

气相分压对 Co-Fe-Sb 三元体系相平衡和相稳定性的影响

张玉碧^{1,2}, 李长荣¹, 杜振民¹, 郭翠萍¹, 王东哲²

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083;

2. 重庆材料研究院 国家仪表功能材料研究中心, 重庆 400700)

摘要: 通过真空条件下 Co-Fe-Sb 三元体系 1 073 K 等温截面测定、Co-Fe-Sb 三元体系凝聚态的热力学优化评估和气相组分的热力学数据计算, 分析气相压力对该体系中二元和三元体系的相平衡和相稳定性的影响。结果表明: 随着气相压力减小到一定程度, Co-Sb、Co-Fe、Fe-Sb 和 Co-Fe-Sb 体系中的固相化合物相开始发生挥发分解, 出现气-液-固三相平衡区, 计算所得温度-压力曲线图表明每种化合物相都存在一个理论的压力极小值, 并对应一个温度, 在此压力之上或温度以下, 不发生化合物由固相转变成气相的分解, 凝聚态相保持与常压下基本相同的相平衡关系。计算结果从热力学上很好地解释了含 Sb 热电材料在试验研究和材料制备过程中存在的问题, 对制备该化合物的工艺设计具有很好的参考作用。

关键词: Co-Fe-Sb 三元体系; 方钴矿(CoSb₃); 气相压力; 相平衡; 相稳定性

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Effect of gas phase pressure on phase stability and phase equilibrium of Co-Fe-Sb ternary system

ZHANG Yu-bi^{1,2}, LI Chang-rong¹, DU Zhen-min¹, GUO Cui-ping¹, WANG Dong-zhe²

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. National Instrument Engineering Technology Research Center for Functional Materials, Chongqing Materials Research Institute, Chongqing 400700, China)

Abstract: By means of the determination of the isothermal-section at 1 073 K of the Co-Fe-Sb ternary system in vacuum condition, the assessed thermodynamic parameters of the condensed phases and those of the constituent gas-phase species of the Co-Fe-Sb ternary system, the influences of the gas-phase pressure on the phase equilibria and the phase stability of the binary and ternary systems were calculated and analyzed. The results show that the compounds of the Co-Sb, Co-Fe, Fe-Sb and Co-Fe-Sb systems start to pyrolyze when the gas-phase pressure decreases to a certain degree, and the gas-liquid-solid three-phase equilibrium zones appear. The calculated pressure—temperature curves show that each compound has a minimum pressure value corresponding to a temperature for its decomposition or pyrolysis. Above the minimum pressure or below the temperature, the compound phase cannot decompose from solid phase to gas phase with temperature change and can keep the same phase relations as those at the normal pressure. The calculated results can thermodynamically explain the problems appearing in the experimental investigations and the preparation processes of the Sb containing thermoelectric materials, and can be helpful for reference to the process design for the preparation of the compound.

Key words: Co-Fe-Sb ternary system; skutterudite (CoSb₃); gas phase pressure; phase equilibrium; phase stability

过渡金属锑化合物热电材料由 CoSb_3 化合物掺杂或替代元素形成, 其常用的合成方法有热压法^[1]、电火花烧结法^[2]和机械合金化法^[3]等, 在合成单相多晶 ηCoSb_3 的过程中会产生 $\gamma(\text{CoSb})$ 和 ζCoSb_2 杂质相^[2]、 CoSb_3 分解^[3]和 Sb 挥发^[4]。在用 Fe 替代 Co 制备 $\eta(\text{Co}, \text{Fe})\text{Sb}_3$ 过程中实际反应温度都在 853~973 K 范围^[5-6]或者更低^[7], 远远低于 ηCoSb_3 的熔点 1 147 K (标准压力下), 表明在 973~1 147 K 温度范围内很难得到稳定的 ηCoSb_3 化合物。而在合成 ηCoSb_3 化合物的工艺过程中, 为了阻止金属氧化, 往往在真空条件下进行合成或熔炼, 压力远远低于 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$, 这时 Sb 的挥发不可忽略。

因此, 本文作者采用热力学数据, 对温度较高时 Sb 容易挥发对相平衡关系产生的影响进行计算模拟, 分析不同气相分压对富 Sb 化合物 ζCoSb_2 - ζFeSb_2 和 $\eta(\text{Co}, \text{Fe})\text{Sb}_3$ 的影响, 从热力学的角度说明高温下 ηCoSb_3 化合物制备困难的原因, 从而为实际工艺过程提供重要的参考依据。为了进一步明确气相分压对热电化合物的影响, 设计 Fe-CoSb_3 三元固-固扩散偶在真空下进行实验验证, 获得 1 073 K 下化合物 ηCoSb_3 的三元体系相平衡数据, 对 1 073 K 下 Sb 挥发对富 Sb 相稳定性的计算结果进行实验验证。

1 实验

1.1 扩散偶的制备

原料: 电解 Fe 块(纯度为 99.99%)、 Co 块(纯度为 99.99%)和 Sb 粒(纯度为 99.99%)。

制备方法: 先通过热压烧结制得 ηCoSb_3 , 其组织结构如图 1 所示。将 Fe 块车成直径为 8 mm 的圆柱, 并在圆柱的中心位置打一个直径为 5 mm 的小孔, 将 ηCoSb_3 化合物制成直径为 $(5 \pm 0.01) \text{ mm}$ 、高为 3 mm 的圆柱体, 打磨、抛光和清洗后, 放入 Fe 圆柱体中间孔中, 盖上 Fe 盖, 用 Gleeble-2500 热压焊机以保证 Fe 与 ηCoSb_3 的充分接触, 制成扩散偶样品。最后, 将样品放入石英管中, 抽真空($1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$)充 Ar 后封装再进行退火热处理。图 2 所示为扩散偶制作示意图。

1.2 平衡扩散处理及淬火

平衡扩散热处理采用 SX2-6-13 型硅碳棒中低温加热炉, 温度为 1 073 K, 保温 25 d, 取出后快速水冷, 对试样切割、打磨和抛光后进行 SEM(S250 Mk3, 20 kV)组织观察、电子探针(EPMA-1600, 20 kV)微区成分分析和 X 射线(XRD, MAC-M21X, $\text{Cu K}\alpha$, 40

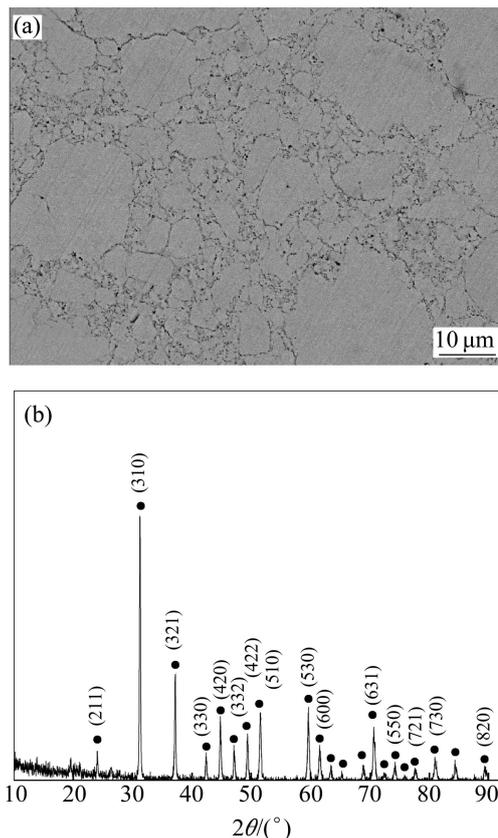


图 1 化合物 ηCoSb_3 的 BSE 形貌和 XRD 谱

Fig. 1 BSE micrograph (a) and XRD pattern (b) of ηCoSb_3

kV, 20 mA)物相结构表征。

2 实验结果

为简化表述, 表 1 所列 Co-Fe-Sb 三元体系中各相的符号。 Fe-CoSb_3 扩散偶微区组织相平衡利用 EPMA 在平衡界面两侧分别取点进行成分测定, 其背散射(BSE)像如图 3 所示, 测得的相平衡成分列于表 2。将两相共轭相成分点连接形成等温截面上的两相平衡共扼连接线, 单相成分点连结形成相区边界, 所有相区组合在一起构成等温截面。图 4 所示为测得的相平衡点。由图 4 可知, 无富 Sb ζ 和 η 相的平衡组织。

3 不同气相压力下体系相平衡及相稳定性热力学计算

热力学计算以凝聚相 Co-Sb 、 Fe-Sb 、 Co-Fe 和

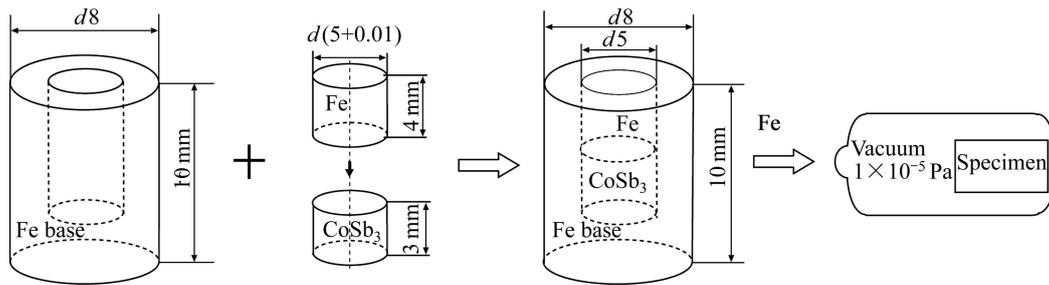


图 2 扩散偶试样制作示意图

Fig. 2 Sketch of making diffusion couple

表 1 Co-Sb、Fe-Sb 和 Co-Fe-Sb 体系各相符号

Table 1 Phase designations of Co-Sb, Fe-Sb and Co-Fe-Sb systems

Symbol	Phase
Liq or L	Liquid
$\alpha(A2)$	Disorder solid solution based on (Co, Fe) with BCC-A2 structure
$\alpha(B2)$	Order solid solution based on (Co, Fe) with BCC-B2 structure
$\gamma(A1)$	Disorder solid solution based on (Co, Fe) with FCC-A1 structure
ε	Disorder solid solution based on (Co, Fe) with HCP-A3 structure
γ	Continuous solid solution based on $\gamma(\text{CoSb})$ and $\gamma(\text{FeSb})$
ζ	Ternary linear stoichiometric compound based on ζCoSb_2 and ζFeSb_2
η	Linear stoichiometric compound based on ηCoSb_3 with partial Co substituted by Fe
Sb	Pure Sb with no solubility of Co and Fe

Phase with homogeneity ranges are indicated with round brackets as (phase name).

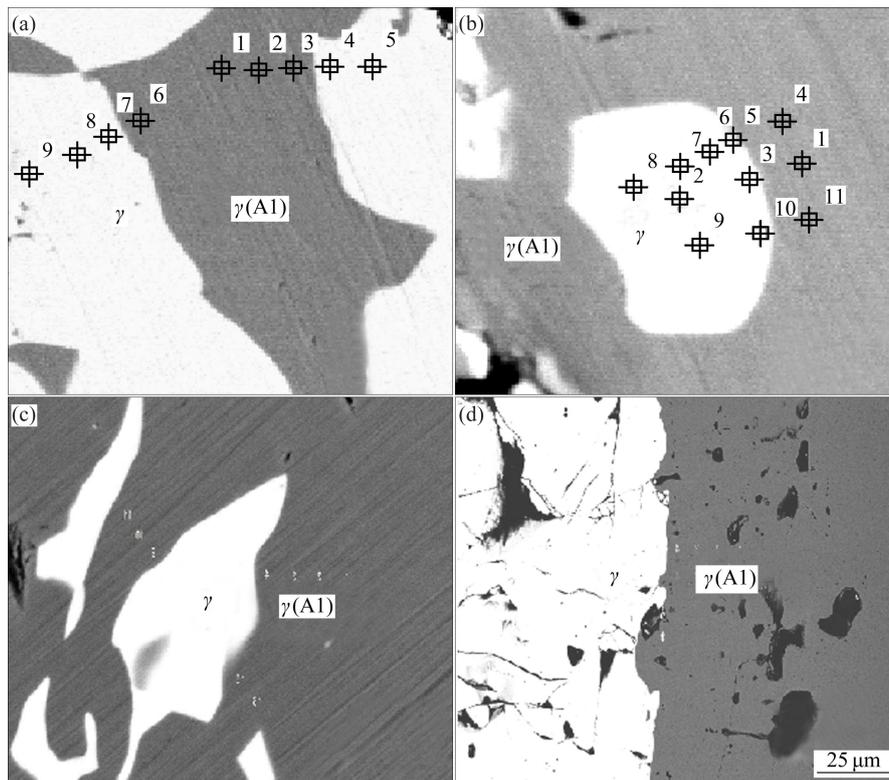


图 3 Fe-CoSb₃ 三元扩散偶试样的 BSE 像

Fig. 3 BSE images of Fe-CoSb₃ ternary diffusion couples: (a), (b), (c), (d) Tested phase equilibria points between γ and $\gamma(A1)$

表 2 EPMA 测定的 Fe-CoSb₃ 三元扩散偶在退火温度为 1 073 K 时的平衡相成分

Table 2 Equilibrium phase compositions of Fe-CoSb₃ ternary diffusion couples using EPMA annealed at 1 073 K

Sample No.	$\alpha(A2)$			γ		
	Fe	Co	Sb	Fe	Co	Sb
1	91.802	5.480	2.715	45.797	11.700	42.507
2	36.130	63.730	0.140	3.360	48.210	48.430
3	36.840	62.840	0.320	3.361	47.544	50.168
4-1	36.894	62.879	0.185	2.483	47.500	50.152
4-2	35.644	64.510	0.553	3.971	50.718	47.178
5	89.060	7.500	3.040	45.770	11.010	43.020

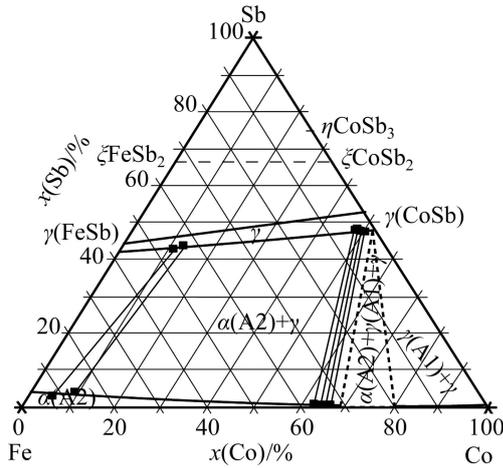


图 4 1 073 K 时 Co-Fe-Sb 三元体系部分等温截面图
Fig. 4 Partial isothermal section of Co-Fe-Sb ternary system at 1 073 K

Co-Fe-Sb 体系的热力学评估^[8-10]为基础, 然后引入气相组分(Co(g)、Co₂(g)、Fe(g)、Fe₂(g)、Sb(g)、Sb₂(g)、Sb₃(g)、Sb₄(g)) 的热力学参数^[11-13], 组成包含凝聚相和气相共同组成的热力学数据库, 利用 Thermo-calc 工具软件中计算设定压力下的平衡相图和固-液-气三相平衡图, 由于 Co 和 Fe 气相组元的蒸气压远远高于 Sb 的蒸气压, 所以在计算时气相压力主要来自 Sb 气化产生的气相压力。

3.1 不同气相压力下 Co-Sb 二元体系的相平衡及相稳定性热力学计算

Co-Sb 二元体系中凝聚相的优化评估热力学参数来自文献[8], 再引入气相组分 Co(g)、Co₂(g)、Sb(g)、Sb₂(g)、Sb₃(g)和 Sb₄(g)构成 Co-Sb 二元体系气相+凝聚相的热力学数据库。本文作者选取 1×10⁵(常压)、1×10⁴、1×10³、1×10²、1×10¹和 1×10⁰ Pa 6 个压

力对 Co-Sb 二元体系平衡相图进行计算, 结果见图 5。按照文献[12-13]的处理方法, 在计算温度范围内 Sb(g)以 Sb₂(g)和 Sb₄(g)的形式存在, 其他体系也进行同样处理。

为了更加清楚地反映压力对体系相平衡的影响, 以压力和温度为变量, 计算压力连续变化时气-液-固三相平衡时对应的温度-压力曲线, 并对 Co-Sb 二元体系中 $\gamma(\text{CoSb})$ 、 $\zeta(\text{CoSb}_2)$ 和 $\eta(\text{CoSb}_3)$ 等初始出现气-液-固三相平衡进行特别说明, 对应的温度-成分相图如图 6 所示。

3.2 不同气相压力下 Co-Fe 二元体系的相平衡及相稳定性热力学计算

Co-Fe 二元体系组元中不存在 Sb 易挥发元素, 受压力影响较小, 仅对低压 1×10³、1×10²、1×10¹和 1×10⁰ Pa 的平衡相图进行计算, 计算平衡相图分别如图 7(a)~(d)所示。由图 7 可以看出, 低温时气相压力变化对熔点较高的 Co-Fe 二元体系相平衡关系基本没有影响。

3.3 不同气相压力下 Fe-Sb 二元体系的相平衡及相稳定性热力学计算

Fe-Sb 二元体系中无方钴矿 $\eta(\text{CoSb}_3)$ 化合物, 但 Fe 可以替代 $\eta(\text{CoSb}_3)$ 中的 Co 形成替代固溶体 $\eta(\text{Co, Fe})\text{Sb}_3$, 为了明确三元体系的相平衡关系, 也对其进行计算。常压(1×10⁵ Pa)的计算相图如图 8(a)所示, 在 1×10⁴、1×10³、1×10²、1×10¹和 1×10⁰ Pa 下计算的平衡相图分别如图 8(b)~(f)所示。

同 Co-Sb 二元体系一样, 计算 Fe-Sb 二元体系气-液-固三相平衡随温度与压力变化的相图关系(图 9(a)), 得到 $\gamma(\text{FeSb})$ 和 $\zeta(\text{FeSb}_2)$ 初始出现气-液-固三相平衡对应的成分-温度相图(见图 9(b)和(c))。

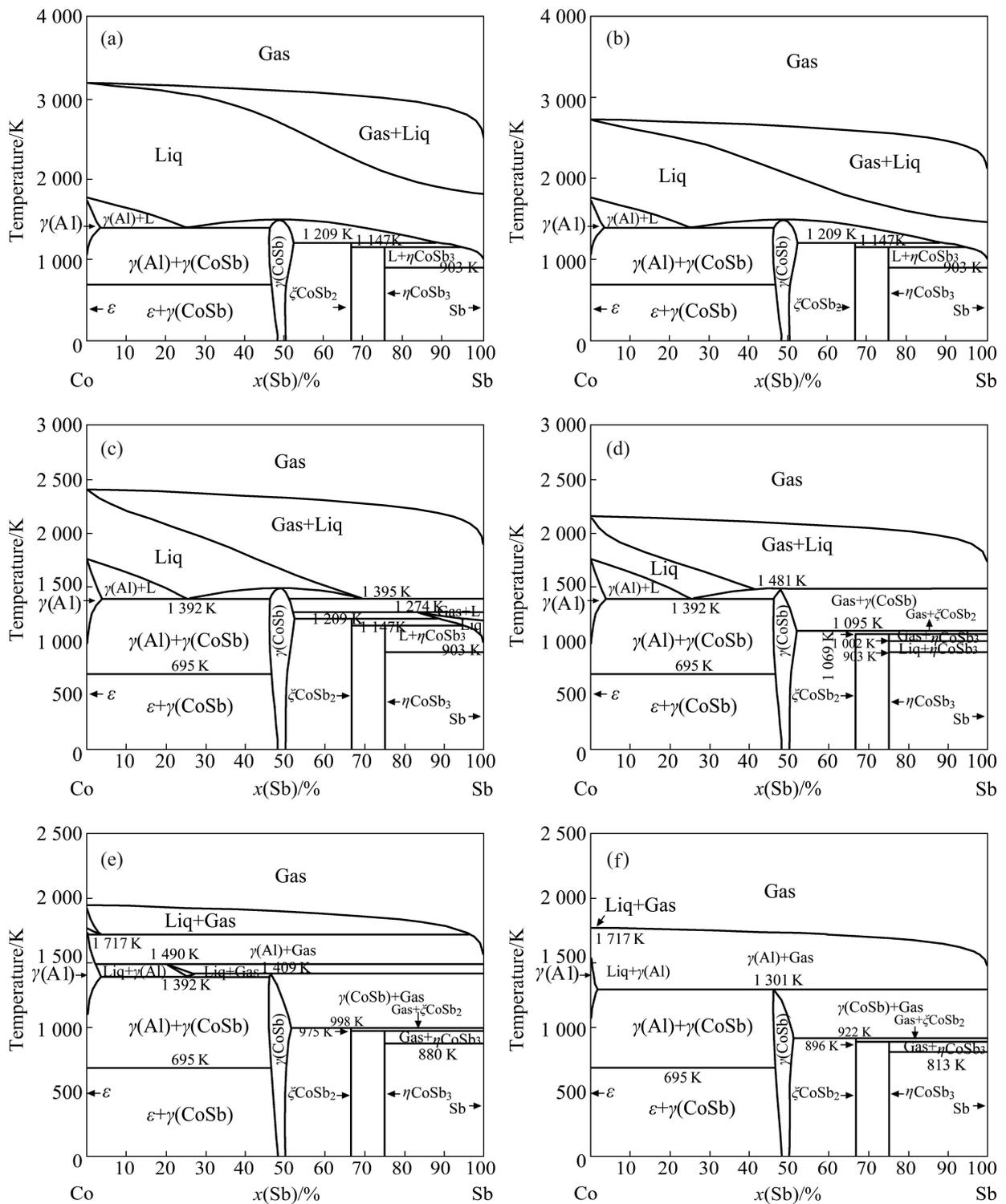


图 5 Co-Sb 二元体系在不同压力下的平衡相图

Fig. 5 Equilibrium phase diagrams of Co-Sb binary system at different pressures: (a) 1×10^5 Pa; (b) 1×10^4 Pa; (c) 1×10^3 Pa; (d) 1×10^2 Pa; (e) 1×10^1 Pa; (f) 1×10^0 Pa

3.4 不同气相压力下 Co-Fe-Sb 三元体系的相平衡及相稳定性热力学计算

计算气相压力为 1×10^3 、 1×10^2 、 1×10^1 Pa 及 1×10^0 Pa 时 Co-Fe-Sb 三元体系在 1 073 K 等温截面的

平衡相图(见图 10(a)~(d))。图 11 所示为真空条件下获得的 Fe-CoSb₃ 三元扩散偶在 1 073 K 的等温退火相平衡组织。发现在压力为 1×10^1 或 1×10^0 Pa 时, 只能得到 $\alpha(\text{A}2)$ 和 γ 相的两相平衡组织, 计算结果与实验

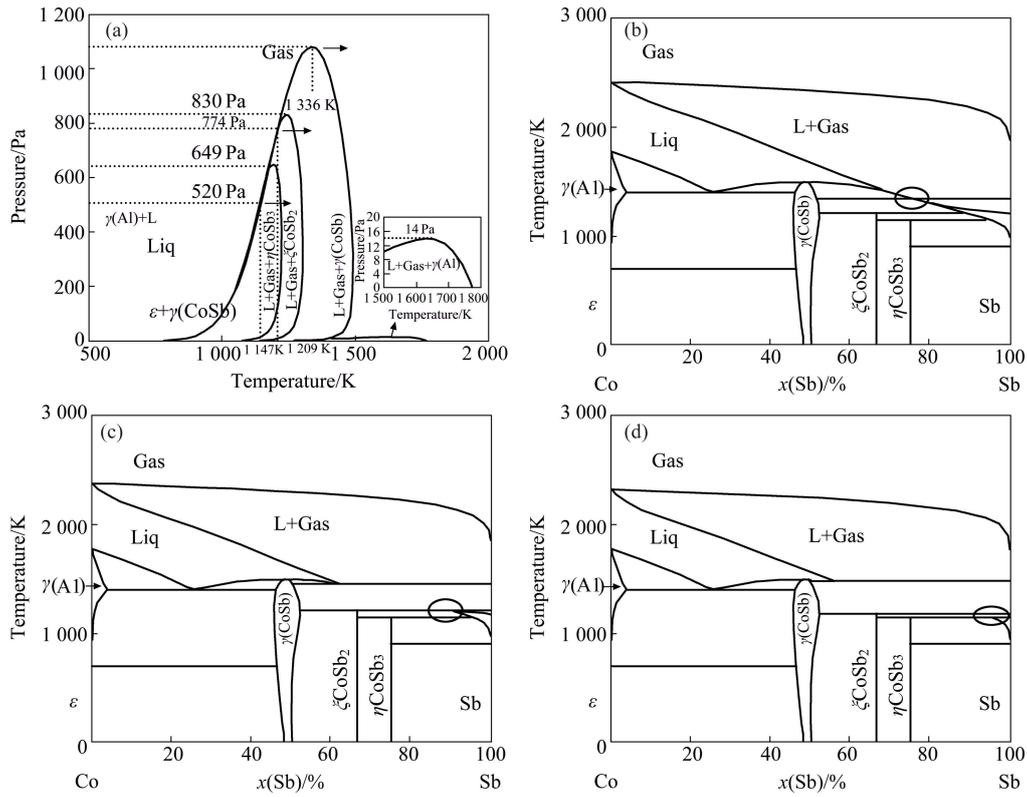


图 6 Co-Sb 二元体系气-液-固三相平衡时所对应的压力-温度图和在 774、649 和 520 Pa 下的三相平衡相图
Fig. 6 Pressure-temperature diagram of gas-liquid-solid three-phase equilibria of Co-Sb binary system (a) and equilibrium phase diagrams at pressures of 774 Pa (b), 649 Pa (c) and 520 Pa (d)

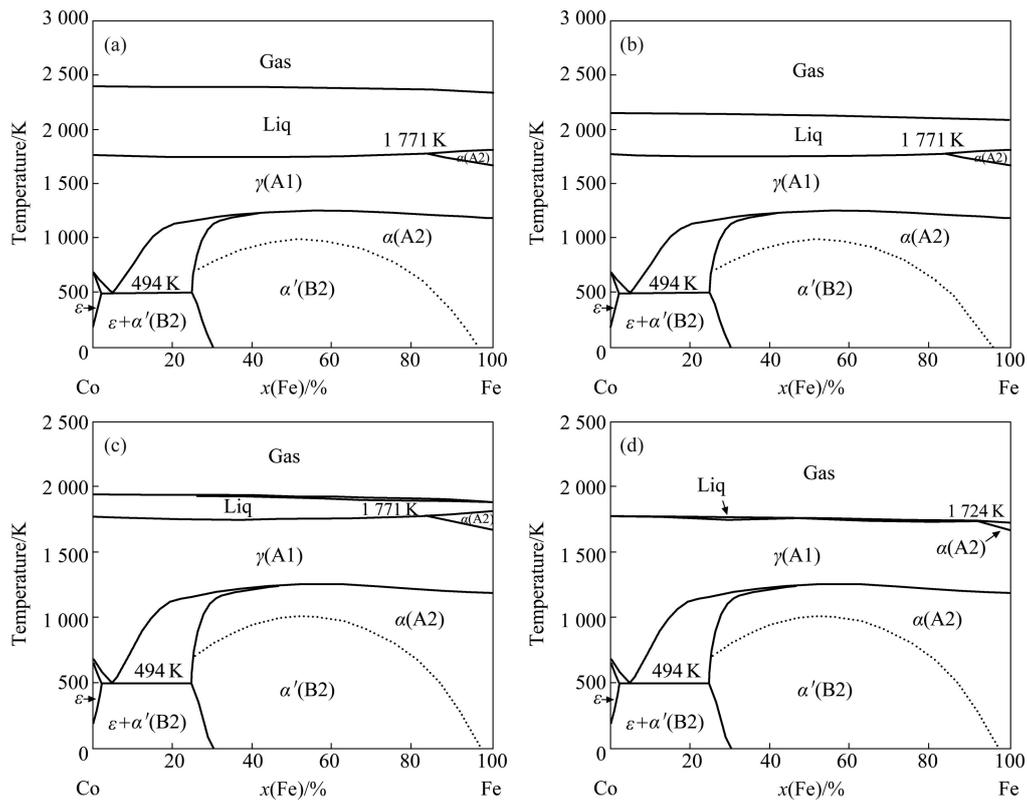


图 7 Co-Fe 体系在不同压力下的平衡相图
Fig. 7 Equilibrium phase diagrams of Co-Fe binary system at different pressures: (a) 1×10^3 Pa; (b) 1×10^2 Pa; (c) 1×10^1 Pa; (d) 1×10^0 Pa

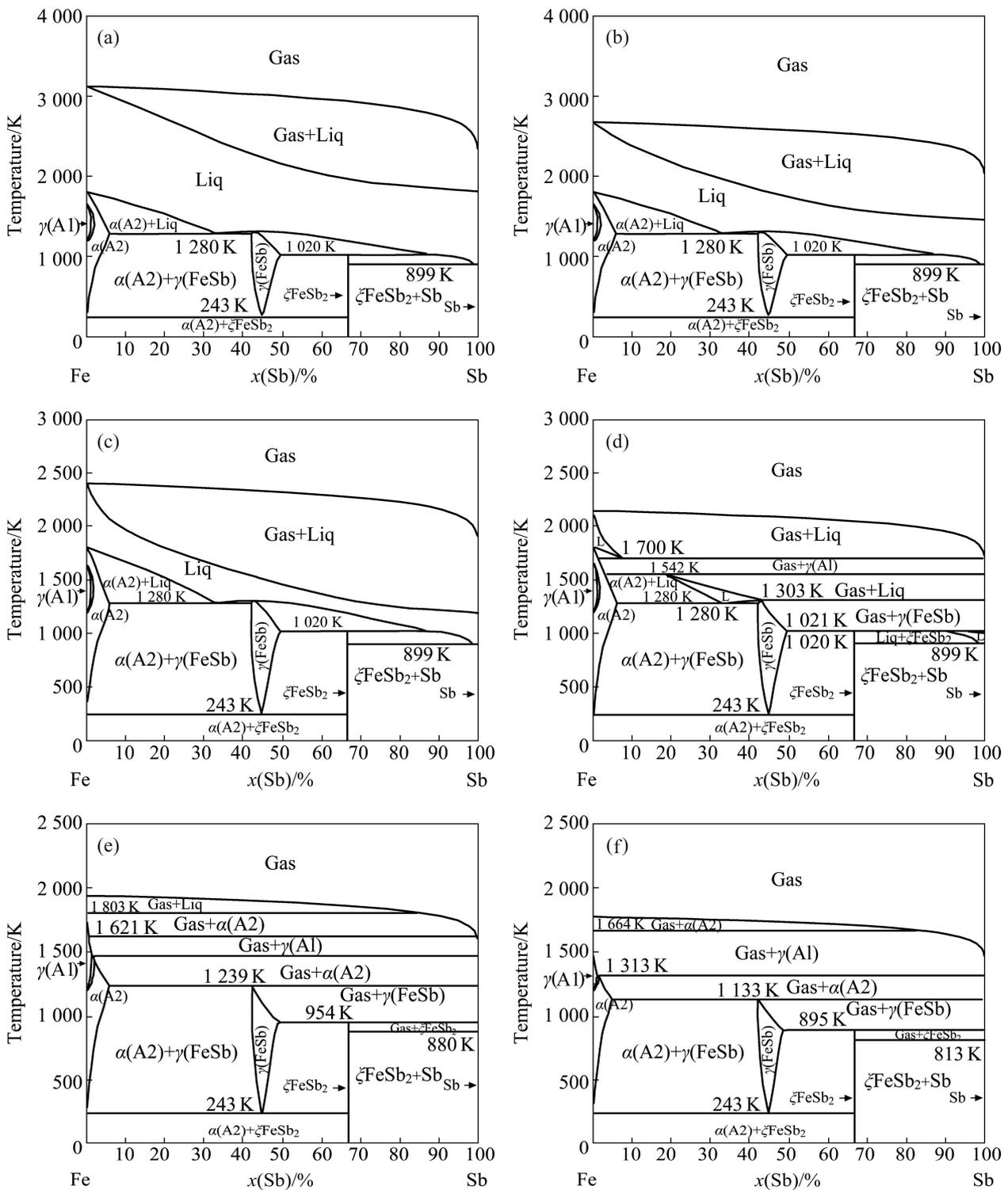


图 8 Fe-Sb 二元体系在不同压力下的平衡相图

Fig. 8 Equilibrium phase diagrams of Fe-Sb binary system at different pressures: (a) 1×10^5 Pa; (b) 1×10^4 Pa; (c) 1×10^3 Pa; (d) 1×10^2 Pa; (e) 1×10^1 Pa; (f) 1×10^0 Pa

结果一致。

为进一步比较实验结果与计算结果, SHARP 等^[4]报道了 Co-Fe-Sb 三元体系 853 K 时的等温截面, 因此, 计算了不同压力下 853 K 时的等温截面(见图 12)。

考虑到在整个温度范围内压力变化对 Co-Fe-Sb 三元体系相平衡的影响, 选取沿等成分线 $x(\text{Co})=3x(\text{Fe})$ 、 $x(\text{Co})=x(\text{Fe})$ 和 $3x(\text{Co})=x(\text{Fe})$ 3 个垂直截面计算气-液-固三相平衡时的压力和温度关系(见图 13)。

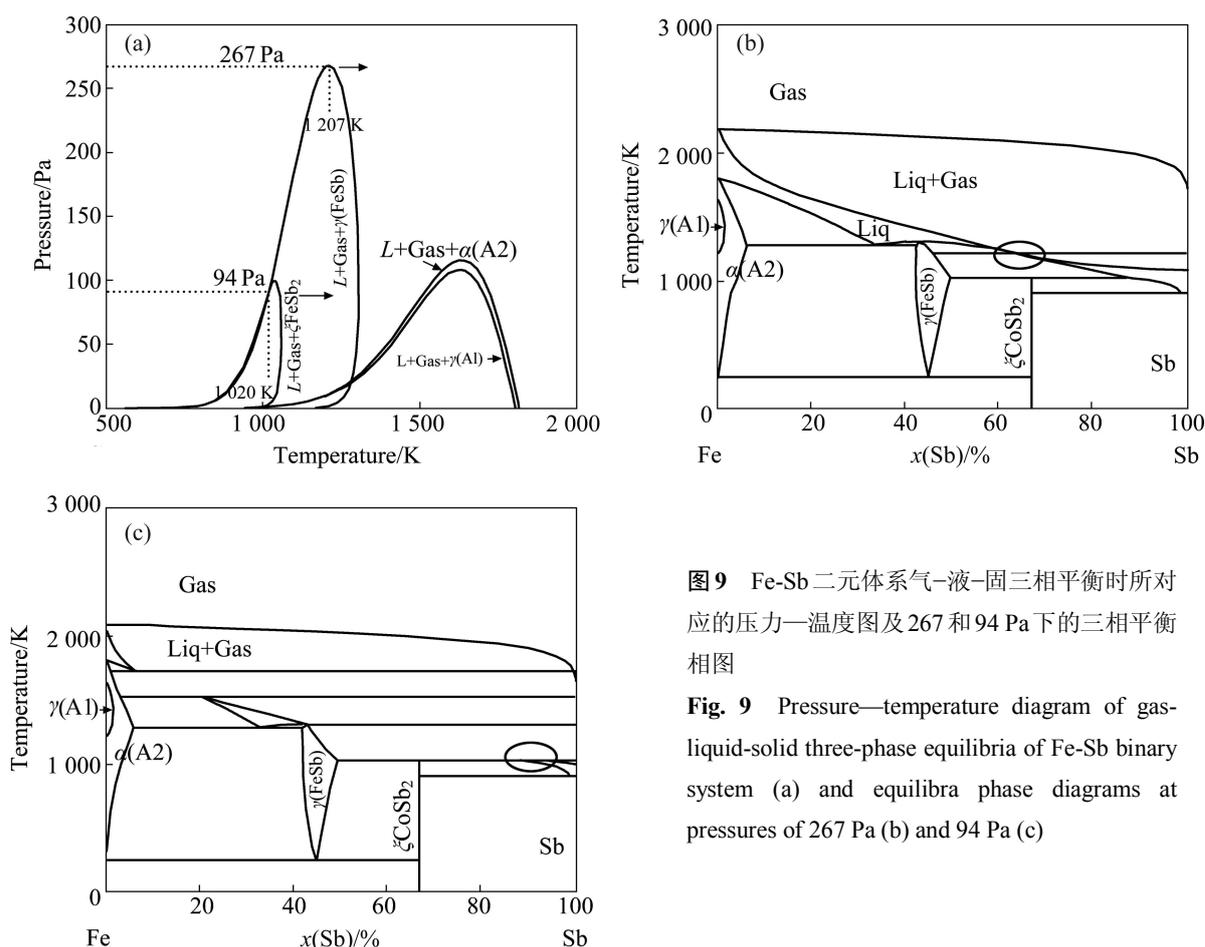


图9 Fe-Sb二元体系气-液-固三相平衡时所对应的压力-温度图及267和94 Pa下的三相平衡相图

Fig. 9 Pressure—temperature diagram of gas-liquid-solid three-phase equilibria of Fe-Sb binary system (a) and equilibria phase diagrams at pressures of 267 Pa (b) and 94 Pa (c)

4 结果与讨论

4.1 Co-Sb 二元体系

计算 Co-Sb 二元体系在 1×10^5 、 1×10^4 、 1×10^3 、 1×10^2 、 1×10^1 和 1×10^0 Pa 6 个压力下的平衡相图(见图 5), 由图 5 在不同压力下的相图演变可知, 随着压力的降低, 气-液两相区所在温区不断降低, 并在富 Sb 端穿过液相线形成了 γ +Gas 两相区。当压力降低到 1×10^2 Pa 时, 气-液两相区向低温区进一步扩展, ζCoSb_2 的包晶反应温度下降至 1 095 K, 温度上升会导致其分解为 $\gamma(\text{CoSb})$ +Gas, ηCoSb_3 的包晶温度下降到 1 069 K, 在此温度以上分解成 ζCoSb_2 +Gas。计算结果表明压力过低时 ηCoSb_3 相会发生分解。

由图 5 还可以看出, 在 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^0$ Pa 区间内, 温度下降一定程度(973K 以下), ζCoSb_2 和 ηCoSb_3 化合物会始终以稳定状态存在, 因此, 选择温度低于 973 K 合成 ζCoSb_2 和 ηCoSb_3 化合物是获得稳定化合物的必要条件, 可以有效减少化合物的分解。

图 6 所示为压力连续变化时 Co-Sb 二元体系在气-液-固三相平衡时的压力-温度相图。图 6 中一条曲线代表一种 Co-Sb 化合物或溶体相的气-液-固三相平衡对应的压力和温度。曲线最高点为压力极值点, 表示高于此压力时固相不会发生挥发性的反应。由图 6 可以看出, ζCoSb_2 和 ηCoSb_3 的异分熔融温度时对应的压力分别为 774 和 520 Pa, 达到此压力时化合物将发生分解。图 6 中还分别给出了 $\gamma(\text{CoSb})$ 、 ζCoSb_2 和 ηCoSb_3 3 个化合物在初始分解压力时对应的成分-温度相图。

4.2 Co-Fe 二元体系

因为 Co-Fe 二元体系中组元 Co 和 Fe 的蒸气压较高, 受压力影响很小, 气相压力变化对低温时(1 500 K 以下)的相平衡关系基本无影响(见图 7)。

4.3 Fe-Sb 二元体系

Fe-Sb 二元体系在上述 6 个压力下的相图演变与 Co-Sb 二元体系相似。不同的是在富 Fe 侧气-液两相区较狭窄, 在富 Sb 侧气-液两相区扩大。随着压力下

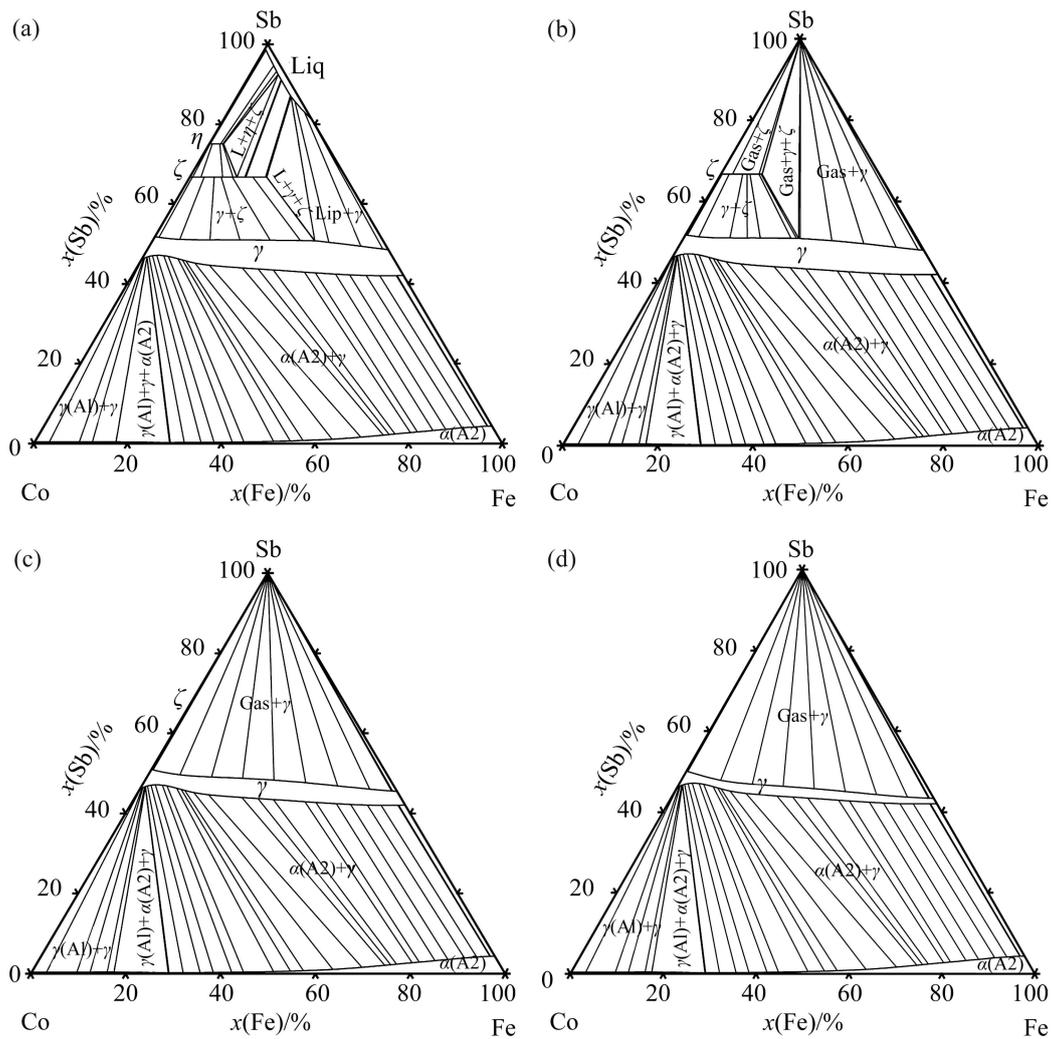


图 10 Co-Fe-Sb 体系在 1 073 K 及不同压力下的等温截面

Fig. 10 Isothermal sections of Co-Fe-Sb ternary system at 1 073 K and different pressures: (a) 1×10^3 Pa; (b) 1×10^2 Pa; (c) 1×10^1 Pa; (d) 1×10^0 Pa

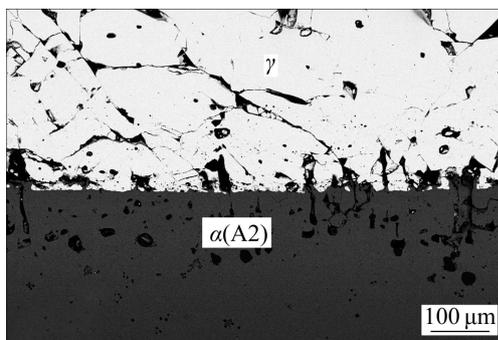


图 11 Fe-CoSb₃ 三元扩散偶在 1 073 K 时的 BSE 像

Fig. 11 BSE micrograph of Fe-CoSb₃ ternary diffusion couples at 1 073 K

降富 Fe 和 Sb 侧下降同样显著, 当压力为 1×10^2 Pa 时, 已形成 Gas+ γ (FeSb)和 Gas+ γ (A1)两个气-固两相

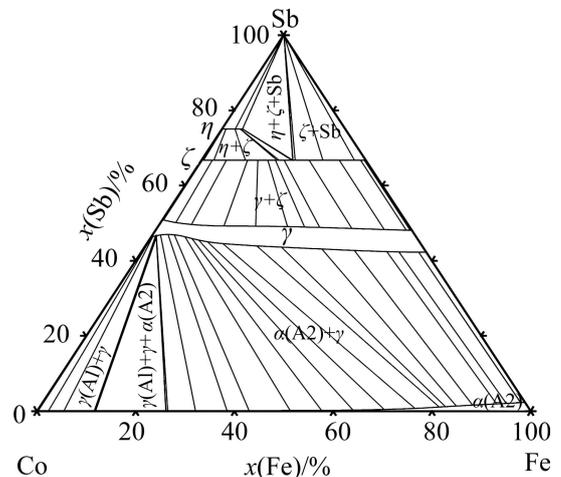


图 12 Co-Fe-Sb 三元体系的 853 K 等温截面

Fig. 12 Isothermal section of Co-Fe-Sb ternary system at 853 K (Pressure varying from 1×10^3 to 1×10^0 Pa)

区(见图 8(d))。当压力为 1×10^1 Pa 时, $\text{Liq}+\gamma(\text{FeSb})$ 两相区消失, $\text{Gas}+\gamma(\text{FeSb})$ 两相区扩大, 出现 $\text{Gas}+\alpha(\text{A2})$ 两相区(见图 8(e))。随着压力的降低, ζFeSb_2 相开始分解为 $\text{Gas}+\gamma(\text{FeSb})$ 两相区。 ζFeSb_2 相分解温度由 1×10^5 Pa 下的 1 020 K 降低至 1×10^0 Pa 时的 895 K, 分解产物也由 $\text{Liq}+\gamma(\text{FeSb})$ 转变为 $\text{Gas}+\gamma(\text{FeSb})$ (见图 8(f)), 液相则完全消失。

图 9 所示为 Fe-Sb 二元体系呈气-液-固三相平衡时的压力-温度相图。与 Co-Sb 二元体系相比, Fe-Sb 二元体系的压力极值较低。由此可以判断, 相同气压下, Fe-Sb 化合物($\gamma(\text{FeSb})$ 和 ζFeSb_2)的稳定性远高于 Co-Sb 化合物($\gamma(\text{CoSb})$ 和 ζCoSb_2)的稳定性。

4.4 Co-Fe-Sb 三元体系

为简化计算, 仅计算 Co-Fe-Sb 三元体系 1×10^3 、 1×10^2 、 1×10^1 和 1×10^0 Pa 4 个压力下 1 073 K 的等温截面。图 10(a)为压力为 1×10^3 Pa 时的等温截面, 与常压下 1 073 K 等温截面没有区别, 可见, 在此条件下可以获得 η 和 ζ 化合物。当压力降低到 1×10^2 Pa (见图 10(b))时, 液相和 η 相消失, $\text{Liq}+\zeta+\eta$ 三相区变为 $\text{Gas}+\gamma$ 气-固两相区。在此条件下, 不能形成稳定的 η 相, 但 ζ 相仍能稳定存在。随着压力进一步降低, ζ 相消失, 富 Sb 角只有 $\text{Gas}+\gamma$ 两相区。

图 10(c)和(d)所示分别为压力为 1×10^1 和 1×10^0 Pa 时 1 073 K 的等温截面, 在此条件下 ζ 和 η 相都完全分解消失, 并随着压力的降低, γ 单相区受气相分压影响变窄, 等温截面的上半区完全形成 $\text{Gas}+\gamma$ 气-固两相区, 说明在真空度小于 10 Pa、1 073 K 进行等温退火, 不能得到稳定的 ζ 和 η 相。此时, 等温截面只存在 $\gamma(\text{A1})$ 与 γ 相两相平衡区, 与研究的扩散偶实验结果相同。可以判断实验得到的 $\gamma(\text{A1})$ 与 γ 两相区(见图 11)是在真空条件下 η 相分解所致。

为进一步验证计算的正确性, 便于与文献[1, 4-5, 14]报道的 853 K 相平衡结果进行比较, 计算了 Co-Fe-Sb 三元体系 853 K 的等温截面(见图 12)。由图 12 可以看出, 在此温度不同压力下计算出来的相平衡与常压的相同, 可以得到稳定的 η 相。因此, 真空条件下制备 η 相(ηCoSb_3 方钴矿热电材料)温度低于 973 K 是获得稳定热电化合物的必要条件, 在热力学上是可以解释的。

从 Co-Fe-Sb 三元体系等成分垂直截面上呈气-液-固三相平衡时的压力-温度曲线(图 13)可以看出, 从富 Co 侧到富 Fe 侧, 气-液-固(γ 、 ζ 或 η)三相平衡的最大压力以及对应的温度均降低, 表明要基本保持常压下凝聚态相之间的相平衡关系, Co-Sb 侧比 Fe-Sb

侧需要更高的气相压力; 而在等压条件下, 在 Co-Sb 侧比 Fe-Sb 侧需要更低的温度, 因此, 在制备 ηCoSb_3 热电材料时, 掺杂 Fe 元素越多, 获得的 $\eta(\text{Co,Fe})\text{Sb}_3$ 相越稳定, 且越容易制备。

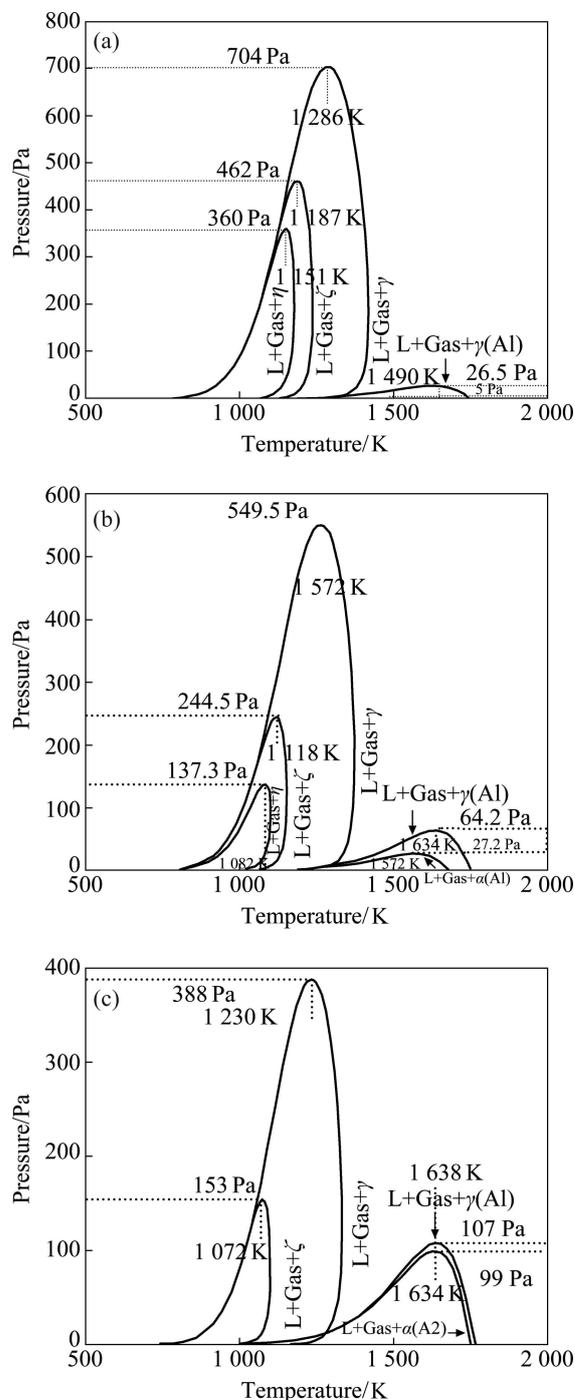


图 13 Co-Fe-Sb 三元体系沿等成分线呈气-液-固三相平衡时所对应的压力-温度曲线

Fig. 13 Pressure-temperature curves of three-phase equilibria of gas-liquid-solid in Co-Fe-Sb ternary system along iso-compositional lines: (a) $x(\text{Co})=3x(\text{Fe})$; (b) $x(\text{Co})=x(\text{Fe})$; (c) $3x(\text{Co})=x(\text{Fe})$

5 结论

1) 计算了 Co-Sb 和 Fe-Sb 二元体系在气相分压为 1×10^5 、 1×10^4 、 1×10^3 、 1×10^2 、 1×10^1 和 1×10^0 Pa 下的平衡相图。随着压力的降低, 体系中的化合物相均会发生固相分解, 出现气-固两相区, 压力越低, 固相分解温度越低。相同气压下, Fe-Sb 化合物 (γ (FeSb) 和 ζ (FeSb₂)) 的稳定性远高于 Co-Sb 化合物 (γ (CoSb) 和 ζ (CoSb₂)) 的稳定性。

2) Co-Fe-Sb 三元体系在 1 073 和 853 K 和不同压力下的等温截面计算结果与实验和文献报道结果相符。1 073 K 和 1×10^3 Pa 时的三元相图与常压时的相同; 1×10^2 Pa 时 η 相消失; 压力低于 1×10^1 Pa 时, ζ 相消失。等温截面富 Sb 角 (>50%, 摩尔分数) 为 Gas+ γ 的两相平衡区, 得不到稳定的 ζ 相和 η 相; 而在等压条件下, 在 Co-Sb 侧比 Fe-Sb 侧需要更低的温度, 在制备 η CoSb₃ 热电材料时, 掺杂的 Fe 元素越多, 获得的 η (Co,Fe)Sb₃ 相越稳定, 越容易制备。

3) 压力连续变化时所得到的各体系的气-液-固三相平衡曲线表明: 对于体系的固相化合物, 都存在一个表征固相分解的气-液-固三相平衡的压力和温度, 在此压力以上或温度以下, 不会发生化合物固态分解为成气相的反应, 从热力学角度很好地解释了制备稳定热电化合物 η (Co,Fe)Sb₃ 所需要的工艺条件, 也为以后该材料工艺参数设定提供了理论参考。

REFERENCES

- [1] UR S C, KWON J C, KIM I H. Thermoelectric properties of Fe-doped CoSb₃ prepared by mechanical alloying and vacuum hot pressing [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 442(1/2): 358–361.
- [2] ZHANG J X, LU Q M, LIU K G, ZHANG L, ZHOU M L. Synthesis and thermoelectric properties of CoSb₃ compounds by spark plasma sintering [J]. *Materials Letters*, 2004, 58(14): 1981–1984.
- [3] SONG X L, YANG J Y, PENG J Y, CHEN Y H, ZHU W, ZHANG T J. Thermoelectric properties of La filled skutterudite prepared by mechanical alloying and hot pressing [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 399(1/2): 276–279.
- [4] SHARP J W, JONES E C, WILLIAMS R K, MARTIN P M, SALES B C. Thermoelectric properties of CoSb₃ and related alloys [J]. *Journal of Applied Physics*, 1995, 78(2): 1013–1018.
- [5] DUDKIN L D, ABRIKOSOV N K. On the doping of the semiconductor compound CoSb₃ [J]. *Soviet Physics, Solid State*, 1959, 1(2): 126–133.
- [6] AMORNPIITOKSUK P, LI H X, TEDENAC J C, FRIES S G, RAVOT D. Experimental determination of phase equilibrium in the Fe-Co-Sb ternary system [J]. *Intermetallics*, 2007, 15(4): 475–478.
- [7] KATSUYAMA S, SHICHIGO M, ITO M, MAJIMA K, NAGAI H. Thermoelectric properties of the skutterudite Co_{1-x}Fe_xSb₃ system [J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 84(12): 6708–6712.
- [8] ZHANG Y B, LI C R, DU Z M, GENG T. The thermodynamic assessment of the Co-Sb system [J]. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2008, 32(1): 56–63.
- [9] 张玉碧, 李长荣, 杜振民, 郭翠萍. Fe-Sb体系的动力学评估 [C]//第十四届全国相图学术会议论文集, 2008: 256–258.
ZHANG Yu-bi, LI Chang-rong, DU Zhen-min, GUO Cui-ping. The thermodynamic assessment of the Fe-Sb system [C]// *Proceedings of the 14th National Conference and Multilateral Symposium on Phase Diagrams and Materials Design*, Chansha, 2008: 256–258.
- [10] OHNUMA I, ENOKI H, IKEDA O, KAINUMA R, OHTANI H, SUNDMAN B, ISHIDA K. Phase equilibrium in the Fe-Co binary system [J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(2): 379–393.
- [11] SGTE—Scientific Group Thermodata Europe – Database SSUB [EB/OL]. [1994–03–01]. <http://www.sgte.org>.
- [12] SULLIVAN C L, PRUSACZYK J E, CARLSON K D. Heats of reaction for the Sb₄=2Sb₂ equilibrium and sublimation of Sb₃ and Bi₃ in the vaporization of antimony and bismuth [J]. *High Temperature Science*, 1972, 4(3): 212–221.
- [13] KORDIS J, GINGERICH K A. Mass spectroscopic investigation of the equilibrium dissociation of gaseous Sb₂, Sb₃, Sb₄, SbP, SbP₃, and P₂ [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1973, 58(11): 5141–5149.
- [14] BJERKELUND E, KJEKSHUS A. Compounds with the marcasite type crystal structure VII on the phases Cr_{1-x}Fe_xSb₂, Fe_{1-x}Co_xSb₂, Co_{1-x}Ni_xSb₂ and Ni_{1-x}Fe_xSb₂ [J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1970, 24(2): 3317–3325.

(编辑 陈卫萍)