

УДК 546. 831. 882. 181.1

## УТОЧНЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ Zr–Nb–P

Я. Ломницька, А. Олійник

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

Методами рентгенофазового та рентгеноспектрального аналізу уточнено взаємодію компонентів у системі Zr–Nb–P, побудовано ізотермічний переріз діаграми стану при 1 070 К в інтервалі до 0,67 мол. частки P. Підтверджено існування сполук ZrNbP (структурний тип TiNiSi) та Zr<sub>6</sub>Nb<sub>4</sub>P<sub>4</sub> (власний тип). З'ясовано, що область гомогенності сполуки ZrNbP є в межах складів Zr<sub>0,4-1,2</sub>Nb<sub>1,4-0,8</sub>P, а сполуки Zr<sub>6</sub>Nb<sub>4</sub>P<sub>4</sub> – незначна. Виявлено, що розчинність фосфору в твердому розчині (Nb, Zr) досягає 0,05 мол. частки. Проаналізовано характер взаємодії компонентів у системі Zr–Nb–P та інших системах двох перехідних металів з фосфором.

*Ключові слова:* фосфіди, твердий розчин, діаграма фазових рівноваг.

У системі Zr–Nb–P раніше досліджено фазові рівноваги, які, однак, потребували уточнення в інтервалі 0,25–0,35 мол. частки P [1]. Визначено, що на основі бінарних фосфідів зі структурою типу Ti<sub>3</sub>P утворюються тверді розчини заміщення до граничних складів Nb<sub>2,0</sub>Zr<sub>1,0</sub>P та Zr<sub>2,0</sub>Nb<sub>1,0</sub>P. У працях [2, 3] виявлено існування двох тернарних сполук ZrNbP (TiNiSi\*) та Zr<sub>6</sub>Nb<sub>4</sub>P<sub>4</sub> (власний). Нашим завданням було дослідження ділянки системи Zr–Nb–P з вмістом 0,25–0,35 мол. частки P для уточнення фазових рівноваг при 1 070 К.

Для уточнення взаємодії компонентів у системі Zr–Nb–P готували зразки масою 1,0 г із порошків цирконію, ніобію та червоного фосфору високої чистоти (вміст основного компонента не менше за 0,997 мас. частки). Однорідну суміш із порошків компонентів пресували у брикети. Синтезували зразки у два етапи. Спочатку брикети спікали в запаяних під вакуумом кварцових ампулах при 1 070 К (150 год), потім їх сплавляли в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному, охолоджену водою поді в атмосфері очищеного аргону. Лише ті зразки, які містили понад 0,35 мол. частки P, після спікання перетирали та повторно спікали при 1 070 К. Одержані сплави та спечені зразки відпалювали в запаяних під вакуумом кварцових ампулах при 1 070 К (800 год), а після відпалу гартували в холодній воді. Для дослідження використовували зразки, маса яких відрізнялася від маси наважки не більше ніж на 0,02 мас. частки. Дослідження проводили методом рентгенофазового аналізу за дифрактограмами (дифрактометр ДРОН-3, CuK<sub>α</sub>-випромінювання, режим сканування кута 2θ з кроком 0,05° і часом експозиції у кожній точці 10-20 с). Періоди ґратки уточнювали методом найменших квадратів за допомогою комплексу програм CSD [4].

У подвійній системі Zr–Nb бінарні сполуки при 1 070 К не утворюються [5,6], Nb (α-Fe) розчиняє Zr до граничного складу Nb<sub>0,87</sub>Zr<sub>0,17</sub>, а α-Zr (Mg) розчиняє Nb до граничного складу Zr<sub>0,67</sub>Nb<sub>0,33</sub>. У подвійних фосфідних системах при 1 070 К підтверджено такі фази: Nb<sub>3</sub>P (Ti<sub>3</sub>P), Nb<sub>2</sub>P, Nb<sub>7</sub>P<sub>4</sub>, Nb<sub>5</sub>P<sub>3</sub>, Nb<sub>8</sub>P<sub>5</sub> (власні), NbP (NbAs), який

© Ломницька Я., Олійник А., 2012

\* Тут і надалі в дужках зазначено тип структури сполуки.

гомогенний за складів  $Nb_{1,11-1,00}P_{0,89-1,00}$ , а  $NbP_2$  за температури понад 923 К у вакуумі розкладається на  $NbP$  і пари фосфору. У системі  $Zr-P$  підтверджено фосфіди  $Zr_3P$  ( $Ti_3P$ ),  $Zr_2P$  (власний),  $Zr_7P_4$  ( $Nb_7P_4$ ),  $Zr_{14}P_9$  (власний),  $\alpha-ZrP$  ( $NaCl$ ),  $\beta-ZrP$  ( $TiAs$ ),  $ZrP_2$  ( $PbCl_2$ ) [7]. Результати фазового аналізу синтезованих нами зразків системи  $Zr-Nb-P$  наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Фазовий склад досліджених зразків системи  $Zr-Nb-P$ 

Номер за пор.	Зразок	Фазовий склад	Періоди ґратки, нм×10		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1	$Zr_5Nb_{67}P_{28}$	$Nb_2P$	18,180(6)	3,413(1)	13,91(1)
		$(Nb,Zr)_3P$	10,128(4)	–	5,108(2)
2	$Zr_{10}Nb_{56,7}P_{33,3}$	$(Zr,Nb)_2P$	6,867(2)	3,559(1)	8,301(3)
		$Nb_2P$	18,126(3)	3,460(2)	14,077(6)
3	$Zr_{10}Nb_{55}P_{35}$	$(Nb,Zr)_3P$	10,202(5)	–	5,024(7)
		$(Zr,Nb)_2P$	6,871(5)	3,560(3)	8,299(6)
		$Nb_7P_4$	14,915(9)	3,469(4)	13,701(8)
				$\beta=106,36(7)^\circ$	
4	$Zr_{20}Nb_{46,7}P_{33,3}$	сліди $Nb_5P_3$	25,40(1)	3,460(5)	11,46(3)
		$(Zr,Nb)_2P$	6,874(3)	3,564(2)	8,312(6)
		$Zr_6Nb_4P_4$	15,875(7)	9,654(6)	3,571(3)
		$(Nb,Zr)_3P$	10,115(4)	–	5,143(5)
5	$Zr_{23}Nb_{44}P_{33}$	$(Zr,Nb)_2P$	6,873(3)	3,569(2)	8,340(3)
6	$Zr_{23}Nb_{49}P_{28}$	$(Zr,Nb)_2P$	6,868(6)	3,573(3)	8,348(6)
		мало $Zr_6Nb_4P_4$	15,812(9)	9,542(6)	3,570(3)
		$(Nb,Zr)_3P$	10,178(6)	–	5,108(5)
		$ZrNbP$	6,870(3)	3,565(3)	8,325(4)
7	$Zr_{33,3}Nb_{33,3}P_{33,3}$	мало $Zr_6Nb_4P_4$	15,834(9)	9,532(5)	3,586(4)
		$(Zr,Nb)_2P$	6,884(4)	3,569(2)	8,374(1)
		$(Zr,Nb)_2P$	6,884(3)	3,571(2)	8,372(5)
8	$Zr_{50}Nb_{16,7}P_{33,3}$	$Zr_7P_4$	15,788(2)	3,607(1)	14,741(3)
				$\beta=105,06(2)^\circ$	
		мало $Zr_{14}P_9$	16,70(2)	27,58(1)	3,677(3)
		$Zr_6Nb_4P_4$	15,913(8)	9,574(5)	3,597(4)
9	$Zr_{45}Nb_{27}P_{28}$	мало $Zr_2P$	18,71(5)	29,46(2)	3,630(4)
		$\beta-ZrP$	3,679(1)	–	12,528(5)
10	$Zr_{30}Nb_{30}P_{40}$	$ZrNbP$	6,889(4)	3,565(2)	8,387(5)
		$\beta-ZrP$	3,6845(9)	–	12,510(6)
11	$Zr_{40}Nb_{10}P_{50}$	сліди $NbP$	3,3040(8)	–	11,80(1)
		$\beta-ZrP$	3,690(2)	–	12,508(7)
12	$Zr_{45}Nb_{10}P_{45}$	$ZrNbP$	7,090(8)	3,590(3)	8,180(8)
		$\beta-ZrP$	3,670(2)	–	12,525(8)
13	$Zr_{35}Nb_{10}P_{55}$	$ZrP_2$	6,484(4)	3,491(2)	8,728(3)
		$NbP$	3,338(3)	–	11,384(9)

Ми підтвердили, що розчинність на основі  $Nb_3P$  та  $Zr_3P$  досягає граничних складів  $Nb_{2,0}Zr_{1,0}P$  та  $Zr_{2,0}Nb_{1,0}P$  відповідно. Періоди ґраток усіх фаз системи  $Zr-Nb-P$  наведені в табл. 2. З огляду на незначне зменшення періодів ґратки сполуки  $NbP$  у дво- і трифазових зразках можна вважати, що на її основі існує невеликий твердий розчин заміщення, однак граничний склад його містить не більше 0,10 мол. частки  $Zr$ .

У системі при 1 070 К існують дві тернарні сполуки:  $Zr_6Nb_4P_4$  зі структурою власного типу та  $ZrNbP$  зі структурою типу  $TiNiSi$ .

Сполука  $Zr_6Nb_4P_4$  у зразках з більшим вмістом ніобію та в зразках з більшим вмістом цирконію має дещо відмінні періоди ґратки (див. табл. 1). Це свідчить про наявність у неї невеликої області гомогенності, однак, як впливає з фазового складу зразків, її протяжність не перевищує 0,05 мол. частки від стехіометричного складу.

Періоди ґратки сполуки  $ZrNbP$  змінюються значно більше і зразки на розрізі 0,33 мол. частки  $P$  є практично однофазовими (табл. 1, зразки 5, 7, 8). Це дало підстави припустити, що сполука  $ZrNbP$  має помітну область гомогенності. За періодами ґратки сполуки  $ZrNbP$  ми побудували графік зміни (рис. 1) і з'ясували, що область гомогенності цієї сполуки обмежена складами  $Zr_{0,4-1,2}Nb_{1,6-0,8}P$ . Отже, на розрізі 0,33 мол. частки  $P$  існує сполука  $(Nb,Zr)_2P$  зі структурою типу  $Co_2Si$ , а склад  $ZrNbP$  має впорядковану структуру типу  $TiNiSi$ .

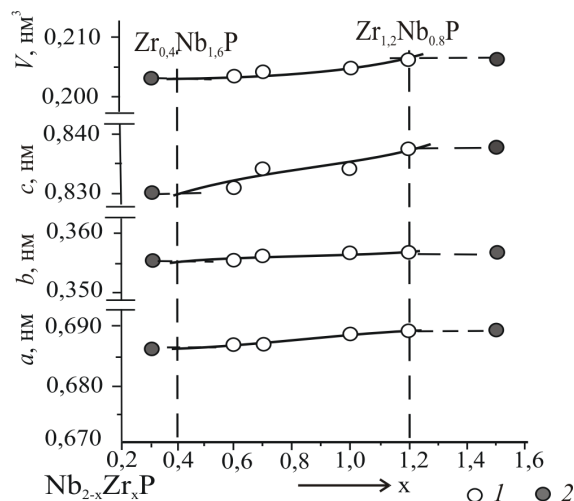


Рис. 1. Зміна періодів ґратки сполуки  $(Nb,Zr)_2P$  зі структурою типу  $Co_2Si$ ; 1, 2 – одно-, трифазові зразки

Зразок складу  $Zr_{20}Nb_{65}P_{15}$  (за наважкою) проаналізували методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) на електронному мікроскопі РЭММА 102-02 і визначили, що він двофазовий: одна із фаз – твердий розчин  $(Nb,Zr)_3P$  складу  $Nb_{50}Zr_{25}P_{25}$ , а інша – розчин цирконію і фосфору в ніобії складу  $\sim Zr_{20}Nb_{74}P_5$ . Отже, ніобій розчиняє цирконій і фосфор до граничного складу  $\sim Nb_{74}Zr_{20}P_5$ , крім того, методом ЕДРС підтверджено, що твердий розчин  $(Nb,Zr)_3P$  простягається до складу  $Nb_{2,0}Zr_{1,0}P$ .

Таблиця 2

## Кристалографічні характеристики фаз, наявних у системі Zr–Nb–P

Фаза	Структурний тип	Просторова група	Періоди ґратки, нм×10			Літ.
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Nb <sub>3</sub> P	Ti <sub>3</sub> P	<i>P4<sub>2</sub>/n</i>	10,126		5,089	7
Nb <sub>2,0</sub> Zr <sub>1,0</sub> P**			10,279(5)		5,190(7)	1
Nb <sub>2</sub> P	Nb <sub>2</sub> P	<i>Pnma</i>	18,079	3,425	13,858	7
			18,126(3)	3,460(2)	14,077(6)	*
Nb <sub>7</sub> P <sub>4</sub>	Nb <sub>7</sub> P <sub>4</sub>	<i>C2/m</i>	14,9503	3,4398	13,848	7
			14,915(4)	β=104,74° 3,442(4)	13,855(9)	*
				β=105,1(2)°		
Nb <sub>5</sub> P <sub>3</sub>	Nb <sub>5</sub> P <sub>3</sub>	<i>Pnma</i>	25,384	3,433	11,483	7
			25,43(6)	3,435(4)	11,46(1)	*
Nb <sub>8</sub> P <sub>5</sub>	Nb <sub>8</sub> P <sub>5</sub>	<i>Pbam</i>	26,200	9,465	3,464	7
			26,177(9)	9,463(3)	3,463(1)	*
NbP	NbAs	<i>I4<sub>1</sub>md</i>	3,332		11,3705	7
			3,3329(4)		11,375(2)	*
~Nb <sub>0,9</sub> Zr <sub>0,1</sub> P**			3,338(3)		11,384(9)	
Zr <sub>3</sub> P	Ti <sub>3</sub> P	<i>P4<sub>2</sub>/n</i>	10,799		5,355	7
Zr <sub>2,0</sub> Nb <sub>1,0</sub> P**			10,651(5)		5,306(5)	1
Zr <sub>2</sub> P	Zr <sub>2</sub> P	<i>Cmmm</i>	19,063	29,510	3,608	7
Zr <sub>7</sub> P <sub>4</sub>	Nb <sub>7</sub> P <sub>4</sub>	<i>C2/m</i>	15,814	3,6053	14,738	7
			15,788(2)	β=104,843° 3,607(1)	14,741(3)	*
				β=105,06(2)°		
Zr <sub>14</sub> P <sub>9</sub>	Zr <sub>14</sub> P <sub>9</sub>	<i>Pnmm</i>	16,715	27,572	3,6742	7
			16,705(9)	27,58(1)	3,677(4)	*
α-ZrP <sub>0,9</sub>	NaCl	<i>Fm<math>\bar{3}</math>m</i>	5,268			7
			5,268(3)			*
β-ZrP	TiAs	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	3,684		12,532	7
			3,679(5)		12,528(5)	*
Zr <sub>6</sub> Nb <sub>4</sub> P <sub>4</sub>	Zr <sub>6</sub> Nb <sub>4</sub> P <sub>4</sub>	<i>Immm</i>	15,917	9,5684	3,5892	2
			15,875(1)–	9,654(6)–	3,571(2)–	
			15,913(8)	9,574(5)	3,597(2)	*
ZrNbP	TiNiSi	<i>Pnma</i>	6,8861	3,5706	8,337	2
Zr <sub>0,4-1,2</sub> Nb <sub>1,6-0,8</sub> P	Co <sub>2</sub> Si		6,863(1)–	3,561(1)–	8,297–	*
			6,885(2)	3,570(1)	8,375(6)	

\* Результати нашого дослідження.

\*\* Граничний склад твердого розчину.

За результатами дослідження зразків системи Zr–Nb–P ми уточнили фазові рівноваги в ній в інтервалі 0,25–0,67 мол. частки P. Уточнена діаграма фазових рівноваг системи Zr–Nb–P при 1 070 K показана на рис. 2.

Особливістю дослідженої нами системи є утворення лише двох тернарних сполук, а також твердих розчинів заміщення значної протяжності на основі фосфідів M<sub>3</sub>P зі структурою типу Ti<sub>3</sub>P.

Кристалізація сполуки Zr<sub>6</sub>Nb<sub>4</sub>P<sub>4</sub> у власному структурному типі, можливо, зумовлена близькими електронегативностями атомів металів та їхньої електронної структури. Загалом у системах Zr–M'–P (M' – 3d-метал) кількість сполук зростає зі збільшенням різниці електронегативностей металів та зменшення розміру атома M'.

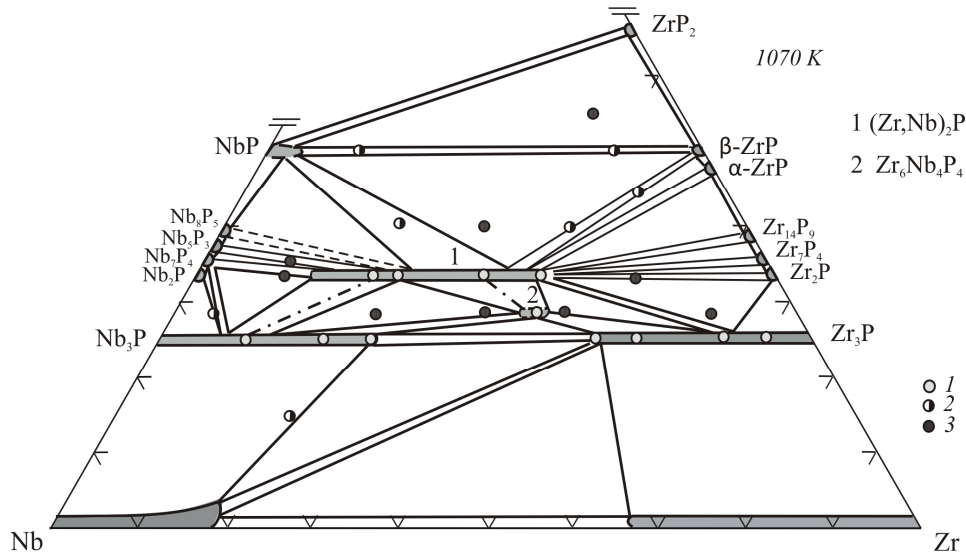


Рис. 2. Діаграма фазових рівноваг системи Zr–Nb–P при 1070 K в інтервалі 0–0,67 мол. частки P; 1, 2, 3 – одно-, дво-, трифазові зразки; штрихпунктиром позначено напрям конод

Для системи Zr–Nb–P та інших систем двох перехідних металів з фосфором спільним є утворення сполук складу  $MM'P$  зі структурою типу TiNiSi. Помітна область гомогенності сполуки ZrNbP зумовлена близьким значенням радіусів атомів металів, а також подібністю хімічних властивостей (Zr та Nb – елементи сусідніх груп). Одним із чинників, що впливає на утворення сполук структурного типу TiNiSi, є відношення радіусів  $r_M/r_{M'}$  [8]. Для металів групи IVa це значення змінюється в межах 1,10–1,27, а для металів групи Va – від 1,07 до 1,27. У випадку системи Zr–Nb–P значення  $r_{Zr}/r_{Nb} = 1,10$ . Однак в інших системах  $M-M'-P$ , у яких два метали належать до 4d-періоду, сполук зі структурою типу TiNiSi і типу  $Zr_6Nb_4P_4$  нема, натомість існують сполуки зі структурою типу ZrNiAl (надструктура до типу  $Fe_2P$ ), як, наприклад ZrMoP або HfMoP, або сполук узагалі нема, як, наприклад, у системі Nb–Mo–P.

1. Ломницькая Я.Ф. Взаимодействие циркония и ниобия с фосфором // Порошковая металлургия. 1997. № 5/6. С. 90–92.
2. Marking G.A., Franzen H.F.  $Zr_{6,45}Nb_{4,55}P_4$ , a new mixed-transition-metal phosphide structure // Chem. Mater. 1993. N 5. P. 678–680.
3. Marking G.A., Franzen H.F. ZrNbP and HfNbP, new phases with the  $Co_2Si$  structure // J. Alloys Compd. 1994. N 204. P. 17–20.
4. Aksel'rud 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.
5. Okamoto H. Desk Handbook: Phase diagrams for binary alloys. American Society for metals. 2000.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение. 1996.

7. *Villars P.* Pearson's Handbook Desk Edition, Crystallographic Data for Intermetallic Phases. ASM International, Materials Park (OH 44073), 1997.
8. *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.
9. *Lomnytska Ya.F., Kuz'ma Yu.B.* Interaction between components in the systems Zr-Mo-P and Hf-Mo-P // *J. Alloys Compd.* 1999. Vol. 287. P. 163–166.
10. *Ломницькая Я. Ф.* Взаимодействие в системе Nb-Mo-P // Порошковая металлургия. 1992. № 4. С. 71–73.

## THE REFINEMENT OF THE COMPONENTS INTERACTION IN THE SYSTEM Zr–Nb–P

**Ya. Lomnytska, A. Oliynyk**

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

The components interaction in the system Zr–Nb–P at the range of 0.67 at % phosphorus has been investigated. The phase diagram at 1 070 K has been built using X-ray structure and EDS analyses. Existence of the ZrNbP (TiNiSi structure type) and Zr<sub>6</sub>Nb<sub>4</sub>P<sub>4</sub> (own structure type) ternary phosphides was confirmed. The compound ZrNbP has homogeneity range and its composition can be described by the formula Zr<sub>0,4–1,2</sub>Nb<sub>1,4–0,8</sub>P. The homogeneity range of the Zr<sub>6</sub>Nb<sub>4</sub>P<sub>4</sub> phase is rather slight. The solubility of phosphorus in the solid solution (Nb, Zr) reaches 0.05 at % of P. We analyzed the interaction character of phosphorus with other components in the system Zr–Nb–P as well as in other systems with two transition metals.

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

## УТОЧНЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМЕ Zr–Nb–P

**Я. Ломницькая, А. Олейник**

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

Методами рентгенофазового и рентгеноспектрального анализов уточнено взаимодействие компонентов в системе Zr–Nb–P, построено изотермическое сечение диаграммы состояния при 1 070 К в области до 0,67 мол. доли P. Подтверждено существование соединений ZrNbP (структурный тип TiNiSi) и Zr<sub>6</sub>Nb<sub>4</sub>P<sub>4</sub> (собственный тип). Установлено, что область гомогенности соединения ZrNbP находится в пределах составов Zr<sub>0,4–1,2</sub>Nb<sub>1,4–0,8</sub>P, а соединения Zr<sub>6</sub>Nb<sub>4</sub>P<sub>4</sub> – незначительна. Выявлено, что растворимость фосфора в твердом растворе (Nb, Zr) достигает 0,05 мол. доли. Проанализировано характер взаимодействия компонентов в системе Zr–Nb–P и других системах двух переходных металлов с фосфором.

*Ключевые слова:* фосфиды, твердый раствор, диаграмма фазовых равновесий.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011