

УДК 546.711.77.181.1

УТОЧНЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ Мо–Mn–P

Я. Ломницька, О. Боса

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна*

Методами рентгенівського аналізу уточнено взаємодію компонентів у системі Мо–Mn–P в ділянці 0,30–0,67 мол. частки P, побудовано ізотермічний переріз діаграми фазових рівноваг при 1 070 К у ділянці 0–0,67 мол. частки P. Підтверджено існування сполук $(\text{Mo}, \text{Mn})_{12}\text{P}_7$ (Cr_{12}P_7) і $(\text{Mo}, \text{Mn})_2\text{P}$ (Co_2Si). З'ясовано, що сполука $(\text{Mo}, \text{Mn})_2\text{P}$ має область гомогенності в межах складів $\text{Mo}_{1,0-0,4}\text{Mn}_{1,0-1,6}\text{P}$ (просторова група $Pnma$, $a = 0,5940(2)$ – $0,60003(2)$, $b = 0,3565(1)$ – $0,35984(8)$, $c = 0,6750(3)$ – $0,6966(1)$ нм). Сполука $(\text{Mo}, \text{Mn})_{12}\text{P}_7$ гомогенна за складів $\text{Mo}_{10,0-5,0}\text{Mn}_{2,0-7,0}\text{P}_7$ (просторова група $P\bar{6}$, $a = 0,9314(3)$ – $0,9416(2)$, $c = 0,3366(1)$ – $0,3393(1)$ нм). Методом порошку визначено, що розчинність Mn у MoP_2 та MoP не перевищує 0,03 мол. частки. Проаналізовано характер взаємодії компонентів у системі Мо–Mn–P та інших споріднених системах двох перехідних металів з фосфором.

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

Взаємодію компонентів у системі Мо–Mn–P досліджували раніше. У праці [1] виявлено існування протяжних твердих розчинів заміщення на основі фосфідів Mo_3P ($\alpha\text{-V}_3\text{S}^*$) до граничного складу $\text{Mo}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{P}$ та на основі Mn_3P (Ni_3P) до граничного складу $\text{Mn}_{1,8}\text{Mo}_{1,2}\text{P}$. Синтезом за умови високого тиску в розплаві олова одержано сполуку $\text{MoMn}_2\text{P}_{12}$ ($\text{TiMn}_2\text{P}_{12}$) [2]. При 1 070 К у системі існують дві тернарні сполуки: $\text{Mo}_4\text{Mn}_6\text{P}_5$ [3] зі структурою типу Co_2Si та $\text{Mo}_{4,6}\text{Mn}_{7,4}\text{P}_7$ [1] зі структурою типу Cr_{12}P_7 і областю гомогенності. Під час дослідження монокристала останньої сполуки з'ясовано, що її склад $\text{Mo}_{6,5}\text{Mn}_{5,5}\text{P}_7$, а структура належить до типу Cr_{12}P_7 [4]. Ці суперечливі дані були підставою для уточнення взаємодії компонентів у потрійній системі Мо–Mn–P в ділянці з вмістом фосфору від 0,30 до 0,67 мол. частки, що і було нашою метою.

Зразки, за якими проводили дослідження, виготовляли масою 1,0 г з порошків металів та червоного фосфору високої чистоти (не менше 0,997 мас. частки основного компонента). Суміш компонентів пресували в брикети і синтезували порізнному залежно від вмісту фосфору. В області системи з вмістом 0,30–0,37 мол. частки P брикети зразків спікали в запаяних під вакуумом кварцових ампулах при 1 070 К (п'ять–сім діб), а потім переплавляли в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному, охолоджену водою поді в атмосфері очищеного аргону. Для дослідження використовували сплави, маса яких відрізнялася від маси наважки не більше ніж на 0,02 мас. частки. Зразки з вищим вмістом фосфору спікали у вакуумованих кварцових ампулах при 1 070 К (150 год), тоді перетирали, пресували в брикети і повторно спікали при 1 070 К. Усі сплави та спечені зразки відпалювали в запаяних під вакуумом кварцових ампулах при 1 070 К (800 год), а після

* У дужках після складу сполуки зазначено її структурний тип.

відпалювання гартували в холодній воді, не розбиваючи ампул. Дослідження проводили методом рентгенофазового аналізу по дифрактограмах, а уточнення структури – методом порошку (дифрактометр ДРОН-3, $\text{Cu K}\alpha$ -випромінювання, режим сканування кута 2θ з кроком $0,05^\circ$ і часом експозиції у кожній точці 10–20 с, дифрактометр STOE STADI P, $\text{CuK}\alpha_1$ - випромінювання, сканування кута 2θ з кроком $0,01^\circ$ і часом експозиції у кожній точці 20 с). Під час дослідження використовували комплекс програм CSD [5].

У *подвійних фосфідних системах* перевіряли літературні дані щодо існування бінарних сполук при 1 070 К.

У системі Mo–Mn [3, 6] існують тверді розчини заміщення на основі Mo, α -(Mn,Mo) та сполука Mo_4Mn_5 (CrFe). У системі Mo–P при 1 070 К ми підтвердили фосфіди Mo_3P (α -V₃S), Mo_4P_3 (власн.), MoP (WC), MoP_2 (власн.), у системі Mn–P – MnP (власн.), Mn_2P (Fe_2P), Mn_3P (Ni_3P). Кристалографічні характеристики фаз, які утворюються в системі Mo–Mn–P, наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Фаза	СТ	ПГ	Періоди ґратки, нм×10			Літера- тура.
			a	b	c	
Mn_3P		$\bar{1}4$	9,181		4,568	3
$\text{Mn}_{1,8}\text{Mo}_{1,2}\text{P}^*$	Ni_3P	$\bar{1}4$	9,499		4,730	1
Mn_2P		$\bar{1}4$	6,081		3,460	3
$\sim\text{Mn}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{P}^*$	Fe_2P	$\text{P } \bar{6} 2\text{m}$	6,154(1)		3,4142(8)	**
MnP	MnP	Pnma	5,258	3,172	5,918	3
			5,266(2)	3,1736(8)	5,923(2)	**
Mo_3P		$\bar{1}4$	9,794		4,827	3
$\text{Mo}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{P}^*$	α -V ₃ S	$\bar{1}4 2\text{m}$	9,702		4,743	1
			9,590(2)		4,763(3)	**
Mo_4P_3	Mo_4P_3	Pnma	12,428	3,158	20,440	3
			12,38(1)	3,152(1)	20,37(2)	**
MoP		$\bar{1}4$	3,223		3,191	3
	WC	$\text{P } \bar{6} \text{m}2$	3,224(1)		3,1899(2)	**
$\text{Mo}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{P}^*$			3,21969(8)		3,18905(9)	**
MoP_2		$\bar{1}4$	3,145	11,184	4,984	3
$\text{Mo}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{P}_2^*$	MoP_2	$\text{Cmc}2_1$	3,1447(1)	11,1804(4)	4,9823(2)	**
$\text{Mo}_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{P}$		$\bar{1}4$	6,036	3,606	6,793	1
$\text{Mo}_{1,0-0,4}\text{Mn}_{1,0-1,6}\text{P}$	Co_2Si	Pnma	6,0003(1)-	3,5984(8)-	6,966(1)-	**
			5,940(2)	3,565(1)	6,750(3)	
$\text{Mo}_{0,54}\text{Mn}_{5,46}\text{P}_7$		$\bar{1}4$	9,3242		3,3807	4
$\text{Mo}_{10,0-5,0}\text{Mn}_{2,0-7,0}\text{P}_7$	Cr_{12}P_7	$\text{P } \bar{6}$	9,416(2)-		3,393(1)-	**
			9,314(3)		3,360(1)	

* Граничний склад твердого розчину.

**Результати нашого дослідження.

У *потрійній системі* Mo–Mn–P ми підтвердили існування *твердих розчинів заміщення* на основі фосфідів Mo_3P і Mn_3P та їхню протяжність. Оскільки періоди ґратки сполуки MnP у дво- і трикомпонентних зразках не відрізняються від періодів ґратки бінарної сполуки, то є підстави вважати, що третій компонент нерозчинний у цій бінарній сполуці.

Періоди ґратки сполуки MoP_2 у дво- та трифазовому зразках з вмістом 0,67 та 0,60 мол. частки P незначно відрізняються від періодів ґратки чистої сполуки, що може свідчити про наявність невеликої розчинності. Для визначення розчинності Mn у фосфіді MoP_2 , ми уточнили структуру MoP_2 у зразку з вмістом 0,67 мол. частки P методом порошку з одночасним визначенням заповнення позиції атома металу сумішшю Mo та Mn. Результати уточнення наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Кристалографічні дані, умови знімання та уточнення структури зразка складу $\text{Mo}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{P}_2$ (за наважкою) з області твердого розчину $(\text{Mo},\text{Mn})\text{P}_2$

Склад	$\text{Mo}_{0,90(3)}\text{Mn}_{0,10(3)}\text{P}_2$
Просторова група	$Cmc2_1$
Тип структури	MoP_2
a , нм×10	3,1447(1)
b , нм×10	11,1804(4)
c , нм×10	4,9823(2)
V , (нм×10) ³	175,17(2)
Кількість формульних одиниць, Z	4
Кількість вільних параметрів	12
Розрахована густина, г/см ³	5,8375(6)
Дифрактометр порошковий	ДРОН-3М
Випромінювання, нм×10	Cu K_{α} , $\lambda=1,5418$
Коефіцієнт абсорбції, см ⁻¹	769,46
Текстура в напрямі [0 1 0]	1,01(2)
Спосіб уточнення	повнопрофільний
$2\theta_{\max}$ і $(\sin\theta/\lambda)_{\max}$	88,47 і 0,452
R_1 , R_p	0,0350, 0,0951

Таблиця 3

Координати атомів у структурі $\text{Mo}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{P}_2$ та ізотропні теплові параметри $V_{\text{ізо}}$, (нм×10)²

Атоми	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$V_{\text{ізо}}$
0,90(3) Mo + 0,10(3) Mn	4g	0	0,0934(1)	0,0002(6)	0,13(3)
P1	4g	0	0,2993(4)	0,8030(8)	0,54(9)
P2	4g	0	0,4289(3)	0,1189(7)	0,65(10)

Вміст Mn у цьому розчині не перевищує 0,03 мол. частки (табл. 3), дифрактограма $\text{Mo}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{P}_2$ показана на рис. 1.

Ми також перевірили розчинність мангану в бінарному фосфіді MoP, для чого уточнили заповнення позицій атомами Mo і Mn у структурі однофазового зразка складу (за наважкою) $\text{Mo}_{40}\text{Mn}_{10}\text{P}_{50}$, що містить MoP (табл. 4, рис. 2). Унаслідок обчислень з'ясовано, що Mn незначно заміщає Mo у структурі (табл. 5), розчинність на основі MoP є в межах 0,03 мол. частки Mn.

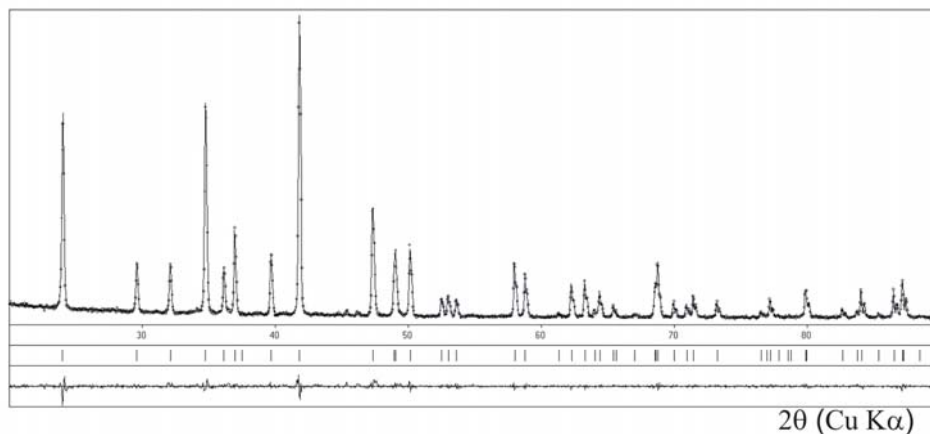


Рис. 1. Дифрактограма $\text{Mo}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{P}_2$ (MoP_2); пунктиром позначено експериментальну, лінією – розраховану інтенсивність відбиттів; унизу – штрих-діаграма і різницева дифрактограма.

Таблиця 4

Кристалографічні дані, умови знімання та уточнення структури зразка складу (за наважкою) $\text{Mo}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{P}$ з області твердого розчину (Mo,Mn)P

Склад	$\text{Mo}_{0,93(2)}\text{Mn}_{0,07(2)}\text{P}$
Просторова група	$P\bar{6}m2$
Тип структури	WC
a , нм×10	3,21969(8)
c , нм×10	3,18905(9)
V , (нм×10) ³	28,630(2)
Кількість формульних одиниць, Z	1
Кількість вільних параметрів	5
Розрахована густина, г/см ³	7,1755(6)
Дифрактометр порошковий	STOE STADI P
Випромінювання, нм×10	Cu $K_{\alpha 1}$, $\lambda = 1,54056$
Коефіцієнт абсорбції, см ⁻¹	1033,98
Текстура в напрямі [0 0 1]	1,1(2)
Спосіб уточнення	повнопрофільний
$2\theta_{\max}$ і $(\sin\theta/\lambda)_{\max}$	98,64 0,492
R_i , R_p	0,0152 0,0515

Таблиця 5

Координати атомів у структурі $\text{Mo}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{P}$ та ізотропні теплові параметри B_{130} , (нм×10)²

Атоми	ПСТ	x/a	y/b	z/c	B_{130}
0,93(2) Mo + 0,07(2) Mn	1a	0	0	0	0,74(3)
P	1d	1/3	2/3	1/2	1,18(9)

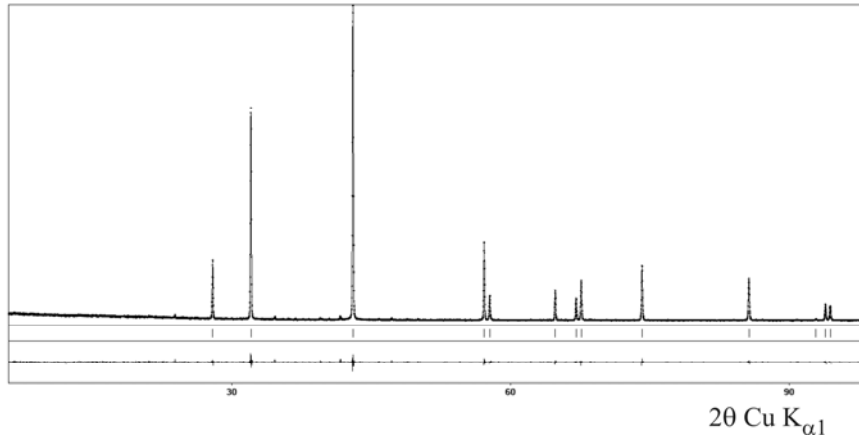


Рис. 2. Дифрактограма $\text{Mo}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{P}$ (WC); пунктиром позначено експериментальну, лінією – розраховану інтенсивність відбить; унизу – штрих-діаграма і різницева дифрактограма

Невелику розчинність виявлено на основі сполуки Mn_2P , про що свідчить збільшення періодів ґратки її у трифазовому зразку (див. табл. 1), однак детально розчинність ми не досліджували.

За застосовуваних умов синтезу ми підтвердили існування двох *тернарних сполук*, а саме – $(\text{Mo},\text{Mn})_2\text{P}$ зі структурою типу Co_2Si та $(\text{Mo},\text{Mn})_{12}\text{P}_7$ зі структурою типу Cr_{12}P_7 . З фазового аналізу бачимо, що обидві сполуки $(\text{Mn},\text{Mo})_{12}\text{P}_7$ і $(\text{Mo},\text{Mn})_2\text{P}$ мають досить помітні області гомогенності.

Для дослідження областей існування тернарних сполук $(\text{Mo},\text{Mn})_2\text{P}$ і $(\text{Mo},\text{Mn})_{12}\text{P}_7$ ми синтезували зразки з вмістом 0,33 та 0,37 мол. частки P.

З графіка зміни періодів ґратки (рис. 3) бачимо, що область гомогенності сполуки $(\text{Mo},\text{Mn})_{12}\text{P}_7$ обмежена складами $\text{Mo}_{10,0-5,0}\text{Mn}_{2,0-7,0}\text{P}_7$.

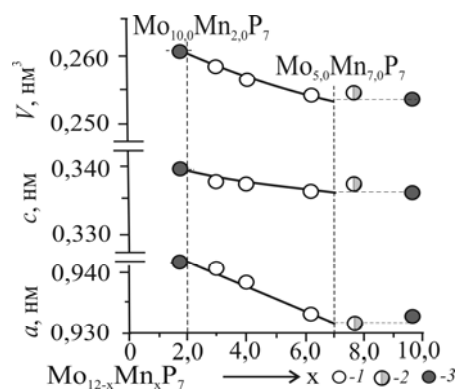


Рис. 3. Графік зміни періодів ґратки сполуки $(\text{Mo},\text{Mn})_{12}\text{P}_7$: 1, 2, 3, – одно-, дво-, трифазові зразки, відповідно

Область гомогенності сполуки $(\text{Mo,Mn})_2\text{P}$ (рис. 4) є в межах складів $\text{Mo}_{1,0-0,4}\text{Mn}_{1,0-1,6}\text{P}$. Отже, структуру цієї сполуки ліпше зачислити до неупорядкованого структурного типу Co_2Si .

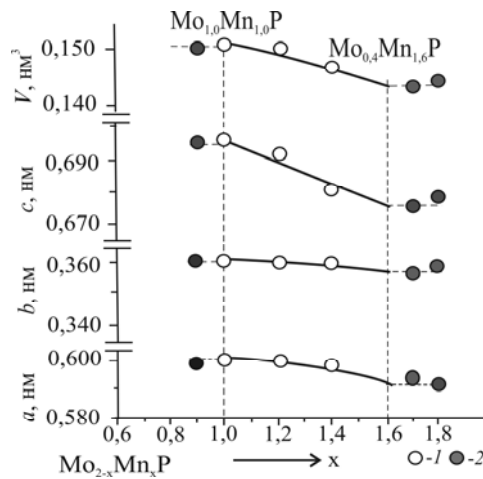


Рис. 4. Графік зміни періодів ґратки сполуки $(\text{Mo,Mn})_2\text{P}$: 1, 2 – одно-, трифазові зразки, відповідно

За результатами уточнення взаємодії компонентів у системі Mo-Mn-P в області 0,30–0,67 мол. частки P та попередніми даними [1] в області 0–0,30 мол. частки P ми побудували діаграму фазових рівноваг у області 0–0,67 мол. частки P при 1 070 K (рис. 5).

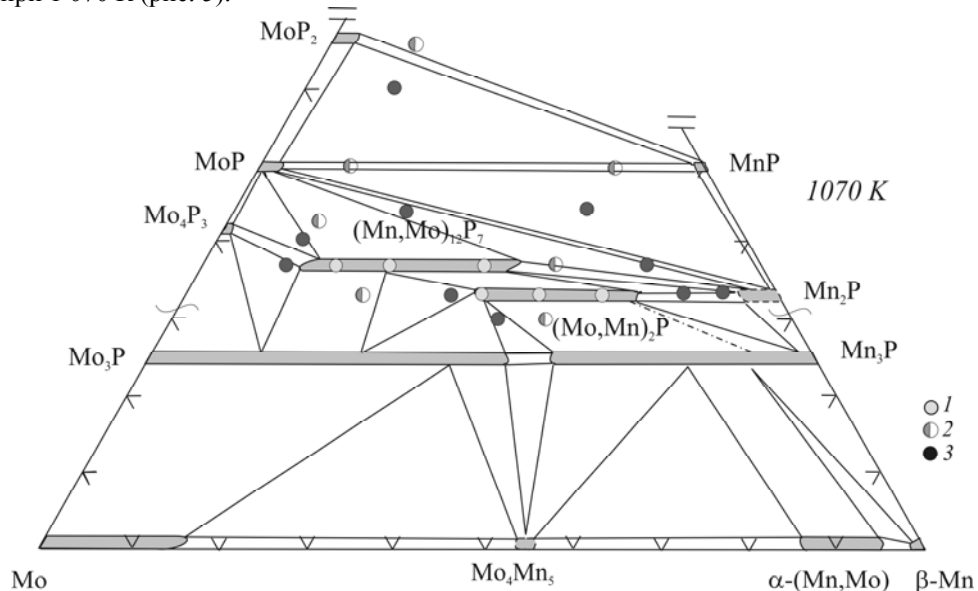


Рис. 5. Діаграма фазових рівноваг системи Mo-Mn-P при 1 070 K: 1, 2, 3 – одно-, дво-, трифазові зразки, відповідно

У потрійній системі Мо–Мп–Р утворюється невелика кількість тернарних сполук. Існування тернарної сполуки $(\text{Mo}, \text{Mn})_2\text{P}$ зі структурою типу Co_2Si , як і з надструктурою TiNiSi , притаманне практично всім системам двох перехідних металів з фосфором, які містять 3d-метал [7]. Винятком є лише системи $\text{Ti}-\text{Cr}-\text{P}$ [8] та $\text{Ti}-\text{Fe}-\text{P}$ [9], у яких за складу $\text{MM}'\text{P}$ існує фаза із структурою типу ZrNiAl (надструктурою до типу Fe_2P). Водночас за утворенням сполуки $(\text{Mo}, \text{Mn})_{12}\text{P}_7$ зі структурою типу Cr_{12}P_7 досліджена нами система подібна до таких систем з молибденом, як $\text{Ti}-\text{Mo}-\text{P}$ [10, 11] і $\text{V}-\text{Mo}-\text{P}$ [12, 13], а також $\text{W}-\text{Mn}-\text{P}$ [1, 3], оскільки в цих системах утворюються тернарні сполуки власних структурних типів, які належать до гомологічного ряду на основі структури Cr_{12}P_7 , або й мають структуру цього типу, як, наприклад, $(\text{W}, \text{Mn})_{12}\text{P}_7$. Невелика різниця в розмірах та електронегативностях металів у системі Мо - Мп - Р ($\chi_{\text{Mo}} = 1,6$, $\chi_{\text{Mn}} = 1,4$; $r_{\text{Mo}} = 0,140$, $r_{\text{Mn}} = 0,1264$ нм [14]) є передумовою до утворення протяжних твердих розчинів заміщення на основі Mo_3P ($\alpha\text{-V}_3\text{S}$) та Mn_3P (Ni_3P), а також помітних областей гомогенності у двох тернарних сполук.

Невелика кількість тернарних сполук, утворення твердих розчинів заміщення атомів металів, яке спричинене незначною відмінністю розмірів атомів та хімічної природи двох перехідних металів у системі Мо–Мп–Р вписуються в загальну закономірність взаємодії в більшості систем двох перехідних металів з фосфором.

1. Ломницькая Я.Ф. Взаимодействие марганца и фосфора с хромом, молибденом, вольфрамом или рением // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 1. С. 14–20.
2. Sholz U.D. The Polyphosphides $\text{NbMn}_2\text{P}_{12}$, $\text{MoMn}_2\text{P}_{12}$ and $\text{WMn}_2\text{P}_{12}$ with $\text{TiMn}_2\text{P}_{12}$ -type Structure / U.D. Sholz, W. Jeitschko, M. Reehuis // J. Solid State Chem. 1988. Vol. 74. P. 260–267.
3. Villars P. Pearson's Handbook Desk Edition. Crystallographic Data for Intermetallic Phases / Metals Park. OH 44070. 1997. Vol. 1, 2. 2888 p.
4. Орищин С.В., Жак О.В., Депутиер С. и др. Кристаллическая структура $\text{Zr}_2\text{Mn}_{12}\text{P}_7$ и $(\text{Mo}, \text{Mn})_{12}\text{P}_7$ // Неорган. материалы. 2004. № 40. С. 709–715.
5. Akselrud L.G., Grin Yu.N., Pecharsky V.K., Zavalij P.Yu. CSD 97-Universal program package for single crystal and powder data treatment. Version 7. 1997.
6. Okamoto H. Desk Handbook: Phase diagrams for binary alloys // American Society for metals. 2000. P. 827.
7. Lomnytska Ya. F., Kuz'ma Yu.B. New phosphides of IVa and Va group metals with TiNiSi -type // J. Alloys Compd. 1998. Vol. 269. P. 133–137.
8. Бабижецький В.С., Ломницькая Я.Ф. Упорядоченное распределение атомов в структуре фосфида TiCrP // Неорган. матер. 2002. Т. 38. № 9. С. 1077–1078.
9. Тома О., Ломницька Я. Взаємодія феруму та фосфору з титаном // Зб. наук. праць XIII наук. конф. "Львівські хімічні читання – 2011". Львів. 2011. С. Н38.
10. Ломницькая Я.Ф., Орищин С.В., Бабижецький В.С., Кузьма Ю.Б. Кристаллическая структура фосфида $(\text{Ti}, \text{Mo})_{12}\text{P}_7$ и уточнение фазовых равновесий в системе $\text{Ti}-\text{Mo}-\text{P}$ // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 6. С. 664–670.
11. Lomnytska Ya.F., Chykhrij S.I., Kuz'ma Yu.B. The interaction of phosphorus with titanium and molybdenum // J. Alloys Comp. 2001. Vol. 321. P. 91–96.

12. Ломницька Я.Ф., Кузьма Ю.Б. Взаємодія ванадію і молібдену з фосфором // Порошкова металургія. 2004. Т. 43. № 3–4. С. 63–69.
13. Ломницькая Я.Ф., Герен Р., Орищин С.В. и др. Кристаллическая структура фосфида $(V,Mo)_{84}P_{49}$ // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 7. С. 804–810.
14. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Т. 1. М.: Мир, 1977.

REFINEMENT OF THE INTERACTIONS IN THE Mo–Mn–P SYSTEM

Ya. Lomnytska, O. Bosa

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

On the base of X-ray powder diffraction, phase relations in the Mo–Mn–P system have been refined in the concentration region of 0.30–0.67 mole parts of P and the isothermal section at 1 070 K of the phase diagram has been built in the region up to 0.67 mole parts of P. The existence of $(Mo,Mn)_{12}P_7$ ($Cr_{12}P_7$ -type) and $(Mo,Mn)_2P$ (Co_2Si -type) compounds has been confirmed in the system. Both compounds form homogeneous regions $Mo_{1.0-0.5}Mn_{2.0-7.0}P_7$ (space group P-6, $a = 0.9314(3)–0.9416(2)$, $c = 0.3366(1)–0.3393(1)$ nm) and $Mo_{1.0-0.4}Mn_{1.0-1.6}P$ (space group Pnma, $a = 0.5940(2)–0.60003(2)$, $b = 0.3565(1)–0.35984(8)$, $c = 0.6750(3)–0.6966(1)$ nm) respectively. Solubility of Mn in the MoP_2 and MoP did not exceed 0.3 mole parts of P. The peculiarities of phase interactions in the Mo–Mn–P as well as related systems with two transition metals and phosphorus have been analysed.

Key words: phosphides, solid solution, phase equilibria.

УТОЧНЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМЕ Mo–Mn–P

Я. Ломницькая, О. Боса

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина*

Методами рентгеновского анализа уточнено взаимодействие компонентов в системе Mo–Mn–P в области 0,30–0,67 мол. доли P, построено диаграмму фазовых равновесий при 1 070 K в области 0–0,67 мол. доли P. В системе подтверждено существование соединений $(Mo,Mn)_{12}P_7$ ($Cr_{12}P_7$) и $(Mo,Mn)_2P$ (Co_2Si). Соединение $(Mo,Mn)_2P$ имеет область гомогенности, описываемую составами $Mo_{1.0-0.4}Mn_{1.0-1.6}P$ (пространственная группа Pnma, $a = 0,5940(2)–0,60003(2)$, $b = 0,3565(1)–0,35984(8)$, $c = 0,6750(3)–0,6966(1)$ нм). Соединение

$(\text{Mo}, \text{Mn})_{12}\text{P}_7$ (C_{12}P_7) гомогенно при составах $\text{Mo}_{10,0-5,0}\text{Mn}_{2,0-7,0}\text{P}_7$ (пространственная группа $\overline{P6}$, $a = 0,9314(3)-0,9416(2)$, $c = 0,3366(1)-0,3393(1)$ нм). Методом порошка установлено растворимость Mn в MoP_2 , которая не превышает 0,03 мол. доли. Проанализировано особенности взаимодействия компонентов в исследованной системе Mo–Mn–P и родственных системах двух переходных металлов с фосфором.

Ключевые слова: фосфиды, твердые растворы, диаграмма фазовых равновесий.

Стаття надійшла до редколегії 29.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012