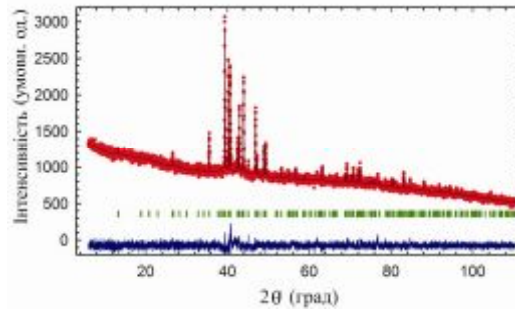


Рис. 4. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми фази $V_{2,93(2)}Ta_{0,07(2)}P$

За розмірами періодів ґраток бінарних фосфідів у три- і двофазових зразках системи можна вважати, що незначна розчинність існує також на основі фосфіда Ta_2P , а на основі сполук Ta_5P_3 , TaP , $V_{12}P_7$, V_4P_3 , VP її не виявлено. Тернарні сполуки в системі Ta–V–P не реалізуються. Кристалографічні характеристики всіх фаз у системі Ta–V–P наведені в табл. 6. За результатом дослідження зразків системи Ta–V–P при 1 070 К в області до 0,50 мол. частки P побудовано діаграму фазових рівноваг, показану на рис. 5.

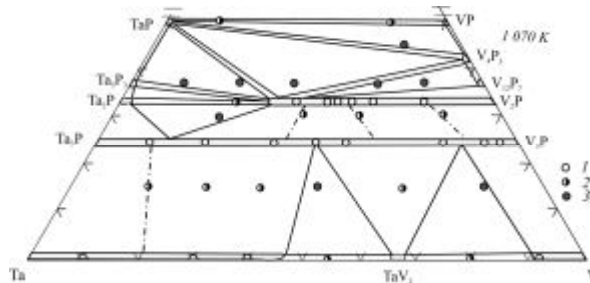


Рис. 5. Ізотермічний переріз при 1 070 К діаграми стану системи Ta–V–P в області 0–0,50 мол. частки P; 1, 2, 3 – одно-, дво-, трифазові зразки, відповідно.

У системі Ta–V–P, як і в більшості систем двох перехідних металів з фосфором [12], існує фаза TaVP зі структурою типу TiNiSi, однак вона не є індивідуальною сполукою, а лише складом твердого розчину заміщення $V_{2,0-0,8}Ta_{0-1,2}P$. Між ізоструктурними фосфідами (структура типу Ti_3P) утворюється неперервний ряд твердих розчинів заміщення $V_{3,0-0}Ta_{0-3,0}P$. В області до 0,50 мол. частки P у системі тернарних сполук не виявлено. Утворення в системі Ta–V–P лише твердих розчинів, у яких заміщуються атоми d-елемента, зумовлене розмірним чинником, оскільки розміри атомів Ta та V, а також їхні електронегативності відрізняються незначно ($r_{Ta}=1,467$, $r_V=1,346$ Å, $\chi_V=1,35$, $\chi_{Ta}=1,4$, $\chi_P=2,1$ [11, 13]). За характером фазових рівноваг система Ta–V–P практично ідентична з системою Nb–V–P [1], а також

подібна до системи Nb–Ti–P [14], у якій існують неперервні ряди твердих розчинів заміщення: (Nb,Ti)₃P (структурний тип Ti₃P), (Nb,Ti)₇P₄ (структурний тип Nb₇P₄) та нема тернарних сполук. Така особливість зумовлена подібністю хімічної природи танталу та ніобію і невеликою різницею розмірів їхніх атомів ($r_{\text{Nb}}=1,468 \text{ \AA}$).

Таблиця 6

Кристалграфічні характеристики фаз у системі Ta–V–P

| Фаза | СТ | ПГ | Періоди ґраток, Å | | | Літ. |
|---|---------------------------------|---------------------------|--|------------------------------------|---------------------------------|--------------|
| | | | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | |
| Ta Ta _{1,00-0,53} V _{0-0,47} | α-Fe | <i>Im-3m</i> | 3,3029 3,301(3)- 3,356(1) | | | 11 * * |
| V V _{1,00-0,91} Ta _{0-0,09} | α-Fe | <i>Im-3m</i> | 3,0297 3,000(1)- 3,021(2) | | | 11 * * |
| Ta _{1,0-1,1} V _{2,0-1,9} | MgCu ₂ | <i>Fd-3m</i> | 7,155- 7,160 7,146(4)- 7,160(7) | | | 4 * * |
| α-Ta ₃ P | Ti ₃ P | <i>P4₂/n</i> | 10,155 | | 5,0128 | 6 |
| Ta ₂ P Ta _{2,0-1,8} V _{0-0,2} P | Ti ₂ S | <i>Pnmm</i> | 11,549 11,545(5)- 11,511(7) | 14,4204 14,432(4)- 14,335(8) | 3,3997 3,406(2)- 3,375(2) | 8 * * |
| Ta ₅ P ₃ | Nb ₅ As ₃ | <i>Pnma</i> | 25,321 25,27(1) | 3,4013 3,409(3) | 11,4614 11,528(4) | 9 * * |
| TaP | NbAs | <i>I4₁md</i> | 3,33 3,319(3) | | 11,39 11,401(1) | 4 * * |
| V ₃ P | Ti ₃ P | <i>P4₂/n</i> | 9,387 | | 4,756 | 4 |
| V ₁₂ P ₇ | Cr ₁₂ P ₇ | <i>P-6</i> | 9,299 9,333(4) | | 3,279 3,224(2) | 4 * * |
| V ₄ P ₃ | Nb ₄ As ₃ | <i>Cmcm</i> | 3,261 3,258(2) | 13,23 13,172(6) | 17,30 17,281(9) | 4 * * |
| VP | NiAs | <i>P6₃/mmc</i> | 3,180 3,167(20) | | 6,224 6,230(4) | 4 * * |
| V _{3,0-0} Ta _{0-3,0} P | Ti ₃ P | <i>P4₂/n</i> | 9,383(4)- 10,163(3) | | 4,752(3)- 5,014(2) | * * |
| V _{2,0-0,8} Ta _{0-1,2} P | TiNiSi | <i>Pnma</i> | 6,200(5)- 6,374(3) | 3,302(3)- 3,396(2) | 7,548(4)- 7,677(3) | * * |

* Результати нашого дослідження.

1. Ломницькая Я. Ф., Захарец Л. И., Кондратьев Г. Д. Взаимодействие ниобия и фосфора с ванадием или хромом // Неорган. материалы. 1988. Т. 24. № 4. С. 610–614.
2. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Crystallogr. 2014. 47 p.

3. *Rodríguez-Carvajal J.* Recent Developments of the Program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
4. *Villars P.* Pearson's Handbook Desk Edition. Crystallographic Data for Intermetallic Phases / Metals Park. OH 44070: 1997. Vol. 1, 2. 2888 p.
5. *Okamoto H.* Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys // American Society for Metals. 2000. 827 p.
6. *Andersson Y., Pramatus S., Rundqvist S.* Crystal structure refinement of α -Ta₃P // Acta Chem. Scand. A32. 1978. P. 811–813.
7. *Phavanantha P., Pontchour Ch., Pramatus S.* et al. The crystal structure of a β -V₃S-type modification of Ta₃P // Acta Chem. Scand. A32. 1978. P. 515–517.
8. *Weirich T. E., Hovmoeller S., Kalpen H.* et al. Electron diffraction versus X-ray diffraction – a comparative study of the Ta₂P structure // Kristallogr. 1998. Vol. 43. N 6. P. 1015–1026.
9. *Thomas J. O., Ersson N. O., Andersson Y.* An X-ray film powder profile refinement of the crystal structure of Ta₅P₃ // J. Appl. Cryst. 1980. Vol. 13. P. 605–607.
10. *Hulliger F.* New representatives of the NbAs₂ and ZrAs₂ structures // Nature. 1964. Vol. 204. P. 775.
11. *Emsley J.* Die Elemente. W. de Gruyter: Berlin, New York, 1994. 247 S.
12. *Lomnitskaya Ya. F., Kuz'ma Yu. B.* New phosphides of IVa and Va group metals with (TiNiSi)-type // J. Alloys Comp. 1998. Vol. 269. P. 133–137.
13. *Пирсон У.* Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М.: Мир, 1977. Т. 1. С. 419.
14. *Ломницька Я. Ф.* Взаємодія Титану і Ніобію з Фосфором // Порошкова металургія. 2001. № 9/10. С. 78–81.

INTERACTION OF THE COMPONENTS IN THE Ta–V–P SYSTEM AT 1 070 K

Ya. Lomnitska, N. Djygyrei

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: yalomnitska@yahoo.com*

Interaction between the components in the Ta–V–P system in the range of 0 - 50 at % P was analyzed, and the phase diagram at 1 070 K was built using X-ray structural and phase analysis. The solid solution of Ta on the base of the binary compound V₂P (Co₂Si-type structure) has the limit composition V_{0,8}Ta_{1,2}P. The crystal structures of the phases Ta_{0,86}V_{1,14}P and Ta_{0,64}V_{1,36}P of the area of the solid solution were refined from X-ray powder diffraction data. In both structures Ta and V atoms statistically occupy the positions 4c which has the largest polyhedra of metal atoms. This leads to the transition to the superstructure type TiNiSi. Lattice parameters for the solid solutions are following $a = 6.200(5)$ – $6.374(3)$, $b = 3.302(3)$ – $3.396(2)$, $c = 7.548(4)$ – $7.677(3)$ Å. Between the isotopic binary phosphides Ta₃P and V₃P (Ti₃P-type structure) the continuous solid solution of substitution (Ta,V)₃P forms. Analysis of the lattice parameters of the binary phosphides

in the two phase and three phase samples revealed minor solubility of V in the binary phosphide Ta_2P , but not for the phosphides Ta_5P_3 , TaP , $V_{12}P_7$, V_4P_3 and VP . No ternary compounds were observed in the Ta–V–P system at 1 070 K. The interaction between the components in the system Ta–V–P is identical to the Nb–V–P system and similar to the Nb–Ti–P system. The last is characterized by the existence of the following solid solutions of substitution: $(Nb,Ti)_3P$ (Ti_3P -type structure), $(Nb,Ti)_7P_4$ (Nb_7P_4 -type structure) while no ternary compounds were found.

Key words: phosphides, solid solution substitution, phase equilibria.

Стаття надійшла до редколегії 29.10.2014

Прийнята до друку 30.12.2014