



难熔金属-低熔点金属 Hf-Sb 二元系 局部相平衡研究

张玉碧

(河南工程学院 机械工程学院, 郑州 451191)

摘要: Hf-Sb 二元系作为热电材料 Half-Heusler 合金的重要组元, 因 Hf(2227 °C)与 Sb(630 °C)熔点相差 1597 °C, 为 Hf-Sb 二元相图的测定带来极大困难。本研究采用螺纹密封在室温下制成固-液 Hf-Sb 二元扩散偶, 在 750~950 °C 五个温度点恒温退火 14 d, 获得了五组扩散偶样品, 并对其进行了相平衡组织分析和成分测定。结果表明: 经电子探针组织观察和成分分析, 发现了严格计量比化合物 HfSb_2 、有溶解度范围的 (HfSb) 和固溶体相 (Hf) 三个平衡相, 获得了相应温度下的 Hf-Sb 二元系的相平衡关系和共轭平衡成分。其中, 化合物 (HfSb) 成分范围为 48.41%~52.23% Sb, 随着温度的增高, Hf-Sb 互溶范围有扩大趋势; 化合物 HfSb_2 高温下不稳定, 在 900 °C 以上发生偏晶分解。

关键词: Hf-Sb 二元系; 扩散偶; 相平衡; 相图

文章编号: 1004-0609(2022)-07-1983-08

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

引文格式: 张玉碧. 难熔金属-低熔点金属 Hf-Sb 二元系局部相平衡研究[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(7): 1983-1990. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42003

ZHANG Yu-bi. Study on local phase equilibrium of Hf-Sb binary system with refractory metal Hf and low melting point metal Sb[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(7): 1983 - 1990. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42003

热电材料可以实现热能与电能直接转换, 作为绿色环保能源材料有着广阔的应用前景, 研究和开发新型热电材料是能源材料研究的一个重要方向。Half-Heusler 合金自身具有较高的室温电导率和 Seebeck 系数(约 300 mV/K), 作为一种新型的高温区热电材料受到广泛关注^[1-4]。目前, 有关 Half-Heusler 合金的研究主要集中于 n 型 (Ti, Zr, Hf)NiSn^[1-2] 和 p 型 (Ti, Zr, Hf)CoSb^[3-4] 化合物。SCHWALL 等^[1]在研究 n 型 (Ti, Zr, Hf)NiSn 化合物的热电性能(在 700 K 时热电优值系数达到 1.5)时发现: 基体中 Ni、Zr、Sn 元素分布均匀, 而富 Ti

相和富 Hf 相呈半共格界面, 材料内部存在结构相同而成分不同的调幅分解两相组织; 这样的结构可以在不影响电导率的同时加强声子散射, 降低材料的热导率。为进一步探索调幅分解的组织结构, RAUSCH 等^[3]选取 (Ti, Hf)CoSb 化合物, 采用同步加速辐射技术对化合物中短程和长程有序点阵进行分析, 检测发现 TiCoSb 和 HfCoSb 单相组织都具有高度长程有序的晶格点阵, (Ti, Hf)CoSb 化合物可以看作由单相 HfCoSb 和单相 TiCoSb 组成的调幅分解组织, (Hf, Ti)CoSb 的热导率较低是由调幅分解

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(182300410253); 河南省高校科技创新团队支持计划资助项目(18IRTSTHN005)

收稿日期: 2021-07-08; **修订日期:** 2021-09-09

通信作者: 张玉碧, 教授, 博士; 电话: 0371-62508846; E-mail: ybzhang@126.com

组织增强声子散射所致。

由于Half-Heusler合金热电材料的调幅分解纳米组织特征可以大幅提高其热电性能,人们对Half-Heusler合金体系相平衡给予了广泛关注^[5-7]。然而,迄今为止,人们对于p型(Ti, Zr, Hf)CoSb热电材料相平衡关系和热力学研究还很有限。STADNYK等^[5]报道了Ti-Co-Sn和Ti-Co-Sb三元系在870 K和1070 K时的两个等温截面。ROMAKA等^[6]采用XRD和金相法对Zr-Co-Sb三元系的相平衡关系进行了研究,在870 K发现4个三元化合物,即ZrCoSb (MgAgAs型)、Zr₆CoSb₂ (K₂UF₆型)、Zr₅CoSb₃ (Hf₅CuSn₃型)和Zr₅Co_{0.5}Sb_{2.5} (W₅Si₃型)。RAUSCH等^[7-8]基于n型(Ti, Zr, Hf)NiSn化合物组织的调幅分解相平衡特性,对p型(Ti, Zr, Hf)CoSb Half-Heusler合金体系进行系统研究,利用常规的电弧熔炼获得了具有本征调幅分解的铸态(Hf_{0.5}Ti_{0.5})CoSb_{0.8}Sn_{0.2}化合物^[7],并进一步通过合成Ti_{0.5}Hf_{0.5}CoSb_{0.85}Sn_{0.15}化合物证实: Hf-Ti组分优化组合可以获得本征调幅分解组织,而用Sn取代Sb可以调整载流子浓度,可以综合改善材料的热电性能^[8]。

对于Hf-Sb二元体系,早期报道仅限于Hf-Sb二元系中间相的一些晶体学数据^[9-13]。涉及的中间相主要有正交晶系Sb₂Zr型 α HfSb₂^[9](晶胞参数为: $a=1.496$ nm, $b=0.986$ nm, $c=0.385$ nm)、四方晶系Cu₂Sb型 β HfSb₂^[10](晶胞参数为: $a=0.3916$ nm, $c=0.8678$ nm)、四方晶系Ni₃P型Hf₃Sb^[11](晶胞参数为: $a=1.123$ nm, $c=0.565$ nm)、立方晶系FeSi型

HfSb($a=0.559$)或正交晶系HfSb^[12](晶胞参数为: $a=1.387$ nm, $b=1.036$ nm, $c=0.378$ nm)。由于Hf、Sb两元素熔点的巨大差异(Hf元素熔点为2226.85 °C, Sb元素熔点为630.85 °C)、Hf粉在高压下易爆、Sb在高温下存在气化污染等综合因素的影响,传统测定相图的合金法(MA)、差热分析法(DTA)、扩散偶法都无法测得Hf-Sb合金相平衡信息,这为建立Hf-Sb二元相图带来极大困难,有关该二元系的实验测得的相平衡信息至今未见报道。为此,本文通过螺纹密封制得Hf-Sb固-液扩散偶,经历14 d退火处理,成功测得了该二元系的部分相平衡信息和共轭平衡成分。

1 实验

实验材料采用高纯Hf圆柱(直径为10 mm, 高为20 mm, 纯度为99.95%)和金属Sb粉(纯度为99.99%),两者均由中诺新材料科技有限公司(北京)提供。为防止高温退火处理时Sb的挥发,实验将Hf圆柱通过攻丝加工成内径为6 mm的螺纹孔,用丙酮清洗干燥后,将加热至液态的Sb倒入Hf圆柱体内,用同材质的Hf螺帽将孔拧紧密封,制成固-液式扩散偶。再将Hf-Sb扩散偶置于真空石英管内(真空度为 10^{-3} Pa),充Ar气(纯度为99.999%)保护,制样过程见图1。将制成的石英管置于马弗炉内,分别在750 °C、800 °C、850 °C、900 °C、950 °C五个温度下恒温退火14 d,取出后立即水淬,获得扩散偶样品。再将样品沿中线切割,清洗后用800#、

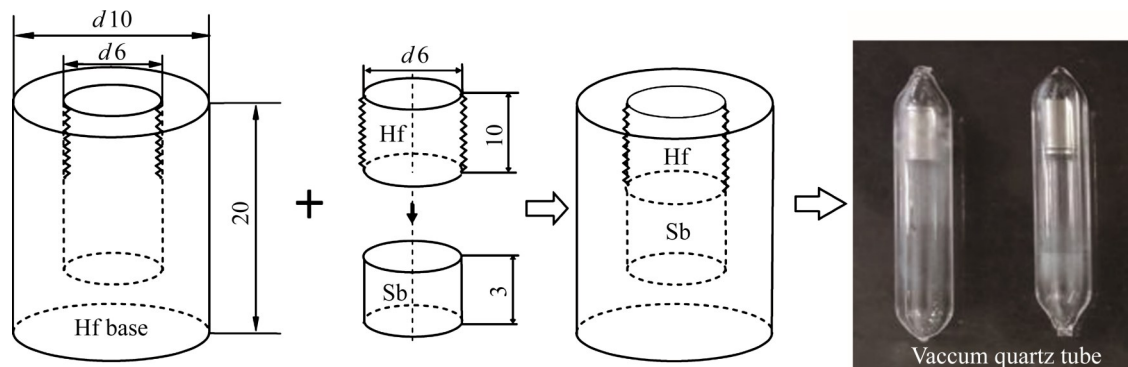


图1 Hf-Sb二元扩散偶的制备过程

Fig. 1 Prepared process of Hf-Sb binary diffusion couples (Unit: mm)

1000#、1200#、1500#砂纸逐级打磨、抛光、清洗、干燥处理,用EPMA-1600型电子探针(日本岛津,加速电压为30 kV, LiF分光晶体)进行背散射组织观察和二次电子成分测定,获取相平衡信息。成分测定时采用点、线、面三者结合的方式,描述Hf和Sb成分分布。成分线扫描方向垂直于相界交线,间隔一定距离取点进行成分测定,根据仪器精度,将成分误差控制在2%。数据处理以探针所测得的点成分为纵坐标,以测试点到初始点的距离为横坐标建立直角坐标系;由计算机对成分点进行线性拟

合,得出线性方程,再将相界处距离值代入拟合的线性方程,计算出相边界处的成分值,作为两相平衡的共轭成分^[14]。

2 结果与分析

2.1 Hf-Sb 二元系在 750 °C 下的相平衡关系与成分

图2所示为Hf-Sb扩散偶在750 °C时保温退火14 d的组织 and 成分。由图2(a)可知,沿成分扫描线方向,扩散层分为深灰、灰色、浅灰三层均匀组织,厚度分别为120 μm 、100 μm 和220 μm 以外余

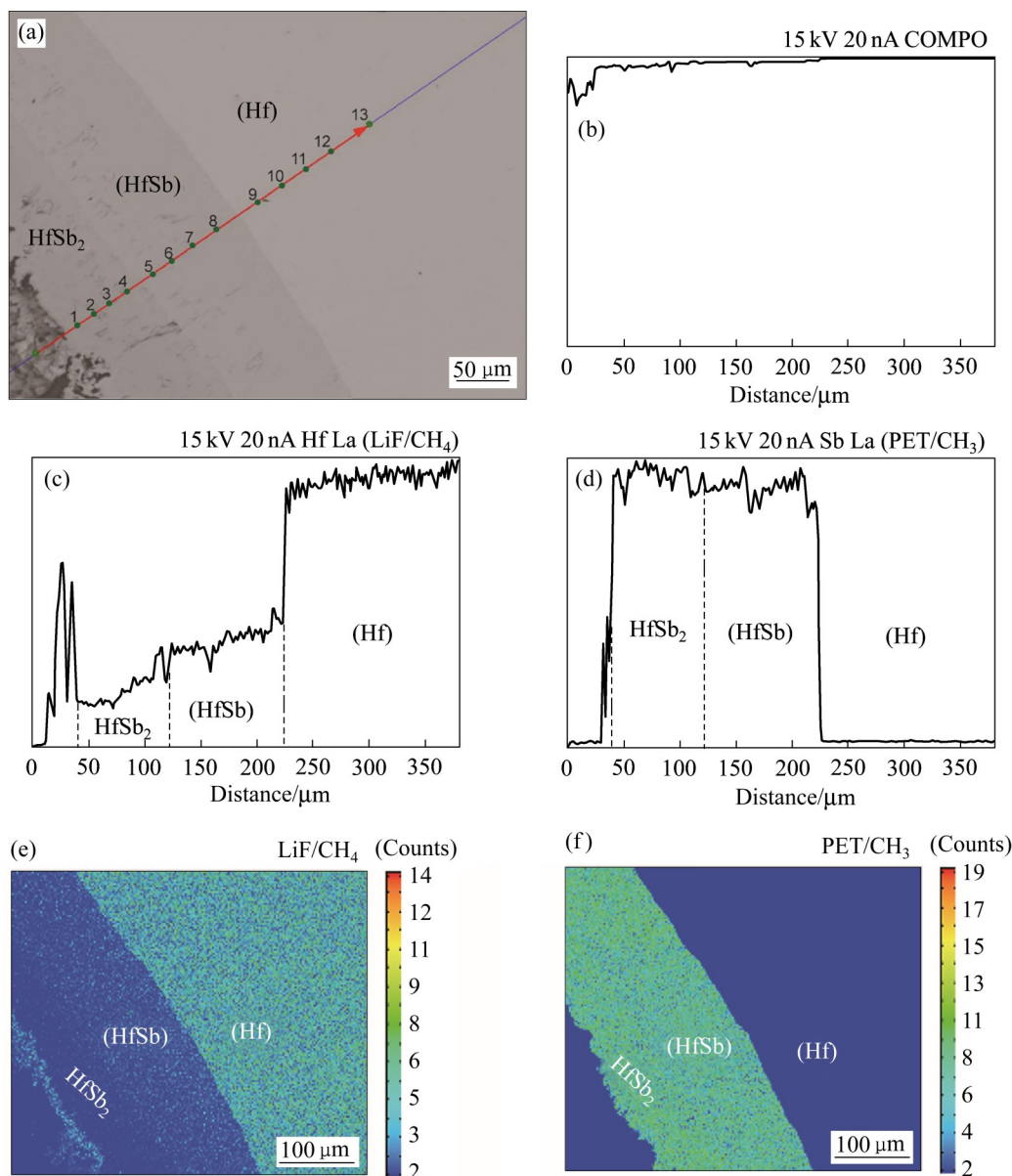


图2 Hf-Sb 二元扩散偶在 750 °C 退火后的背散射组织和二次电子成分

Fig. 2 BSE microstructure (a) and second electron composition ((b)–(f)) of Hf-Sb binary diffusion couple annealed at 750 °C (Line scan images of total composition (b), Hf (c) and Sb (d); area scan maps of Hf (e) and Sb (f))

量。图 2(b)~(f) 分别给出了线扫描和面扫描的 Hf、Sb 成分：图 2(b) 所示为总成分图，图 2(c) 和 (e) 所示为元素 Hf 成分分布，图 2(d) 和 (f) 所示为元素 Sb 成分分布。由图 2 可见，除了因 Sb 挥发形成的孔洞造成的成分波动外，单层内元素成分变化基本是连续的，层边界元素成分存在突变，对应着相边界。由图 2(d) 和 (f) 可知，沿线扫描方向，灰色越深 Sb 含量越多；由二次电子成像面扫描结果看(见图 2(e) 和 (f))，扩散偶相平衡组织也具有明显的三层组织，Hf 和 Sb 元素的分布变化与线扫描结果一致。依据合金相的定义，三层组织符合平衡相的特征，可以判定为三个独立的平衡相组织。图 3 所示为图 2(a) 中电子探针检测点 1~13 的精确成分，可见第一层深灰组织的 Hf 和 Sb 原子成分比(以摩尔分数表示，%)为严格的 1:2，可以认定该相为严格计量比化合物 HfSb_2 ，与文献[9-10, 13]报道相符。灰色的第二层经成分测定，主要为 Hf-Sb 化合物，其原子成分比接近 1:1，但并非严格计量比。根据已知的过渡金属 M-Sb 二元相图，如 Co-Sb^[15]、Ni-Sb^[16]、Fe-Sb^[17]、Cr-Sb^[18]、Co-Fe-Sb^[17, 19] 等推断，HfSb 相也是一种具有一定溶解度范围的化合物，以带括号的 (HfSb) 表示。浅灰色的第三层中 Hf 含量激增，对应 Sb 含量急剧下降，且组织均匀，可以判定该相为 Sb 在 Hf 中的固溶体相，记为 (Hf)。

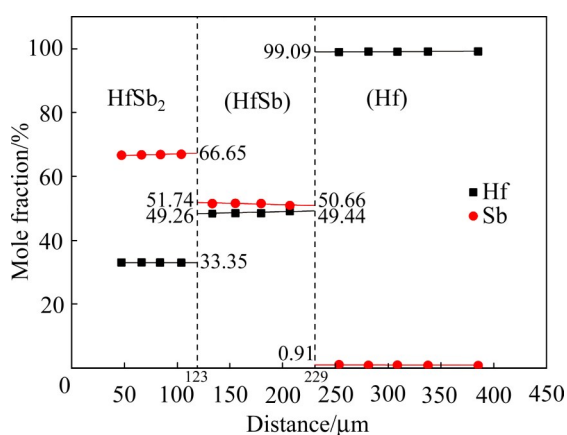


图 3 Hf-Sb 二元扩散偶在 750 °C 退火后的相成分分布

Fig. 3 Phase composition distribution of Hf-Sb binary diffusion couple annealed at 750 °C

2.2 Hf-Sb 二元系在 800 °C 下的相平衡关系与成分

图 4 所示为 Hf-Sb 二元扩散偶在 800 °C 时的组织和成分。由图 4(a) 可以明显看出，左下角为高温

下 Sb 挥发留下的富 Sb 孔洞。实验发现，虽然采用密封螺纹，长期高温保温仍造成低熔点 Sb 的大量挥发，在石英管壁上发现 Sb 元素的气相沉积，造成 Hf 圆柱体内的大量孔洞。与之相邻的深灰色富 Sb 扩散层为 HfSb_2 计量比化合物，扩散层平均厚度约为 60 μm。中间灰色层为 Hf、Sb 互溶形成的有溶解度范围的化合物 (HfSb)，扩散层厚度约 110 μm。远离富 Sb 区浅灰色区域为 Sb 在 Hf 中溶解的固溶体 (Hf)，Sb 溶解量极少，Sb 含量在 0.96%~1.09% 范围内，拟合后外推至相界处的共轭成分为 1.11%。

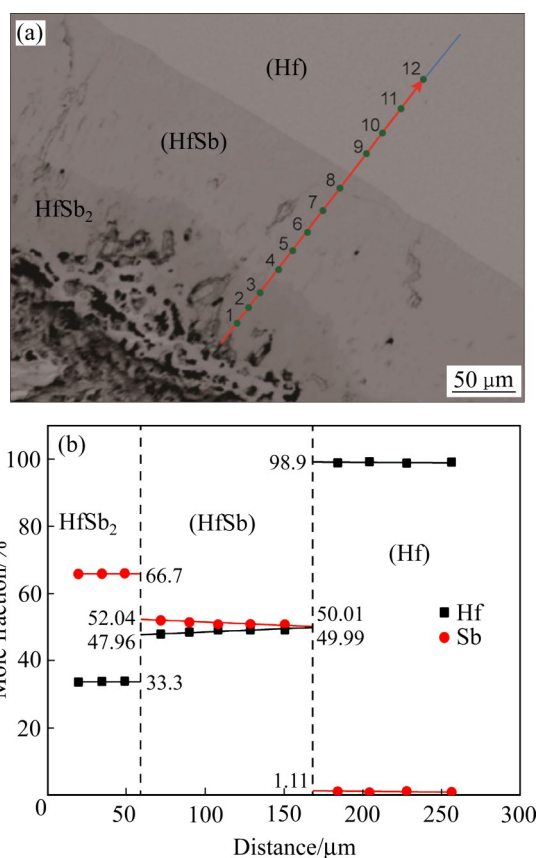


图 4 Hf-Sb 二元扩散偶在 800 °C 退火后的背散射组织和二次电子成分

Fig. 4 BSE microstructure (a) and second electron composition (b) of Hf-Sb binary diffusion couple annealed at 800 °C

2.3 Hf-Sb 二元系在 850 °C 下的相平衡关系与成分

图 5 所示为 Hf-Sb 二元扩散偶在 850 °C 扩散退火后的组织和成分图。由图 5(a) 可见，扩散层仍然分为三层，经二次电子成分测定，深灰色扩散层为 HfSb_2 ，中间灰色层为 Hf 和 Sb 的互溶化合物 (HfSb)，最右侧浅灰色层为 Sb 在 Hf 中的固溶体

(Hf)。图(c)和(d)所示分别为 Hf 和 Sb 面扫描的成分分布, Hf 含量在 HfSb_2 、(HfSb)、(Hf) 三个相中逐渐增大, 分别为 33.3%、47.77%~50.66% 和 98.86%。

2.4 Hf-Sb 二元系在 900 °C 和 950 °C 下的相平衡关系与成分

图 6 和 7 所示分别为 Hf-Sb 扩散偶在 900 °C 和

950 °C 的组织 and 成分。由组织图可见, 扩散层变为两层结构, 经成分测定, 深灰色层为 (HfSb) 化合物, 浅灰色层为 (Hf) 固溶体, 没有发现 HfSb_2 化合物。依据 Co-Sb、Ni-Sb、Fe-Sb、Cr-Sb 和 Co-Fe-Sb 等^[15-19]过渡金属 M 与 Sb 的二元相图发现, MSb_2 型化合物具有较低的熔点, 在高温下不稳定, 会发生偏晶转变, 分解生成液相和 (MSb) 型化合物。在

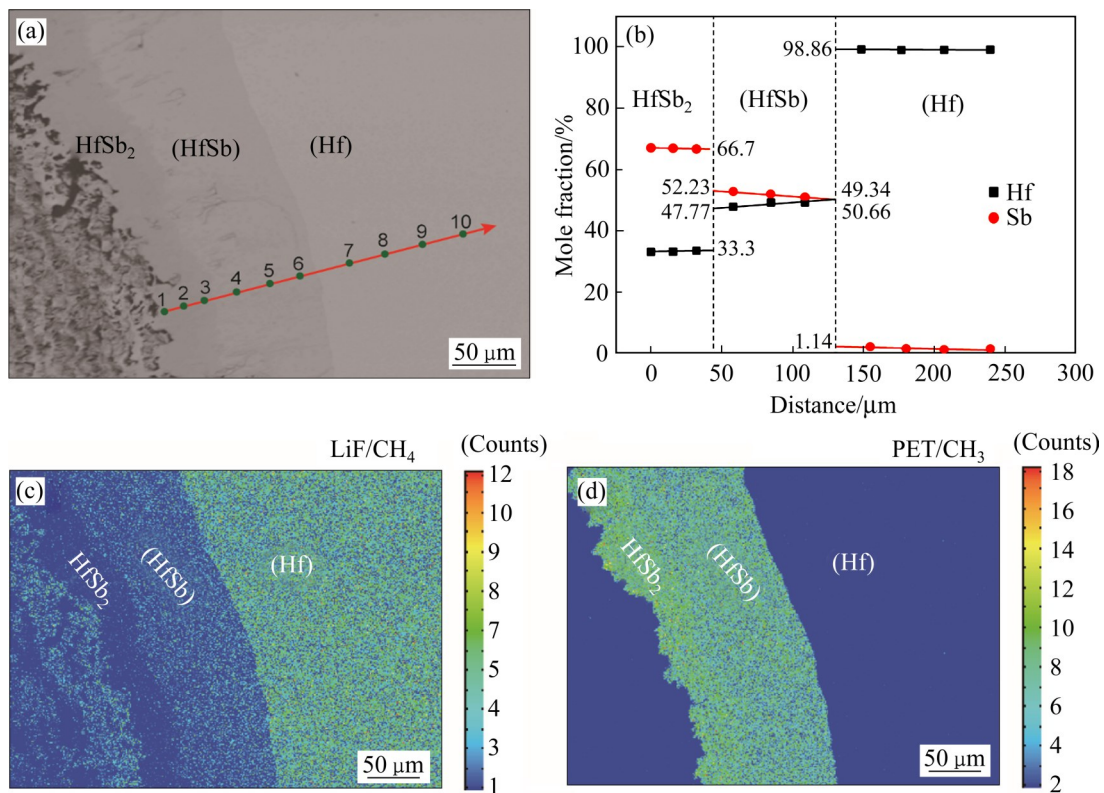


图 5 Hf-Sb 二元扩散偶在 850 °C 退火后的背散射组织和二次电子成分

Fig. 5 BSE microstructure (a) and second electron composition ((b)–(d)) of Hf-Sb binary diffusion couple annealed at 850 °C

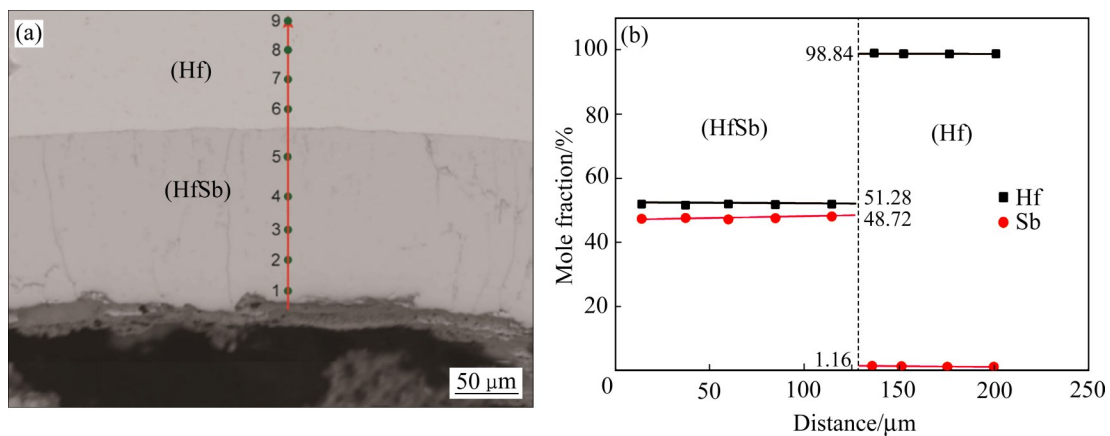


图 6 Hf-Sb 二元扩散偶在 900 °C 退火后的背散射组织和二次电子成分

Fig. 6 BSE microstructure (a) and second electron composition (b) of Hf-Sb binary diffusion couple annealed at 900 °C

900 ℃ 以上没有再出现 HfSb_2 化合物, 说明在该温度下 HfSb_2 可能已经发生分解, 实际的反应类型和分解温度还需要进一步实验证实。

2.5 Hf-Sb 二元相图

通过对 Hf-Sb 二元扩散偶在 750~950℃ 等五个温度下的相平衡组织进行分析和成分测定, 并依据图 3、图 4(b)、图 5(b)、图 6(b)、图 7(b)中各点成

分, 再经计算机拟合的线性方程, 外推至两相边界处, 可以得到两相平衡的共轭成分。共轭成分汇总如表 1 所示, 表 1 中的括号()表示具有一定的溶解度。依据本次实验测得的成分数据, 参考已经测得的过渡金属 M-Sb 二元合金相图、Hf 熔点 2226.85 ℃ 和 Sb 熔点 630.85 ℃ 等相图信息^[13, 15-19], 构建了 Hf-Sb 二元相图如图 8 所示, 图中虚线部分为待定的温度-成分线, 需进一步实验加以确认。

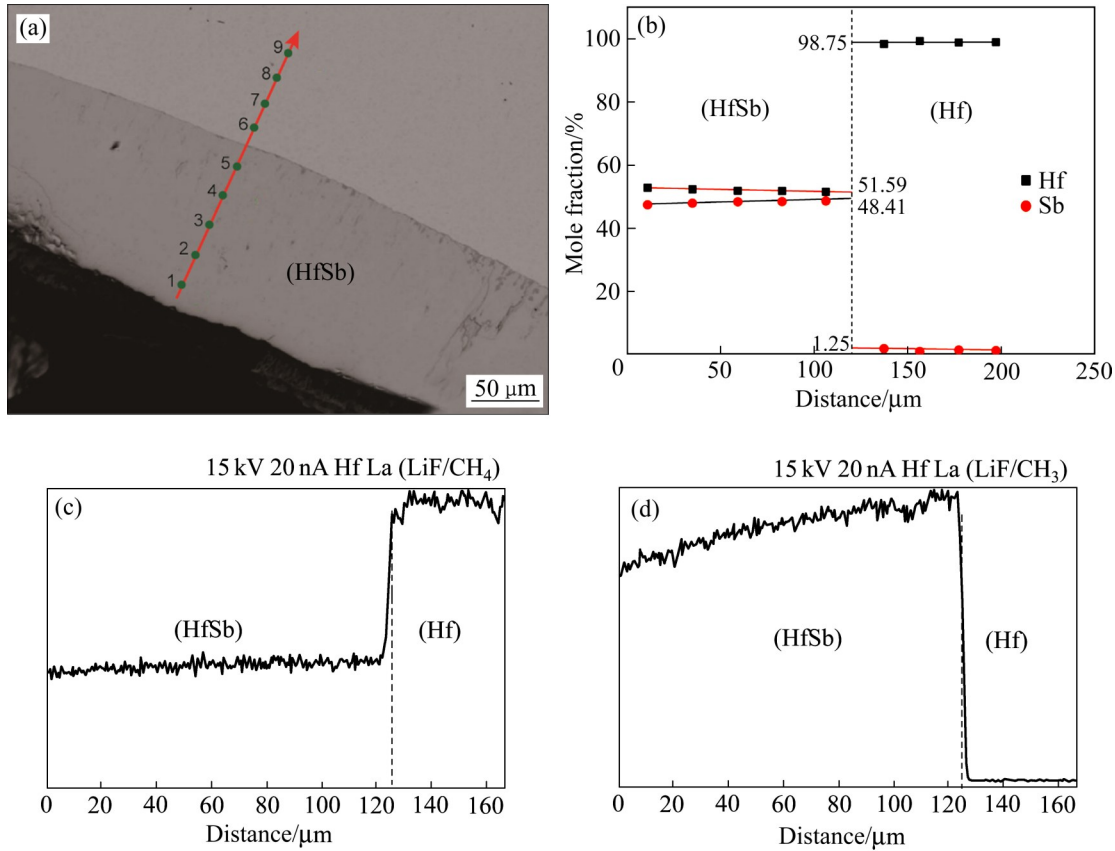


图7 Hf-Sb 二元扩散偶在 950 ℃ 退火后的背散射组织和二次电子成分
Fig. 7 BSE microstructure (a) and second electron composition (b) of Hf-Sb binary diffusion couple annealed at 950 ℃

表1 Hf-Sb 扩散偶相平衡组织的共轭成分

Annealing temperature/℃	Mole fraction/%							
	$\text{HfSb}_2/(\text{HfSb})$				$(\text{HfSb})/(\text{Hf})$			
	HfSb_2		(HfSb)		(HfSb)		(Hf)	
	Hf	Sb	Hf	Sb	Hf	Sb	Hf	Sb
750	33.35	66.65	49.26	51.74	49.44	50.56	99.09	0.91
800	33.30	66.70	47.96	52.04	49.99	50.01	98.89	1.11
850	33.30	66.70	47.77	52.23	50.66	49.34	98.86	1.14
900	—	—	—	—	51.28	48.72	98.84	1.16
950	—	—	—	—	51.59	48.41	98.75	1.25

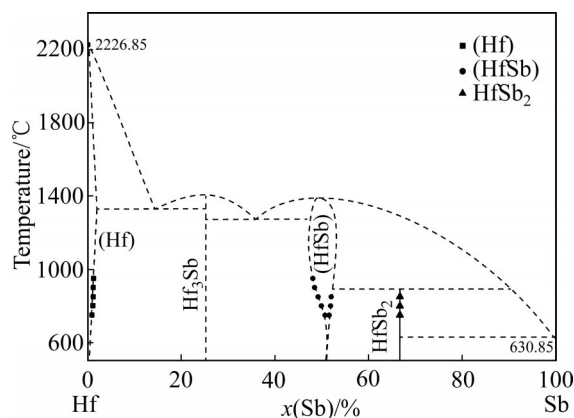


图8 Hf-Sb 二元相图

Fig. 8 Phase diagram of Hf-Sb binary system

3 结论

1) Hf-Sb 二元系中存在固溶体(Hf)相、有溶解度范围的化合物(HfSb)相和严格计量比化合物 HfSb₂。未检测到文献[11]报道的 Hf₃Sb 相。

2) 化合物 HfSb₂ 在 750~850 °C 温度范围内存在, 在 900 °C 以上未检测到, 可能发生偏晶分解反应, 分解温度在 850~900 °C 之间。

3) 在 750~950 °C 之间, Sb 在 Hf 中的溶解度随温度增高而增加, 溶解范围为 0.91%~1.25%, 形成固溶体(Hf)相。由于高温下 Sb 的升华, 在 Hf-Sb 边界富 Sb 侧产生大量空洞, 未检测到 Hf 在 Sb 中的固溶体。

4) (HfSb) 为具有一定的溶解度范围的化合物, 在 750~950 °C 之间, (HfSb) 化合物中 Sb 成分范围为 48.41%~52.23%; 随着温度增高, Hf-Sb 互溶范围有扩大趋势, 低温 750 °C 时(HfSb)化合物中 Hf 与 Sb 的摩尔分数比接近 1:1。

REFERENCES

[1] SCHWALL M, BALKE B. Phase separation as a key to a thermoelectric high efficiency[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(6): 1868-1872.

[2] 赵立东, 王思宁, 肖钰. 热电材料的载流子迁移率优化[J]. 金属学报, 2021, 57(9): 1171-1183.

ZHAO Li-dong, WANG Si-ning, XIAO Yu. Carrier mobility optimization in thermoelectric materials[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2021, 57(9): 1171-1183.

[3] RAUSCH E, CASTEGNARO M V, BERNARDI F, et al. Short and long range order of Half-Heusler phases in (Ti,Zr,Hf)CoSb thermoelectric compounds[J]. Acta Materialia, 2016, 115: 308-313.

[4] WANG Rui-Fang, LI Shan, XUE Wen-Hua, et al. Enhanced thermoelectric performance of n-type TiCoSb half-Heusler by Ta doping and Hf alloying[J]. Rare Metals, 2021, 40(1): 40-47.

[5] STADNYK Y, ROMAKA L, HORYN A, et al. Isothermal sections of the Ti-Co-Sn and Ti-Co-Sb systems[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 387(1/2): 251-255.

[6] ROMAKA V V, ROMAKA L, ROGL P, et al. Peculiarities of thermoelectric half-Heusler phase formation in Zr-Co-Sb ternary system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 585: 448-454.

[7] RAUSCH E, BALKE B, OUARDI S, et al. Enhanced thermoelectric performance in the p-type half-Heusler (Ti/Zr/Hf)CoSb_{0.8}Sn_{0.2} system via phase separation[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(46): 25258-25262.

[8] RAUSCH E, BALKE B, STAHLHOFEN J M, et al. Fine tuning of thermoelectric performance in phase-separated half-Heusler compounds[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(40): 10409-10414.

[9] EBERLE D, SCHUBERT K. Structural investigations in the zirconium: Bismuth system and several quasihomologous alloys[J]. Zeitschrift für Metallkunde, 1968, 59: 306-308. (in German)

[10] SCHUBERT K, FRANK K, GOHLE R, et al. Some structure data of metallic phases (8)[J]. Naturwissenschaften, 1963, 50(2): 41. (in German)

[11] SCHUBERT K, MEISSNGR H G, ROSSTEUTSCHER W. Some structure data of metallic phases (11) [J]. Naturwissenschaften, 1964, 51(21): 507. (in German)

[12] ROSSTEUTSCHER W, SCHUBERT K. Structural investigations in some T(4-5)-B(4-5) systems[J]. Zeitschrift für Metallkunde, 1965, 56: 813-822. (in German)

[13] MASSALSKI T B, MURRAY J L, BENNETT L H, et al. Binary alloy phase diagrams[M]. 2nd ed. Ohio: ASM International, 1990: 3597.

[14] 傅晓亮, 李长荣, 李梅, 等. Ag-Ti 二元系局部相平衡研究[C]//第12届全国相图学术会议论文集. 深圳: 中国物理学会, 2004: 167-171.

FU Xiao-liang, LI Chang-rong, LI Mei, et al. Study on local phase equilibria of Ag-Ti binary system[C]// Proceedings of 12th National Symposium on Phase Graph. Shenzhen: Chinese Physical Society, 2004: 167-171.

[15] ZHANG Yu-bi, LI Chang-rong, DU Zhen-min, et al. The

- thermodynamic assessment of the Co-Sb system[J]. Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams & Thermochemistry, 2008, 32(1): 56–63.
- [16] ZHANG Yu-bi, LI Chang-rong, DU Zhen-min, et al. A thermodynamic assessment of the Ni-Sb system[J]. Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams & Thermochemistry, 2008, 32(2): 378–388.
- [17] LI Chang-rong, DU Zhen-min, ZHANG Yu-bi, et al. Thermodynamic assessment of the Co-Fe-Sb system[J]. Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams & Thermochemistry, 2014, 47: 23–34.
- [18] OKAMOTO H. Cr-Sb (chromium-antimony) [J]. Journal of Phase Equilibria, 1992, 13(4): 438–439.
- [19] 张玉碧, 李长荣, 杜振民, 等. 气相分压对 Co-Fe-Sb 三元体系相平衡和相稳定性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(11): 3157–3167.
- ZHANG Yu-bi, LI Chang-rong, DU Zhen-min, et al. Effect of gas phase pressure on phase stability and phase equilibrium of Co-Fe-Sb ternary system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(11): 3157–3167.

Study on local phase equilibrium of Hf-Sb binary system with refractory metal Hf and low melting point metal Sb

ZHANG Yu-bi

(School of Mechanical Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou 451191, China)

Abstract: As an important component of thermoelectric Half-Heusler alloys, the melting point difference between Hf(2227 °C) and Sb(630 °C) is 1597 °C, which makes it very difficult to build the Hf-Sb binary phase diagram. In this work, the solid-liquid Hf-Sb binary diffusion couples were fabricated by screw seal at room temperature. After annealing at five temperature points from 750 °C to 950 °C for 14 d, five groups of diffusion couple samples were obtained, and their phase equilibrium structure and composition were analyzed. The results show that three equilibrium phases, strictly stoichiometric compound HfSb_2 , (HfSb) with solubility range and solid solution (Hf), are found, the phase equilibrium relationship and the conjugate equilibrium compositions of Hf-Sb binary system at corresponding temperature were obtained by electron probe microanalysis (EPMA). The composition range of (HfSb) compound is 48.41%–52.23% Sb, the mutual solubility range of Hf-Sb tends to expand with the increase of temperature. The compound HfSb_2 is unstable at high temperature and undergo monotectic decomposition above 900 °C.

Key words: Hf-Sb binary system; diffusion couple; phase equilibrium; phase diagram

Foundation item: Project(182300410253) supported by the Henan Natural Science Foundation Project, China; Project(18IRTSTHN005) supported by the Henan University Science and Technology Innovation Team Support Plan, China

Received date: 2021-07-08; **Accepted date:** 2021-09-09

Corresponding author: ZHANG Yu-bi; Tel: +86-371-62508846; E-mail: ybzhg@126.com

(编辑 何学锋)