

TGZM 效应下 Co-87.9%Sb 合金糊状区的组织演化及成分变化

王洪强, 李双明, 常雪晴, 钟 宏

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘 要: 以 TGZM (temperature gradient zone melting) 效应为理论基础, 将 Co-87.9%Sb (质量分数, 下同) 合金置于定向凝固设备中加热熔化, 在一定温度梯度下分别保温 20 min, 2 h, 4 h 后淬火, 对其糊状区的凝固组织和成分分布进行了研究。结果表明: 在一定温度梯度下, 介于完全液相区和未凝固相区之间存在着固/液相共存的糊状区, Co-87.9%Sb 合金的糊状区沿温度梯度方向分为 CoSb_3+L , CoSb_2+L 以及 $\text{CoSb}+\text{L}$ 3 层; 在 TGZM 效应作用下, 随着保温时间的增加, 糊状区内液相体积分数逐渐减少, 糊状区与完全液相区界面向低温区移动; 经保温处理后, 由 EDS 获得的糊状区成分分布表明, 糊状区内的溶质浓度明显偏离合金初始浓度, 完全液相区溶质浓度高于初始值; 通过理论分析与计算解释了上述现象。经过 4 h 保温处理后, 糊状区 CoSb_3+L 部分中的 CoSb_3 含量大幅增加, 在该部分高温端甚至可达 98.8%, 表明借助 TGZM 效应经过长时间保温制备 CoSb_3 热电材料的方法是可行的。

关键词: TGZM 效应; Co-Sb 合金; 糊状区; CoSb_3

中图分类号: O614.53⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)10-3091-07

热电材料是利用固体内部载流子运动实现热能和电能直接转换的功能材料^[1,2], 热电材料制造的器件除了用于发电外, 也可用于制冷, 并具有无污染、无机械振动, 体积小、重量轻等优点, 有着重要的应用前景和开发价值^[3]。热电材料性能是由材料的热电优值决定的: $ZT=(S^2\sigma)/\kappa T$, 其中 S 是赛贝克系数, σ 是电导率, κ 是热导率, T 是绝对温度。为获得高性能热电材料, 必须使材料具有高的功率因子 $P(P=S^2\sigma)$ 和低的热导率。热电材料的种类非常多, 由于不同热电材料表现出最大 ZT 的温度范围不同, 所以其应用温度范围也不同。

Co-Sb 合金中 CoSb_3 是一种方钴矿化合物, 该材料复杂的晶体结构导致其热导率相对较低, 而它的高的空穴迁移率又导致其电导率较高, 并且可以通过掺杂来实现 P 型和 N 型的转换, 这使其成为一种众所周知的有前景的在 500~700 K 温度区间内有高的热电转换率的材料^[3-8]。 CoSb_3 热电材料的制备方法主要包括 Bridgman 法、热压法、机械合金化, 放电等离子烧结 (spark plasma sintering), 电沉积^[9]以及纳米法^[10]等。材料的制备方法对合金的性能以及后续的应用有很大影响, 如 Bridgman 法得到的材料中往往含有第二相

Sb, 会导致电导率的升高以及 Seebeck 系数的降低, 严重影响其热电性能, 需通过长时间退火处理(3~7 d)才可能得到单相 CoSb_3 组织^[6]; 机械合金化法可制备出组织均匀、颗粒细小的块状材料, 但存在合金化时间长, 容易引入杂质, 使得导电性能难以控制等问题, 通常与放电等离子烧结相结合。但总体来说, CoSb_3 热电材料的制备时间长、能耗大、生产成本低, 如 2015 年《Nature Materials》和《Nature Communication》报道的 CoSb_3 及其掺杂的热电材料制备时间需要 14 d 及更长的时间^[11,12]。

针对 CoSb_3 热电材料制备困难, 本研究提出一种新的制备方法——温度梯度区熔工艺制备 CoSb_3 热电材料, 即对于具有一定结晶温度范围的合金材料, 将形成一个与结晶区间相对应的固/液共存的糊状区。当糊状区处于温度梯度下时, 糊状区内将发生温度梯度下的区熔现象 (temperature gradient zone melting, TGZM)^[13-18], 即当外界强加一个温度梯度时, 被固相完全包围的液滴将由低温区向高温区移动, 由于液滴两侧温度不同, 其液相区内对应的成分也不同, 因此, 液滴内将建立浓度梯度, 溶质原子由低温一侧向高温一侧扩散。这将导致由于温度梯度引起的溶质再分配,

收稿日期: 2016-09-30

基金项目: 陕西省自然科学基金 (2015JM5149); 凝固技术国家重点实验室 (西北工业大学) 自主研究课题 (101-QP-2014,133-QP-2015)

作者简介: 王洪强, 男, 1990 年生, 硕士, 西北工业大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88493264, E-mail: 1078914056@qq.com

高温一侧固相的重熔和低温一侧液相凝固。本实验根据 TGZM 效应原理，来探讨 Co-87.9% Sb 合金糊状区的组织演化及成分变化，并研究保温时间对凝固组织中 CoSb₃ 含量的影响，为制备 CoSb₃ 热电材料提供技术参考。

1 实验

由 Co-Sb 合金相图可知^[19]，当合金成分大于 86.1%Sb 时，得到的室温组织中含有 CoSb₃ 组织，但随着 Sb 含量的增加，CoSb₃ 组织的含量逐渐降低。本实验选取 Co-87.9%Sb 合金进行实验与分析。实验中将纯度为 99.95% 的 Co 片通过机械打磨和 3 mL HF+30 mL HNO₃+70 mL H₂O 稀酸水溶液清洗去除表面的氧化层和污垢，再用丙酮清洗吹干，然后和纯度 99.999% 的 Sb 粉按实验需要配料，考虑到 Sb 单质熔点低且易挥发，配料时多加入 3% 含量的 Sb。

通过真空感应熔炼获得铸锭。为保证铸锭成分均匀，将得到的铸锭顶部和底部颠倒位置重新装入坩埚在真空感应炉中熔炼 1 次。铸锭的成分经电感耦合等离子体发射光谱分析仪 (ICP) 测定，合金的实际成分为：Co-87.9%Sb。

将合金用线切割切成 $\Phi 4.0 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 圆棒，用砂纸打磨干净，去除试样表面油污和氧化皮，再用无水乙醇清洗吹干后放入 $\Phi 4.0 \text{ mm} \times 110 \text{ mm}$ 的刚玉管中。将刚玉管固定在定向凝固抽拉系统的抽拉杆上部，调整样品高度，将其末端浸入液态 Ga-In-Sn 中 10 mm。真空室内分别使用机械泵和分子泵抽真空至 $2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下，充入 Ar 气形成保护气体环境，然后将合金加热到 1100 °C 分别保温 20 min、2 h、4 h 后淬火。将 NiCr-NiSi K 型热电偶插入到试样的中心，测得糊状区的温度梯度大约为 30 K/mm。

用线切割获得试样的横向和纵向截面，然后打磨抛光后，采用 OLS4000 激光共聚焦显微镜观察试样的微观组织，分析相的生长规律及凝固组织演化规律。此外用 JSM-6390 扫描电子显微镜观察合金的微观组织特征及成分演化，并用附配的能谱仪 (EDS) 对各相的成分进行测量。

2 结果与讨论

2.1 Co-87.9%Sb 合金保温处理后糊状区的相组成及组织演变

当 Co-87.9%Sb 合金圆棒在定向凝固设备中熔化时，合金试样纵截面上存在一个外加的温度梯度。根据图 1 的 Co-Sb 二元合金相图，当温度在共晶温度 $T_E(T_E \approx 623 \text{ °C})$ 以下时，无相变发生，试样保持固态。

当温度介于 T_E 和 T_{P2} ($T_{P2} \approx 874 \text{ °C}$) 之间时，共晶组织通过共晶反应的逆反应 $\text{CoSb}_3 + \text{Sb} \rightarrow \text{L}$ 熔化成液相，因此该区域组织变为 $\text{CoSb}_3 + \text{L}$ ；当温度介于 T_{P1} ($T_{P1} \approx 936 \text{ °C}$) 和 T_{P2} 之间时，包晶相 CoSb_3 通过包晶反应的逆反应 $\text{CoSb}_3 \rightarrow \text{CoSb}_2 + \text{L}$ 形成液相和 CoSb_2 ，该温度区间组织为 $\text{CoSb}_2 + \text{L}$ ；同理，当温度介于 T_{P1} 和 T_L ($T_L \approx 1050 \text{ °C}$) 之间时，该温度区间组织为 $\text{CoSb} + \text{L}$ ；当温度高于 T_L 时，试样完全熔化成为液相。因此 Co-87.9%Sb 合金在定向凝固设备中熔化时，在外加温度梯度作用下，将形成一个介于未熔的固态区和完全液相区之间的糊状区，其温度区间为 $T_E \sim T_L$ 。

Co-87.9%Sb 合金经不同时间保温处理后糊状区的组织如图 2 所示。结合上述分析，对比图 2 中糊状区组织可知，经保温处理后，糊状区与完全液相区区分开，且二者界面清晰明确。根据相图，糊状区的下界对应的温度为共晶温度 T_E ，上界对应于合金液相线温度 T_L ，在共晶温度与液相线之间由于 2 个包晶反应的存在，糊状区又分为 3 部分，温度区间分别对应于 $T_{P2} \sim T_E$ ， $T_{P1} \sim T_{P2}$ 和 $T_L \sim T_{P1}$ ，见图 2 所示。经过测量，不同静置保温后，糊状区总长度和各个部分对应的长度变化如图 3 所示。从图 3 可知，保温 20 min，2 h，4 h 后的糊状区所对应的长度约为 16.6 mm，16.0 mm，15.2 mm。随着保温时间的延长，由于 TGZM 效应，糊状区内的液相向完全液相区中迁移而逐渐减少，固相体积分数逐渐增大，糊状区初始固/液界面逐渐向较低温度移动。结合 Co-Sb 二元合金相图，可知该合金平衡溶质分配系数 $k < 1$ ，这意味着随着保温时间的延长，糊状区上界面前沿液相中的溶质元素 Sb 的浓度逐渐升高。由图 2 可以看出，糊状区与完全液相区的界面，即糊状区上界面，并不是一个平界面，而是一个

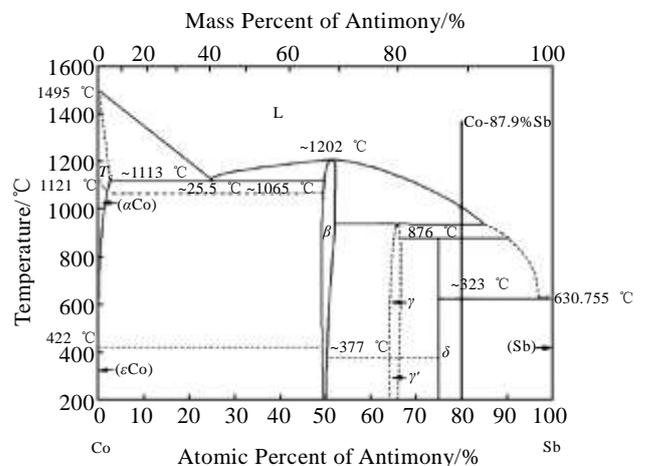


图 1 Co-Sb 合金相图

Fig.1 Phase diagram of Co-Sb alloy^[19]

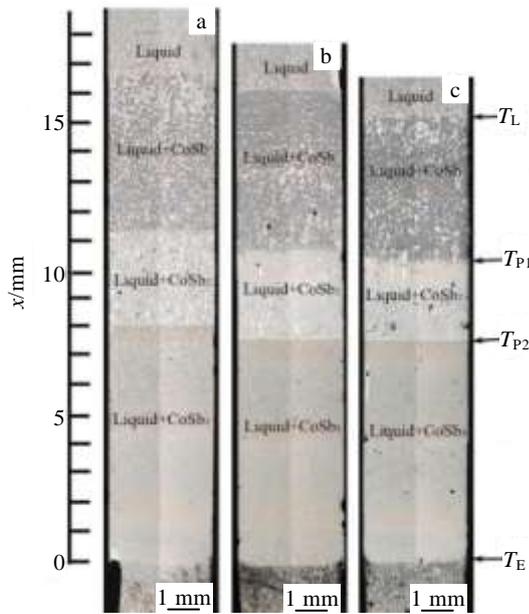


图 2 Co-87.9%Sb 合金不同时间保温处理后糊状区纵截面的组织

Fig.2 Microstructures of longitudinal section of mushy zone of Co-87.9%Sb alloy after melting and thermal stabilization stage with different time: (a) 20 min, (b) 2 h, and (c) 4 h

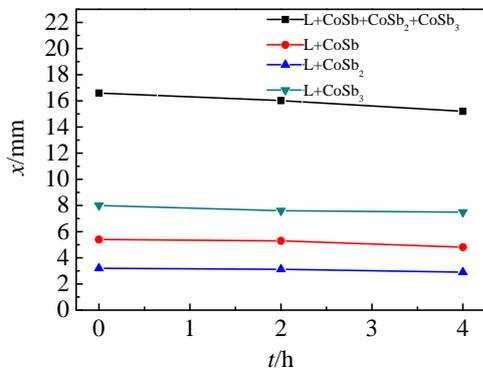


图 3 不同保温时间糊状区总长度以及各部分长度变化

Fig.3 Lengths of mushy zones as a function of thermal stabilization time

微凸的界面。糊状区中区分 3 个部分的界面 (T_E 、 T_{P2} 、 T_{P1})，随保温时间的延长，呈现一个比较好的平界面，这说明固相中温度场是较好的一维定向温度场，符合 TGZM 效应的一维温度场。

对图 2 保温 4 h 糊状区的 3 个组成部分分别进行 XRD 分析，结果如图 4 所示。在 T_L - T_{P1} 区间中，合金凝固的组织主要为 $CoSb+Sb$ ，其中 Sb 主要是富集 Sb 液相直接凝固的；而在 T_{P1} 和 T_{P2} 之间主要为 $CoSb_2+Sb$ ，

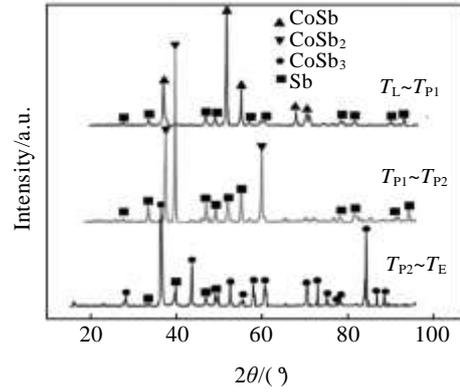


图 4 保温 4 h 糊状区上、中、下部分的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of mushy zones after 4 h thermal stabilization

而在 T_{P2} 和 T_E 之间主要为 $CoSb_3+Sb$ 。

保温 4 h 糊状区 $CoSb+Sb$ 和 $CoSb_2+Sb$ 的横截面金相组织如图 5 所示。图 5a 中 $CoSb$ 呈颗粒分布均匀；图 5b 中 $CoSb_2$ 表现出明显的棱角特性，其中 $CoSb_2$ 体积分数不高。对于特别关注的 $CoSb_3+Sb$ 区间，图 6 给出了 Co-87.9%Sb 合金保温 4 h 处理后糊状区 $CoSb_3+L$ 部分从 T_{P2} 到 T_E 每隔 1.5 mm 的横截面组织。利用 Image Pro Plus 软件分别计算各组织 $CoSb_3$ 相的相对含量，得到的结果如图 7 所示。可以看出保温 4 h 后，在 $T_E \sim T_{P2}$ 的温度区间，糊状区 $CoSb_3+L$ 部分中 $CoSb_3$ 的相对含量逐渐增大，特别是在高温区， $CoSb_3$ 的相对含量高达 98.8%，远超过 Brighman 定向凝固制备出的 $CoSb_3$ 体积分数^[20]，制备时间要远少于 Yinglu^[11,12]等人的 14 d 及更长时间。

糊状区微观组织发生一系列的变化，高温区致密，低温区的组织比靠近高温区疏松，这是因为处于不同位置的液滴，其迁移速率可表示为^[21]：

$$V = \frac{DG}{m_L C_L (1-k)} \quad (1)$$

其中， D 为溶质扩散系数， G 为温度梯度， m_L 为 $CoSb_3$

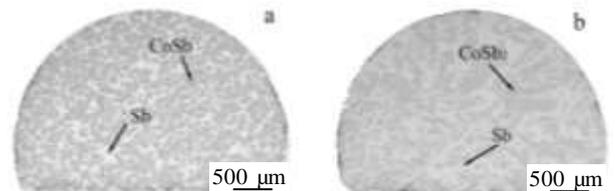


图 5 保温 4 h 糊状区 $CoSb$ 和 $CoSb_2$ 横截面金相照片

Fig.5 Microstructures of cross-section of mushy zones with $CoSb+Sb$ (a) and $CoSb_2+Sb$ (b) after thermal stabilization for 4 h

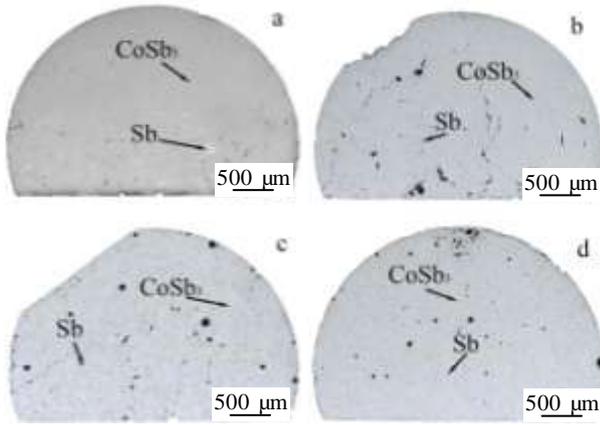


图 6 保温 4 h 糊状区 CoSb_3+L 部分由高温区到低温区每隔 1.5 mm 横截面金相照片

Fig.6 Microstructures of cross-section of the mushy zone with CoSb_3+L after thermal stabilization for 4 h sectioned by interval of 1.5 mm: (a) 7.5 mm, (b) 6 mm, (c) 4.5 mm, and (d) 3 mm

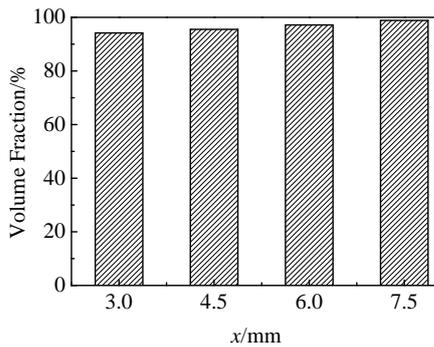


图 7 保温 4 h 糊状区 CoSb_3+L 部分 CoSb_3 占体积分数

Fig.7 Volume fraction of CoSb_3 in the mushy zone (CoSb_3+L) as a function of sectioned distance after thermal stabilization for 4 h

的液相线斜率, k 为溶质平衡分配系数, C_L 为液滴的平均溶质浓度。由 Co-Sb 二元合金相图, 高温区的溶质浓度应小于低温区的溶质浓度, 因此高温区液滴迁移速率大于低温区液滴迁移速率, 因此经过一定时间的热稳定化处理, 高温区的液滴迁移到完全液相区, 低温区依然有液滴的存在, 因而出现高温区组织致密, 低温区组织相对疏松。

糊状区初始固/液界面处固相中的小液滴不断地向初始固/液界面上方的液相区中排放 Sb 原子, 使得小液滴低温一侧不断凝固, 而糊状区初始固/液界面处的 Sb 原子不断富集。由 Co-Sb 合金相图可知, 糊状区的初始固/液界面将向低温区移动。随着保温时间的

增加, 糊状区中的 Sb 原子不断地向完全液相中扩散, 引起糊状区中的液相不断地凝固。

同样, 不同保温时间 20 min、2 h、4 h 糊状区 CoSb_3+L 部分高温区 (T_{P2} 附近) 的横截面组织如图 8 所示。随着保温时间的增加, CoSb_3 由零散细小的块状逐渐聚集长大, 成为致密性高的大块状组织。保温时间达到 4 h 后, CoSb_3 连成一片。图 9 为图 8 中 CoSb_3 所占的体积分数。表明在同一区域, 随着保温时间的增加, 获得的 CoSb_3 致密性逐渐增大, 体积分数由保温 2 h 的 94.2%, 增加到保温 4 h 的 98.8%。

2.2 Co-87.9%Sb 合金糊状区成分分析

图 10 为 Co-87.9%Sb 合金在定向凝固设备中保温

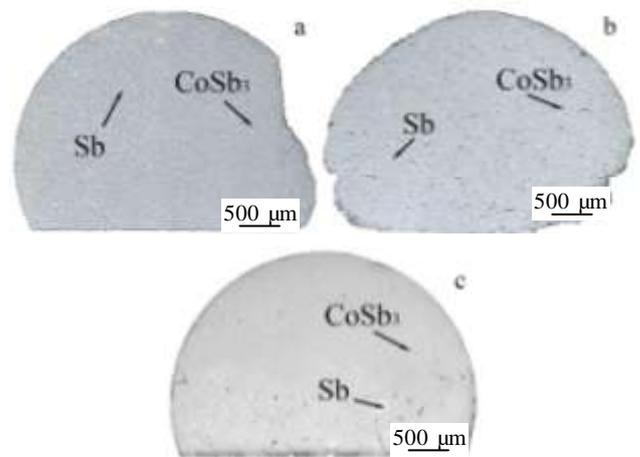


图 8 Co-87.9%Sb 合金经不同时间保温处理后糊状区 CoSb_3+L 部分 T_{P2} 处横截面金相照片

Fig.8 Microstructures of cross-section of mushy zone (CoSb_3+L) of Co-87.9%Sb alloy after melting and thermal stabilization stage with different time close to the temperature T_{P2} : (a) 20 min, (b) 2 h, and (c) 4 h

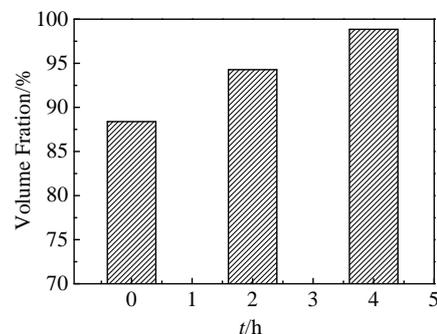


图 9 Co-87.9%Sb 合金经不同时间保温处理后糊状区 CoSb_3+L 部分 T_{P2} 处 CoSb_3 的体积分数

Fig.9 Volume fraction of CoSb_3 phase in the mushy zone (CoSb_3+L) with different time close to the temperature of T_{P2}

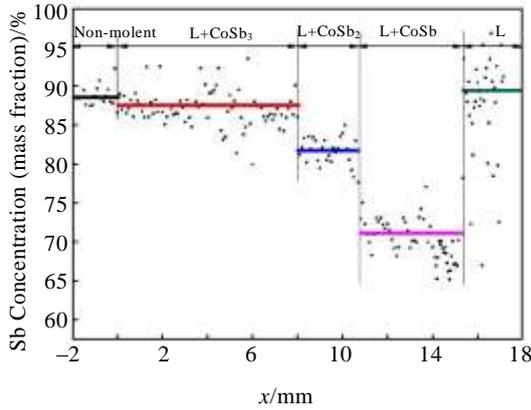


图 10 Co-87.9%Sb 合金经过 4 h 保温处理后糊状区的 Sb 元素分布

Fig.10 Profiles of Sb concentration with distance along the cylinder axis for the Co-87.9%Sb sample after 4 h thermal stabilization

4 h 后, 糊状区的 Sb 元素的成分分析结果。由图可知, 未熔的固相区内 Sb 含量基本集中在 87.8% 上下, 与合金初始成分 87.9%Sb 相当。L+CoSb₃ 糊状区内的 Sb 聚集分布在 87% 附近, 且随着距未熔区的距离的增加 Sb 的含量明显降低; L+CoSb₂ 糊状区内的 Sb 含量聚集分布在 81.5% 附近; L+CoSb 糊状区内的 Sb 的含量聚集分布在 71% 附近; 可知经过保温处理之后, 糊状区内的溶质浓度偏离且小于合金初始浓度, 根据溶质守恒定律, 完全液相区的溶质浓度应高于初始值; 通过 EDS 成分分析, 得到完全液相区中 Sb 的平均浓度在 89.1%Sb 左右, 高于合金的初始成分, 与推断相符。

完全液相区的 Sb 成分高于合金初始成分, 一方面是因为合金凝固中溶质分配系数小于 1, 凝固的固相成分小, 排出的溶质进入液相导致液相 Sb 成分升高; 另一方面是由于温度梯度区熔 TGZM 效应引起的。

2.3 TGZM 效应下液相成分分析

随着保温时间的增加, 糊状区微观组织发生一系列的变化。为了计算保温处理对 Co-Sb 合金熔体中溶质分布的影响, 可参考文献[15-17]。值得注意的是, 本研究中 Co-87.9%Sb 合金存在 2 个包晶反应, 糊状区存在 3 个部分, 这与文献[15-17]只存在 1 个包晶反应, 糊状区溶质只计算 2 个部分有所不同, 针对该合金的特点, 为方便计算, 特进行以下假设:

(1) 糊状区内的温度场是稳定的, 并且温度梯度为一恒定值, 即: $dT/dx=G$ 。

(2) CoSb、CoSb₂、CoSb₃ 相的液相线均为直线,

并且液相线的斜率为一恒定值, 即 $dT/dC=m$ 。其中,

$$m_L^{CoSb} = -10 \text{ K/\%Sb}, m_L^{CoSb_2} = -28.2 \text{ K/\%Sb}, m_L^{CoSb_3} = -52.1 \text{ K/\%Sb}。$$

(3) 完全液相区内溶质元素 Sb 的分布是均匀的。

如果保温足够长时间, 由于糊状区和完全液相区进行一系列的溶质交换, 糊状区最终会转变成完全固相, 试样中的溶质分布也达到了稳定状态。

根据 Co-Sb 合金相图, Co-87.9%Sb 成分的合金位于包晶反应平台 86.1~92.7%Sb 之间。当合金的成分处于该成分区间时, 糊状区由 3 部分组成, 其中 L+CoSb₃ 的长度可由下式求得:

$$H_1 = \frac{T_{P2} - T_E}{G} \quad (2)$$

G 为糊状区内的温度梯度, T_{P2}、T_E 分别为包晶反应温度和共晶反应温度。

L+CoSb₂ 的长度由下式求得:

$$H_2 = \frac{T_{P1} - T_{P2}}{G} \quad (3)$$

L+CoSb 的长度由式 (4) 求得:

$$H_3 = \frac{(C - C_{LP1}) \times m_L^{CoSb}}{G} \quad (4)$$

C_{LP1} 为包晶点。考虑到试样总长度为 100 mm, 未熔区长度为 10 mm, 根据溶质守恒定律, 完全液相区中溶质 Sb 的浓度可由下式计算:

$$\begin{aligned} & \frac{(C - C_{LP1})m_L^{CoSb}}{G} C_{CoSb} + \frac{T_{P1} - T_{P2}}{G} C_{CoSb_2} + \frac{T_{P2} - T_E}{G} C_{CoSb_3} \\ & + [90 - \frac{(C - C_{LP1})m_L^{CoSb}}{G} - \frac{T_{P1} - T_{P2}}{G} - \frac{T_{P2} - T_E}{G}] C = 90C_0 \end{aligned} \quad (5)$$

其中, 合金的初始成分为 C₀, C 为糊状区完全转变为固相时完全液相区中溶质 Sb 的浓度。根据 Co-Sb 合金相图, CoSb 相的成分为 67.4%Sb, CoSb₂ 相的成分为 79%Sb, CoSb₃ 相的成分为 86.1%Sb, 将数据代入式 (5), 有:

$$\begin{aligned} & \frac{(C - 92.7) \times (-10)}{G} \times 67.4 + \frac{936 - 874}{G} \times 79 + \frac{874 - 629}{G} \times 86.1 \\ & + [90 - \frac{(C - 92.7) \times (-10)}{G} - \frac{936 - 874}{G} - \frac{874 - 629}{G}] C = 90C_0 \end{aligned} \quad (6)$$

$$C = \frac{1904 - 90G + \sqrt{(1904 - 90G)^2 - 40(88101.5 - 90GC_0)}}{20} \quad (7)$$

取温度梯度 G 为 10、20 和 30 K/mm, 分别代入式(7)得到糊状区完全转变为固相时, 完全液相区中的溶质浓 C 与合金的初始成分 C₀ 及 G 之间的关系, 如图 11 所示。

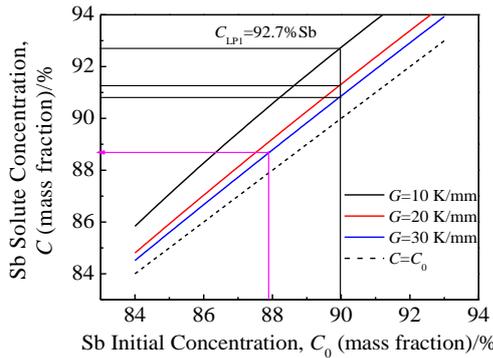


图 11 完全液相区的成分与合金原始成分 C_0 及温度梯度 G 之间的关系

Fig.11 Sb concentration in the complete liquid zone as a function of the alloy composition at different temperature gradients

图 11 中虚线表示完全液相区的溶质浓度 C 等于合金的初始成分值 C_0 。从图中可看出，在一定的温度梯度下，当糊状区完全转变为固相时，完全液相中的溶质浓度 C 均高于合金的初始浓度 C_0 ，如对于初始成分为 90%Sb 合金，在 10 K/mm 温度梯度下，完全液相区的 Sb 成分为 92.7%，而在 20 和 30 K/mm，完全液相区的 Sb 成分变为 91.3%和 89.8%，完全液相区的成分与合金初始成分差 $\Delta C=C-C_0$ 随着温度梯度的增加而减小。因此温度梯度的提高，一方面减少糊状区的长度，有利于 TGZM 效应的进行；另一方面可使完全液相中的溶质浓度更接近于合金初始成分。

对于实验中合金成分 87.9%Sb 来说，在 30 K/mm 的温度梯度下，糊状区完全转变时完全液相区的成分计算为 88.7%Sb，见图 11 中箭头对应的成分。该成分与实测的成分 89.1%Sb 相比，基本相符。实测成分较理论计算值略高是因为实测值代表的是糊状区上界面至完全液相区 2 mm 之间 Sb 浓度的平均值，不同于整个完全液相区 Sb 浓度的平均值。

值得注意的是上述模型仍有改进的空间，如假设条件中温度梯度在糊状区中 3 个部分为定值，而事实上由于 CoSb_3 、 CoSb_2 和 CoSb 的导热系数不同，结果会导致 3 个部分的温度梯度有所变化；其次，如果糊状区组织发生的是不完全转变，那么就要考虑没有转变的液相成分变化等，如本研究中由于存在少量的没有转变的富 Sb 液相，结果使得实验中实测的 Sb 成分会稍大于理论计算的值。尽管上述模型还不是十分完善，但仍可以用来预测 TGZM 效应下完全液相区的成分。

3 结 论

1) 在 TGZM 效应下，Co-87.9%Sb 合金在保温过程中糊状区微观组织和成分发生了一系列变化。随着保温时间的延长，糊状区内的液滴向液相区中迁移而逐渐减少，固相体积分数逐渐增大，糊状区的长度逐渐变短，糊状区初始固/液界面逐渐向较低温度移动。

2) 保温 4 h，获得的糊状区 CoSb_3+L 部分靠近高温区的组织致密， CoSb_3 的体积分数达到 98.8%，为高效制备大体积分数的 CoSb_3 热电材料提供了可能。

3) 根据溶质守恒定律计算了 Co-87.9%Sb 合金糊状区转变完全与不完全时完全液相中的溶质浓度，计算结果表明完全液相中溶质浓度均高于合金的初始浓度。经过保温处理后，糊状区内各部分的溶质浓度均明显低于合金初始浓度，完全液相区的溶质浓度高于合金初始值，与 EDS 分析的结果一致。

参考文献 References

[1] Chubilleau C, Lenoir B, Masschelein P et al. *Journal of Materials Science*[J], 2013, 48: 2761

[2] Hongtao L, Zhixiu Z, Yiwen W et al. *Materials Review*[J], 2012, 26(15): 57

[3] Satoru F, Tsutomu, Shinsuke M et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 415: 251

[4] Liu Kegao(刘科高), Zhang Jiuxing(张久兴), Lu Qingmei(路清梅) et al. *Rare Metal Materials & Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(3): 329

[5] Morelli D T, Caillat T, Fleuria J P 1 et al. *Physical Review B*[J], 1995, 51: 9622

[6] Caillat T, Borshchevsky A, Fleurial J P. *Journal of Applied Physics*[J], 1996, 80: 4442

[7] Anno H, Harada K, Shimizu H et al. *Journal of Applied Physics*[J], 1998, 83: 5270

[8] Fleurial J P, Caillat T, Borshchevsky A. *Journal of Crystal Growth*[J], 1996, 166: 722

[9] Wang Senlin(王森林), Yu Weiwei(喻伟伟). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(5): 919

[10] Peng Jiangying(彭江英), Yang Junyou(杨君友), Yu Huaxiang(虞华翔) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(S1): 515

[11] Yinglu T, Zachary M Gibbs, Lius A Agapito et al. *Nature Materials*[J], 2015, 14: 1223

[12] Yinglu T, Riley H, Sinn-wen C et al. *Nature Communication*[J], 2015, 6: 7584

[13] Rettenmayr M. *International Materials Reviews*[J], 2009, 54: 1

[14] Löffler A, Reuther K, Engelhardt H et al. *Acta Materialia*[J],

- 2015, 91: 34
- [15] Dongmei L, Yanqing S, Xinzhong L *et al. Journal of Crystal Growth*[J], 2010, 312: 3658
- [16] Yanqing S, Dongmei L, Xinzhong L *et al. Journal of Crystal Growth*[J], 2010, 312: 2441
- [17] Liu Dongmei(刘冬梅). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012
- [18] Nguyen T H, Drevet B, Debierre J M *et al. Journal of Crystal Growth*[J], 2003, 253: 539
- [19] Ishida K, Hasebe M, Ohnishi N *et al. J Less Common Met*[J], 1985, 114: 361
- [20] Akasaka M, Iida T, Sakuragi G *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 386: 228
- [21] Pan Shiyan, Zhang Qingyu, Zhu Mingfang *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 86: 229
- [18] Nguyen T H, Drevet B, Debierre J M *et al. Journal of*

Microstructure Evolution and Composition Variation in Mushy Zone of Co-87.9wt%Sb Alloy under TGZM Effect

Wang Hongqiang, Li Shuangming, Chang Xueqing, Zhong Hong

(State Key Laboratory of Solidification Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Based on TGZM (temperature gradient zone melting) effect, the Co-87.9wt%Sb alloy was melted followed by thermal stabilization for 20 min, 2 h, 4 h and quenching in a directional solidification apparatus. Then, the solidified phases and the composition distribution of the mushy zone were researched. The results show that under the temperature gradient, there exists a mushy zone between the complete liquid zone and the non-melted solid zone. Along the direction of the temperature gradient, the mushy zone of Co-87.9wt%Sb alloy is divided into three parts including CoSb₃+L, CoSb₂+L and CoSb+L. Due to TGZM effect, the volume fraction of the liquid phase in the mushy zone gradually decreases and the interface between the mushy zone and the complete liquid zone moves towards the low-temperature zone as thermal stabilization time increases. According to the composition distribution of the mushy zone, after thermal stabilization, the solute concentration obviously deviates from the initial concentration of Co-87.9wt%Sb alloy, which is smaller than that of the complete liquid zone. Theoretical analysis and computation explain the above experimental observations. After 4 h thermal stabilization, the volume fraction of CoSb₃ in CoSb₃+L of the mushy zone increases significantly up to 98.8%, indicating it is feasible to prepare CoSb₃ material via TGZM effect.

Key words: TGZM effect; Co-Sb alloy; mushy zone; CoSb₃

Corresponding author: Li Shuangming, Ph. D, Professor, College of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88493264, E-mail: lsm@nwpu.edu.cn