

УДК 546. 832. 72. 181.1

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ Hf–Fe–P

Я. Ломницька*, М. Дзевенко, Б. Стельмахович, Н. Кірічук

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

Методами рентгенівського аналізу досліджено взаємодію компонентів у системі Hf–Fe–P у концентраційному інтервалі 0–0,67 мол. частки P та побудовано діаграму фазових рівноваг при 1 070 K. Визначено області гомогенності тернарних сполук $\text{Hf}_{1,20-0,85}\text{Fe}_{0,80-1,15}\text{P}$ (СТ TiNiSi, $a = 6,256(2)–6,229(2)$, $b = 3,717(1)–3,7058(9)$, $c = 7,152(2)–7,111(2)$ Å) та $\text{Hf}_{4,1-3,7}\text{Fe}_{0,9-1,3}\text{P}$ (СТ Nb₄CoSi, $a = 6,418(1)–6,397(2)$, $c = 0,5246(2)–0,5225(2)$ Å). Виявлено існування нового тернарного фосфіду $\text{Hf}_2\text{Fe}_4\text{P}_3$ та визначено належність його кристалічної структури до структурного типу $\text{Hf}_2\text{Co}_4\text{P}_3$ (ПГ *P-62m*, $a = 11,972(2)$; $c = 3,5941(7)$ Å). На основі сполук HfP_2 (СТ PbCl₂) та HfP (СТ TiAs) виявлено існування твердих розчинів заміщення $\text{Hf}_{1-0,715(5)}\text{Fe}_{0-0,285(5)}\text{P}_2$ та $\text{Hf}_{1-0,87(2)}\text{Fe}_{0-0,13(2)}\text{P}$.

Ключові слова: фосфід, фазова рівновага, твердий розчин заміщення.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5901.036>

Взаємодію двох перехідних металів з фосфором досліджено значною мірою. Невивченими залишилось декілька систем, зокрема за участю гафнію і танталу. Так, систему Hf–Fe–P досліджували лише з метою пошуку нових сполук. У літературі повідомляється про існування в цій системі двох тернарних сполук, а саме HfFeP зі структурою типу (СТ) TiNiSi [1] та Hf_4FeP зі структурою типу Nb₄CoSi [2]. Зі споріднених систем за участю феруму раніше було досліджено взаємодію компонентів у системах Nb–Fe–P [3] (утворюються сполуки NbFeP зі структурою типу TiNiSi [4], Nb₂FeP зі структурою AuCu₃ [5] та Nb₄FeP зі структурою Nb₄CoSi [5]) і Zr–Fe–P [6] (утворюються сполуки ZrFeP зі структурою типу TiNiSi [4] та Zr₂Fe₁₂P₇ [7] власного типу структури).

Мета нашої праці – дослідити взаємодію компонентів у системі Hf–Fe–P у концентраційному інтервалі 0–0,67 мол. частки P, побудувати ізотермічний переріз діаграми стану системи за температури 1 070 K, знайти нові сполуки та визначити межі існування фаз.

Зразки для дослідження масою ~1,0 г виготовляли з шихти, яка складалася з чистих порошоків металів і червоного фосфору з вмістом основного компонента не менше як 0,999 мас. частки. Суміш порошоків пресували у таблетки в сталій прес-формі під тиском до 4,9 МПа. Далі їх спікали у вакуумованих кварцових ампулах при 1 070 K (10 діб). Після спікання зразки, що містили до 0,33 мол. частки P, переплавляли в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону (гетер – губчастий титан).

Для гомогенізації сплави відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах при 1 070 К (800 год) у муфельній електричній печі. Відпалені сплави гартували у холодній воді, не розбиваючи ампули. Зразки з вищим вмістом фосфору після спікання перетирали, знову пресували та спікали при 1 070 К протягом 800 год, після чого так само гартували. Для дослідження використовували зразки, маса яких відрізнялася від маси наважки не більше ніж на 0,02 мас. частки.

Дослідження зразків проводили методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу за дифрактограмами, отриманими на порошкових дифрактометрах (дифрактометр ДРОН-3 М, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, режим сканування кута 2θ з кроком $0,05^\circ$ і часом експозиції у кожній точці 5–30 с, дифрактометр ДРОН-2.0 $\text{FeK}\alpha$ -випромінювання, режим сканування кута 2θ з кроком $0,05^\circ$ і часом експозиції у точці 3–5 с). Уточнення кристалічної структури, визначення періодів ґратки проводили за комплексом програм WinCSD [8] і FullProf [9], використовуючи алгоритм розрахунку Рітвельда [10]. Мікрошліфи окремих сплавів досліджували методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) на растровому електронному мікроскопі – мікроаналізаторі РЕММА-102-02.

За результатами рентгенофазового та, частково, ЕДРС аналізів побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Hf–Fe–P при 1 070 К у концентраційному інтервалі 0–0,67 мол. частки P (рис. 1). У досліджуваній системі підтверджено існування відомих з літератури бінарних сполук [11–19]: $\alpha\text{-HfFe}_2$ (СТ MgCu_2) та Hf_2Fe (СТ Ti_2Ni); Hf_7P_4 (СТ Nb_7P_4), Hf_3P_2 (СТ Sb_2S_3), Hf_2P (СТ Ti_2S), Hf_3P (СТ Ti_3P), HfP (СТ TiAs), HfP_2 (СТ PbCl_2), $\text{Hf}_{27}\text{P}_{16}$ (власн. СТ); Fe_3P (власн. СТ), Fe_2P (власн. СТ), FeP_2 (СТ FeAs_2). Варто зазначити, що сполуку FeP_4 , яку згідно з [20–22] синтезували в умовах підвищеного тиску, в умовах нашого експерименту не одержано.

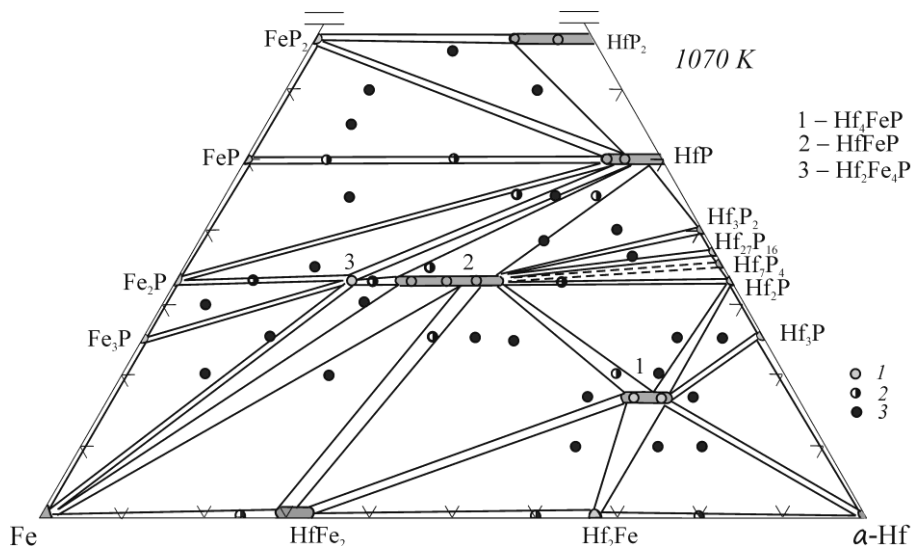


Рис. 1. Діаграма фазових рівноваг системи Hf–Fe–P в області 0–0,67 мол. частки P при 1 070 К: 1, 2, 3 – одно-, дво-, трифазні зразки
 Fig. 1. The isothermal section of the Hf–Fe–P system at 1 070 K in the region 0–67 mole fraction of P): 1, 2, 3 – one phase, two phase, three phase samples

У відпалених при 1 070 К зразках системи підтверджено існування обох, виявлених раніше, тернарних сполук HfFeP (СТ TiNiSi) та Hf_4FeP (СТ Nb_4CoSi), а також виявлено новий тернарний фосфід $\text{Hf}_2\text{Fe}_4\text{P}_3$, кристалічна структура якого належить до типу $\text{Hf}_2\text{Co}_4\text{P}_3$. Кристалографічні характеристики усіх фаз у потрійній системі Hf-Fe-P наведено в табл. 1.

У системі утворюються тверді розчини заміщення на основі бінарних фосфідів HfP_2 і HfP . Межі розчинності визначено за коефіцієнтами заповнення позицій атомів металів під час уточнення структури однофазних зразків з областей гомогенності фаз. Уточнення меж існування твердого розчину $(\text{Hf,Fe})\text{P}_2$ проведено за двома зразками з різним вмістом Феруму, а твердого розчину на основі HfP – за зразком складу $\text{Hf}_{45}\text{Fe}_5\text{P}_{50}$. Умови одержання дифрактограм та результати уточнення структури зразків наведено у табл. 2 та 3, а дифрактограми показано на рис. 2 та рис. 3, б.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики фаз системи Hf-Fe-P

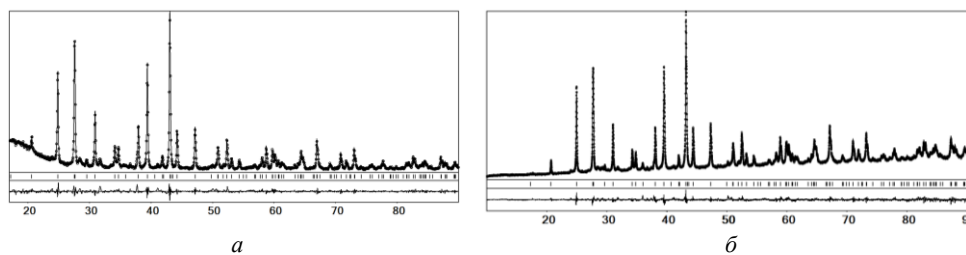
Table 1

Crystallographic characteristics of phases in the Hf-Fe-P system

Фаза	СТ	ПГ	Періоди ґратки, Å			Літ.
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
HfP	TiP	$P6_3/mmc$	3,650	–	12,37	15
$\text{Hf}_{0,87(2)}\text{Fe}_{0,13(2)}\text{P}^*$			3,6401(1)	–	12,3365(4)	**
HfP_2	PbCl_2	$Pnma$	6,467	3,497	8,646	15
$\text{Hf}_{0,715(5)}\text{Fe}_{0,285(5)}\text{P}_2^*$			6,4555(1)	3,49236(5)	8,6283(1)	**
HfFeP	TiNiSi	$Pnma$	6,227	3,720	7,138	1
$\text{Hf}_{1,20-0,85}\text{Fe}_{0,80-1,15}\text{P}$			6,256(2)–	3,717(1)–	7,152(2)–	**
			6,229(2)	3,7058(9)	7,111(2)	
Hf_4FeP	Nb_4CoSi	$P4/mcc$	6,389	–	5,239	2
$\text{Hf}_{4,1-3,7}\text{Fe}_{0,9-1,3}\text{P}$			6,418(1)–	–	5,246(2)–	**
			6,392(2)	–	5,225(2)	
$\text{Hf}_2\text{Fe}_4\text{P}_3$	$\text{Hf}_2\text{Co}_4\text{P}_3$	$P-62m$	11,972(2)	–	3,5941(7)	*

* Граничний склад твердого розчину заміщення.

** Результати нашого дослідження.

Рис. 2. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми фаз з області твердого розчину $(\text{Hf,Fe})\text{P}_2$: $\text{Hf}_{0,89(2)}\text{Fe}_{0,11(2)}\text{P}_2$ (а); $\text{Hf}_{0,72(1)}\text{Fe}_{0,28(1)}\text{P}_2$ (б).Fig. 2. Observed, calculated and difference X-ray diffraction patterns of phases, which are the part of $(\text{Hf,Fe})\text{P}_2$ solid solution: $\text{Hf}_{0,89(2)}\text{Fe}_{0,11(2)}\text{P}_2$ (а); $\text{Hf}_{0,72(1)}\text{Fe}_{0,28(1)}\text{P}_2$ (б).

Таблиця 2
Деталі експерименту та результати уточнення структури фаз з областей гомогенності твердих розчинів (Hf,Fe)P₂ та (Hf,Fe)P

Table 2
Experiment details and results of structure refinements for phases, which are the part of (Hf,Fe)P₂ and (Hf,Fe)P solid solutions

Склад фази	Hf _{0,89(2)} Fe _{0,11(2)} P ₂	Hf _{0,715(5)} Fe _{0,285(5)} P ₂	Hf _{0,87(2)} Fe _{0,13(2)} P
Твердий розчин	(Hf,Fe)P ₂	(Hf,Fe)P ₂	(Hf,Fe)P
ПГ		<i>Pnma</i>	<i>P6₃/mmc</i>
СТ		PbCl ₂	TiAs
Періоди ґратки (Å)	<i>a</i> = 6,4664(3); <i>b</i> = 3,4980(2); <i>c</i> = 8,6424(4)	<i>a</i> = 6,45554(9); <i>b</i> = 3,49236(5); <i>c</i> = 8,6283(1)	<i>a</i> = 3,64010(7); <i>c</i> = 12,3365(4)
<i>D</i> _{об} (г/см ³)	7,702(1)	7,0045(3)	9,0539(6)
Дифрактометр		ДРОН-3 М	
Випромінювання		Cu Kα; λ = 1,54185	
<i>μ</i> _{реф} (см ⁻¹)	1077,66	1015,89	1368,68
Спосіб уточнення		Повнопрофільний	
2θ _{max} i (sinθ/λ) _{max}	90,0; 0,459	90,21; 0,459	90,21; 0,459
<i>R</i> _i ; <i>R</i> _p	0,0605; 0,1422	0,0620; 0,1196	0,0673; 0,1655

Таблиця 3
Параметри атомів у структурі фаз з областей гомогенності твердих розчинів (Hf,Fe)P₂ та (Hf,Fe)P

Table 3
Atomic parameters for phases, which are the part of (Hf,Fe)P₂ and (Hf,Fe)P solid solutions

Атом	ПСТ	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> _{ізо} , Å ²
Hf_{0,89(2)}Fe_{0,11(2)}P₂					
0,89(2)Hf+0,11(2)Fe	4c	0,2798(4)	1/4	0,1629(3)	2,03(7)
P1	4c	0,889(2)	1/4	0,0400(1)	2,7(3)
P2	4c	0,909(2)	1/4	0,641(2)	3,0(3)
Hf_{0,715(5)}Fe_{0,285(5)}P₂					
0,715(5)Hf+0,285(5)Fe	4c	0,2781(1)	1/4	0,16329(9)	0,93(2)
P1	4c	0,8869(6)	1/4	0,0385(5)	1,35(9)
P2	4c	0,9114(5)	1/4	0,6400(5)	1,95(9)
Hf_{0,87(2)}Fe_{0,13(2)}P					
0,87(2)Hf+0,13(2)Fe	4f	1/3	2/3	0,1164(1)	1,01(4)
P1	2a	2/3	2/3	3/4	2,4(3)
P2	2d	0	0	0	2,2(2)

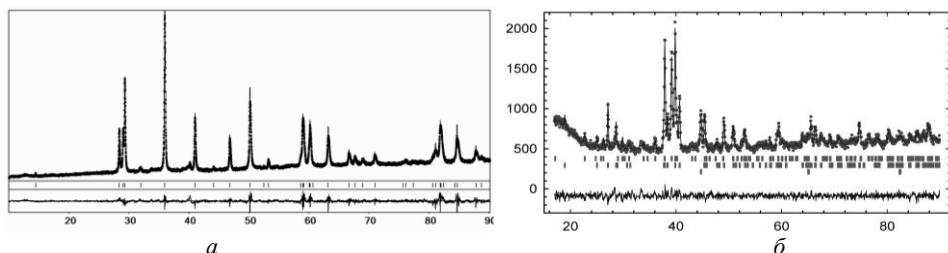


Рис. 3. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми фази Hf_{0,87(2)}Fe_{0,13(2)}P (а) та зразка складу Hf₁₄Fe₅₃P₃₃ (б): 1 – відбиття фази Hf₂Fe₄P₃; 2 – відбиття фази HfFeP; 3 – відбиття фази Fe

Fig. 3. Observed, calculated and difference X-ray diffraction patterns of Hf_{0,87(2)}Fe_{0,13(2)}P phase (a) and Hf₁₄Fe₅₃P₃₃ sample (b): 1 – Hf₂Fe₄P₃; 2 – HfFeP; 3 – Fe

Згідно з результатами фазового аналізу виявлено області гомогенності відомих тернарних фосфідів. За зміною періодів ґраток (рис. 4) визначено межі їхнього існування, а склади описують формулами $\text{Hf}_{1,20-0,85}\text{Fe}_{0,80-1,15}\text{P}$ та $\text{Hf}_{4,1-3,7}\text{Fe}_{0,9-1,3}\text{P}$. Варто зазначити, що уточнення кристалічної структури сполуки $\text{Hf}_{1,20-0,85}\text{Fe}_{0,80-1,15}\text{P}$ показало, що за еквіатомного складу немає статистичного заповнення атомами кристалографічних позицій ($R_1 = 0,093$, $R_p = 0,251$).

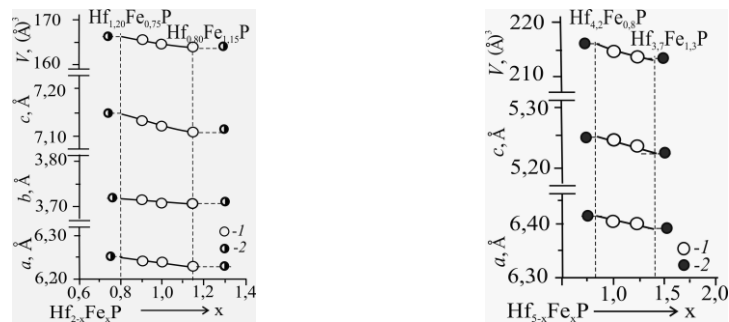


Рис. 4. Залежність параметрів та об'єму елементарних комірок фосфідів

$\text{Hf}_{1,20-0,85}\text{Fe}_{0,80-1,15}\text{P}$ та $\text{Hf}_{4,1-3,7}\text{Fe}_{0,9-1,3}\text{P}$ від вмісту Fe

Fig. 4. Dependence of the lattice parameters and the unit cell volume V of $\text{Hf}_{1,20-0,85}\text{Fe}_{0,80-1,15}\text{P}$ and $\text{Hf}_{4,1-3,7}\text{Fe}_{0,9-1,3}\text{P}$ phosphides vs. the concentration of Fe

На розрізі 0,33 мол. частки P за вмісту гафнію 0,10 мол. частки виявлено існування нового тернарного фосфиду. Індексвання дифрактограм показало на ймовірну належність структури цього фосфиду до структурного типу $\text{Zr}_5\text{Co}_{19}\text{P}_{12}$ [23]. Спроби одержати однофазний зразок, який містив би цей фосфід, ні безпосередньо з порошків металів, ні методом лігатур були безуспішними. Тому для встановлення кристалічної структури обрали зразок складу $\text{Hf}_{14}\text{Fe}_{53}\text{P}_{33}$, який містив найбільше нової фази. Під час уточнення структури за моделлю структурного типу $\text{Zr}_5\text{Co}_{19}\text{P}_{12}$ не вдавалось уточнити координати атомів Fe у позиції 2e, що привело до думки, що ця сполука кристалізується в іншому типі, спорідненому до типу $\text{Zr}_5\text{Co}_{19}\text{P}_{12}$. До того ж, дослідження зразка $\text{Hf}_{14}\text{Fe}_{53}\text{P}_{33}$ методом ЕДРС аналізу (рис. 5) показало, що склад нової сполуки можна описати формулою $\sim\text{Hf}_2\text{Fe}_4\text{P}_3$. Отже, для подальших розрахунків обрано структурний тип $\text{Hf}_2\text{Co}_4\text{P}_3$ [24]. Досить низькі значення R -факторів підтвердили правильність обраної моделі структури. Деталі експерименту та кристалографічні характеристики фази наведено в табл. 4 та 5, а дифрактограму показано на рис. 3, б.

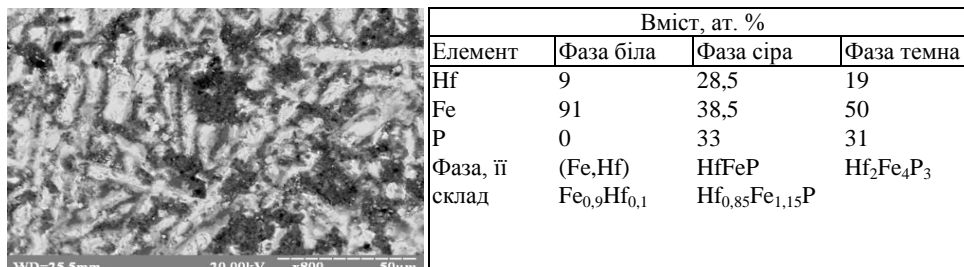


Рис. 5. Результати ЕДРС аналізу зразка складу $\text{Hf}_{14}\text{Fe}_{53}\text{P}_{33}$

Fig. 5. The results of EDX analyses for $\text{Hf}_{14}\text{Fe}_{53}\text{P}_{33}$ sample

У двошаровій структурі $\text{Hf}_2\text{Fe}_4\text{P}_3$ (СТ $\text{Hf}_2\text{Co}_4\text{P}_3$) атоми Р розташовані всередині тригональних призм з атомів металів з трьома додатковими атомами навпроти прямокутних граней (КЧ 9). Призми, з'єднані основами, утворюють колони вздовж осі z , фрагменти яких зміщені на половину висоти комірки. Колони з призм з'єднуються спільними ребрами у звивисті замкнені канали. Ця структура є похідною від структури типу Fe_2P з аналогічним розташуванням фрагментів тригональних призм. Близькоспоріднена до типу $\text{Hf}_2\text{Co}_4\text{P}_3$ структура типу $\text{Zr}_5\text{Co}_{19}\text{P}_{12}$ відрізняється тим, що одне з положень атомів металу більшого розміру зайняте атомами меншого розміру, а позиція (0 0 0) атома металу меншого розміру заповнена наполовину. Цікаво, що у двох близько споріднених системах Zr-Fe-P та Hf-Fe-P утворюються тернарні фосфіди, в яких реалізуються три типи структур: $\text{Fe}_2\text{P-Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7\text{-Hf}_2\text{Co}_4\text{P}_3$. Розташування тригональних призм атомів фосфору у структурах проілюстровано на рис. 6.

Таблиця 4

Деталі експерименту та результати уточнення структури фаз у зразку складу $\text{Hf}_{14}\text{Fe}_{53}\text{P}_{33}$

Table 4

Experiment details and results of structure refinements for phases from $\text{Hf}_{14}\text{Fe}_{53}\text{P}_{33}$ sample

Фаза	$\text{Hf}_2\text{Fe}_4\text{P}_3$	HfFeP	Fe
Вміст фази (%)	45(2)	41(2)	14(1)
Тип структури	$\text{Hf}_2\text{Co}_4\text{P}_3$	TiNiSi	W
Просторова група	$P-62m$	$Pnma$	$Im-3m$
Періоди ґратки (Å)	$a = 11,972(2);$ $c = 3,5941(7)$	$a = 6,2342(8);$ $b = 3,7119(4);$ $c = 7,142(1)$	$a = 2,8672(4)$
Розрахована густина (г/см^3)	10,024	10,696	7,869
Дифрактометр порошковий	ДРОН-3М, Cu K α , $\lambda = 1,54185$ Å		
Спосіб уточнення	Повнопрофільний		
$2\theta_{\text{max}}$ і $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}}$	89,90 0,458		
Текстура в напрямі [1 0 0]	0,08(3)	0,09(2)	–
$R_F; R_{\text{Bragg}}$	6,02; 4,24	5,65; 4,16	1,74; 1,82
$R_P; R_{\text{WP}}$	3,66; 4,66		

Таблиця 5

Параметри атомів у структурах фаз $\text{Hf}_2\text{Fe}_4\text{P}_3$, HfFeP та Fe

Table 5

Atomic parameters for phases $\text{Hf}_2\text{Fe}_4\text{P}_3$, HfFeP and Fe

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{зар.}}, \text{Å}$
$\text{Hf}_2\text{Fe}_4\text{P}_3$					
Hf1	3g	0,849(3)	0	1/2	1,5(7)
Hf2	3f	0,462(4)	0	0	1,5(7)
Hf3	2c	1/3	2/3	0	1,5(7)
Fe1	6k	0,655(7)	0,142(5)	0	1,5(7)
Fe2	6j	0,875(7)	0,194(6)	0	1,5(7)
Fe3	3g	0,286(8)	0	1/2	1,5(7)
Fe4	1a	0	0	0	1,5(7)
P1	6k	0,834(9)	0,308(7)	1/2	1,5(7)
P2	3f	0,198(5)	0	0	1,5(7)
P3	3f	0,663(9)	0	0	1,5(7)
HfFeP					
Hf	4c	0,022(1)	1/4	0,1799(8)	1,2(5)
Fe	4c	0,156(3)	1/4	0,565(3)	1,2(5)
P	4c	0,788(6)	1/4	0,623(5)	1,2(5)
Fe					
Fe	2a	0	0	0	1,1(5)

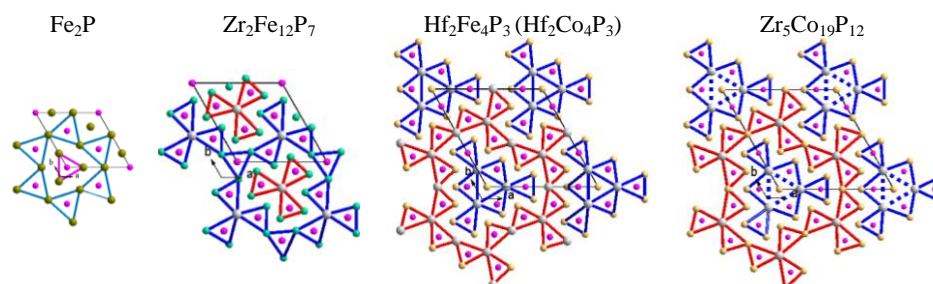


Рис. 6. Укладка тригональних призм атомів Фосфору у гексагональних двошарових структурах, похідних від структури Fe_2P (ПГ $P-62m$), у системах $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{-Fe-P}$
Fig. 6. Packing of trigonal prisms of phosphorus atoms in the hexagonal two-layers structures, related to structure type Fe_2P (space group $P-62m$), in the $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{-Fe-P}$ systems

Отже, за характером взаємодії система Hf-Fe-P найбільш подібна до системи Zr-Fe-P . Відмінністю є утворення фосфіду Hf_4FeP (структура якого належить до структурного типу, Nb_4CoSi , що є надструктурою до типу Al_2Cu). У системі з цирконієм існує бінарна сполука Zr_2Fe саме цього СТ, а тернарної сполуки не виявлено. Відмінністю цих двох систем є існування протяжних твердих розчинів заміщення Hf на Fe на основі фосфідів HfP та HfP_2 . Водночас бінарні фосфіди з нижчим умістом фосфору таких протяжних розчинів не утворюють. Це можна пояснити тим, що у структурах вищих фосфідів атоми електронегативного фосфору перебувають в аніонній формі, а атоми металів – у катіонній. Як відомо, іонні радіуси цих металів відрізняються незначно ($r(\text{Hf}^{4+}) = 0,72$, $r(\text{Fe}^{2+}) = 0,63 \text{ \AA}$ [28]) на відміну від атомних радіусів ($r(\text{Hf}) = 1,67$, $r(\text{Fe}) = 1,24 \text{ \AA}$ [27]), що дає змогу утворюватися протяжним твердим розчинам заміщення саме на основі вищих фосфідів. Подібне явище виявлене в систем Hf-Ti-P [29], у якій теж існують протяжні тверді розчини заміщення $(\text{Hf}, \text{Ti})\text{P}_2$ та $(\text{Hf}, \text{Ti})\text{P}$.

Певна подібність дослідженої системи простежується і з системами Zr-Co-P [2, 25] та Zr-Ni-P [2, 26], в яких на основі сполук $\text{Zr}_2\text{M}'$ (СТ Al_2Cu) утворюються тверді розчини заміщення $\text{Zr}_2\text{M}_{1-x}\text{P}_x$, граничні склади яких Zr_4MP мають впорядковану структуру типу Nb_4CoSi . Аналогічно граничним складом твердого розчину заміщення атомів металу на фосфор є Hf_4NiP [2]. Деяка схожість є також з системами $\{\text{Nb}, \text{Ta}\}\text{-}\{\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}\}\text{-P}$. У цих системах немає бінарних сполук зі структурою типу Al_2Cu , проте утворюються тернарні сполуки Nb_4FeP , Nb_4CoP , Nb_4NiP , Ta_4FeP [2] з СТ Nb_4CoSi , а Ta_4CoP та Ta_4NiP є граничними складами твердих розчинів заміщення. Спільною рисою з іншими системами двох перехідних металів з фосфором є утворення сполук $\text{MM}'\text{P}$ зі структурою типу TiNiSi [30].

1. Lomnytska Ya. F., Kuz'ma Yu. B. New hafnium phosphides with TiNiSi structure type // Ukr. Chim. Journal. 1982. Vol. 47. No. 1. P. 103–104 (in Russian).
2. Lomnytska Ya. F., Kuz'ma Yu. B. New phosphodies with structure type Nb_4CoSi // Neorg. Mater. 1980. Vol. 16. No. 6. P. 1022–1025 (in Russian).
3. Lomnytska Ya., Myhalyna M., Toma O. The components interaction in the Nb-Fe-P system // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2011. Vol. 52. P. 14–21 (in Ukrainian).

4. *Rundqvist S., Nawapong P. C.* The crystal structure of ZrFeP and related compounds // Acta Chem. Scand. 1966. Vol. 20. No. 8. P. 2250–2254.
DOI: <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.20-2250>
5. *Palphiy Ya. F., Kuz'ma Yu. B.* New ternary phosphides with Nb₄CoSi structure type // Dokl. Akad. Nauk USSR. Ser. A. 1977. No. 3. P. 264–266 (in Russian).
6. *Lomnytska Ya., Lata M.* The interaction of components in the system Zr–Fe–P // Visnyk. Lviv. University, Ser. Chem. 2006. Vol. 47. P. 12–17 (in Ukrainian)
7. *Ganglberger E.* Die Kristallstruktur von Fe₁₂Zr₂P_{7.0} // Monatsh. Chem. 1968. Bd. 99. No. 2. S. 557–565. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00901204>
8. *Aksel'rud L. G.* CSD97–Universal program package for single crystal and powder data treatment. Version No. 7 / L. G. Akselrud, Yu. N. Grin, V. K. Pecharsky, P. Yu. Zavalij. 1997. *Akselrud L., Grin Yu.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Cryst. 2014. Vol. 47. P. 803–805. DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>
9. *Rodriguez–Carvajal J.* Recent developments of the program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
10. *Masciocchi N.* The Contribution of Powder Diffraction Methods to Structural Crystallography: Rietveld and Ab-initio Techniques // Rigaku J. 1997. Vol. 14. No. 2. P. 9–16.
11. *Okamoto H.* Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys // American Society for metals. 2000. 827 p.
12. *Shank F.* Structures of binary alloys. Moscow: Metallurgy, 1973. 760 p. (in Russian)
13. *Ikeda K.* Ferromagnetism in hexagonal and cubic Fe₂Hf compounds // Z. Metall. 1977. Vol. 68. P. 195–198.
14. *Cekic B., Prelesnik B., Koicki S.* et al. Refinement of the crystal structure of Hf₂Fe // J. Less–Com. Met. 1991. Vol. 171. P. 9–15.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(91\)90257-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(91)90257-5)
15. *Villars P.* Pearson's Handbook Desk Edition. Crystallographic Data for Intermetallic Phases // Metals Park OH 44073. 1997. Vol. 1, 2. 2888 p.
16. *Kleinke H., Franzen H.* Das binare Phosphid Hf₇P₄ – ein unerwartetes Syntheseprodukt // Angew. Chem. 1996. Bd. 108. Iss. 17. S. 2062–2064.
DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.19961081710>
17. *Lundström T.* The crystal structure of Hf₃P₂ // Acta Chem. Scand. 1968. Vol. 22. P. 2191–2199. DOI: <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.22-2191>
18. *Lundström T., Ersson N.* Refinement of the crystal structure of Hf₂P // Acta Chem. Scand. 1968. Vol. 22. P. 1801–1808. DOI: <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.22-1801>
19. *Huang C.-C., Neuhausen J., Tremel W.* Hf₂₇Si₆P₁₀, a novel metal-rich compound with P2 groups // Chem. Comm. 2000. Iss. 1. P.17–18. DOI: <https://doi.org/10.1039/A906873B>
20. *Jeitschko W., Braun D. J.* Synthesis and crystal structure of the iron polyphosphide FeP₄ // Acta Cryst. B. 1978. No. 34. P. 3196–3201.
DOI: <https://doi.org/10.1107/S056774087801047X>
21. *Sugitani M., Kinomura N., Koizumi M., Kume S.* Preparation and properties of a new iron phosphide FeP₄ // J. Solid State Chem. 1978. No. 26. P. 195–201.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(78\)90152-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(78)90152-4)
22. *Evain M.* Crystal structure of a new FeP₄ modification / M. Evain, R. Brec, S. Fiechter, H. Tributsch // J. Solid State Chem. 1987. No. 71. P. 40–46.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90140-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90140-X)

23. Ghetta V., Chaudouet P., Madar R. et al. Structural chemistry of a new ternary zirconium cobalt phosphide, $Zr_5Co_{19}P_{12}$ // *J. Less-Common Met.* 1986. No. 120. P. 197–201. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(86\)90644-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(86)90644-2)
24. Ganglberger E. Die Kristallstruktur von $Co_4Hf_2P_3$ // *Monatsh. Chem.* 1968. Vol. 99. S. 566–574. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00901205>
25. Lomnytska Ya. F., Kuz'ma Yu. B. The interaction of phosphorus with zirconium and cobalt // *Izv. Akad. Nauk USSR. Neorg. Mater.* 1982. No. 8. P. 1385–1386 (in Russian).
26. Lomnytska Ya. F., Kuz'ma Yu. B. Interaction of components in the Zr–Ni–P system // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 1991. Vol. 31. P. 24–28 (in Ukrainian).
27. Emsley J. *Die Elemente.* // Walter de Gruyter. Berlin – New York, 1994. 247 p.
28. Wiler H. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* // Walter de Gruyter. Berlin – New York, 1995. P. 1838–1840.
29. Lomnytska Ya., Dzevenko M., Oliynyk A. et al. The phase equilibria and crystal structure of the phases in the Hf–Ti–P system // *J. Alloys Comp.* 2015. Vol. 633. P. 75–82. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.253>
30. Lomnytska 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. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00134-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00134-0)

COMPONENT INTERACTION IN Hf–Fe–P SYSTEM

Ya. Lomnytska*, M. Dzevenko, B. Stelmakhovych, N. Kirichuk

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: yalomnytska@gmail.com*

Component interaction in Hf–Fe–P system has been studied using X-ray powder methods and isothermal sections of phase diagrams have been constructed at 1070 K in the range up to 67 at. % P. Study samples have been prepared from mixtures of Hf, Fe, and P powders, each of purity higher than 99.9 %, which have been pressed into pellets and subjected to appropriate heat treatment depending on phosphorus content. The samples with P content of less than 35 at. % have been synthesized in arc-furnace. The samples with P content of more than 35 at. % have been just sintered at 1070 K. All samples were annealed at 1070 K for 800 hours.

The majority of binary compounds do not dissolve the third component. The exception is existence of substitution type solid solutions based on binary phosphides HfP_2 (structure type $PbCl_2$, space group $Pnma$) – $Hf_{0.715(5)}Fe_{0.285(5)}P_2$ ($a = 6.4555(1)$, $b = 3.49236(5)$, $c = 8.6283(1)$ Å) and HfP (structure type $TiAs$, space group TiP) – $Hf_{0.87(2)}Fe_{0.13(2)}P$ ($a = 3.6401(1)$, $c = 12.3365(4)$ Å). In homogeneity ranges of ternary and binary phases, the substitution of hafnium by ferrum takes place.

The three ternary compounds exist in Hf–Fe–P system at this temperature. Two of them have homogeneity regions and their compositions can be represented as $Hf_{1.20-0.85}Fe_{0.80-1.15}P$ (structure type $TiNiSi$, space group $Pnma$, $a = 6.256(2)$ – $6.229(2)$, $b = 3.717(1)$ – $3.7058(9)$, $c = 7.152(2)$ – $7.111(2)$ Å) and $Hf_{4.1-3.7}Fe_{0.9-1.3}P$ (structure type Nb_4CoSi , space group $P4/mcc$, $a = 6.418(1)$ – $6.397(2)$, $c = 0.5246(2)$ – $0.5225(2)$ Å). The crystal structure investigation of the new ternary phosphide $Hf_2Fe_3P_3$ has been performed by means of X-ray powder method. This compound is isotypical to the

Hf₂Co₄P₃-type structure (space group *P*-62*m*, *a* = 11.972(2), *c* = 3.5941(7)Å). In the two-layered structure of Hf₂Fe₄P₃ compound, P atoms are located inside trigonal prisms, which are built from six metal atoms with three additional atoms in front of the rectangular faces. These trigonal prisms, connected to each other with bases, form columns along the *c* direction. The columns of prisms are joined by common edges in winding closed channels.

Keywords: phosphide, phase equilibrium, substitution type solid solution.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2017

Прийнята до друку 11.04.2018