

# Sn-8.5Zn-xBi 合金系与 NdFeB 磁体间的润湿性

杨晓红, 范志康, 盛尊友, 梁淑华, 肖 鹏

(西安理工大学, 陕西 西安 710048)

**摘 要:** 采用座滴法分别研究在真空和氮气气氛中和不同温度条件下纯金属 Sn, Zn, Bi 及 Sn-Zn-Bi 系合金在 NdFeB 磁体上的润湿性。结果表明: 单一元素 Sn 和 Bi 与 NdFeB 磁体间的润湿性不好, 接触角比较大; 而 Zn 与 NdFeB 磁体间的接触角为零, 润湿性非常好。为了获得熔点较低、又与 NdFeB 磁体间润湿良好的合金, 配制一定成分的 Zn-Sn-Bi 系合金, 并测定其熔点。Zn-Sn-Bi 合金中, 当 Bi 含量增加到 1.0%(质量分数, 下同)以后, 随着 Bi 含量的增加, Sn-Zn-Bi 合金与 NdFeB 磁体间的润湿性改善, 原因是 Bi 减小了液态合金的表面张力, 计算和实验都证实了这一点。Sn-8.5Zn-7Bi 熔点为 194.3 °C, 合金与 NdFeB 磁体间的接触角仅为 53.2°。

**关键词:** 座滴法; 润湿性; NdFeB 磁体; Sn-Zn-Bi 合金系

中图分类号: TM273

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)02-0238-05

NdFeB 系永磁材料包括烧结永磁与粘结永磁, 烧结 NdFeB 的形成本高, 脆性大, 加工困难, 限制了其应用。粘结 NdFeB 永磁材料是目前大量使用的一种永磁复合材料, 已广泛应用于信息、汽车、音响系统、控制系统、测量仪表、办公自动化及家用电器等领域, 而且全球的需求不断增大, 2002 年全球销售总额达 11.5 亿美元, 仅日本就已达到 500 t/a 的产量<sup>[1]</sup>。与烧结 NdFeB 磁体相比, 粘结 NdFeB 磁体由于具有尺寸精度、表面光洁、复杂形状器件易于成形、工艺简单、便于大批量自动化生产等优势, 近年来在国内外发展迅速<sup>[2,3]</sup>, 特别是其制备工艺和性能研究日益引起人们的重视<sup>[4,5]</sup>。根据不同领域对粘结磁体的需要, 目前国内外已研制用不同粘结剂制备的各种粘结 NdFeB 磁体<sup>[4,6,7]</sup>, 大部分以尼龙、环氧树脂、橡胶等有机物作为粘结剂, 但由于这些粘结剂本身的缺点, 所以制备磁体的密度和磁性能较低, 磁体力学性能、热稳定性和粘结性等尚有待提高。因此, 为了提高粘结 NdFeB 磁体的综合性能, 必须选择或开发更为合适的粘结剂以满足对高性能粘结磁体的需求。

由于 NdFeB 磁体耐腐蚀性能差的缺点, 即便在通常的环境中也容易腐蚀生锈, 如果在较高温度和湿度条件下, 极易氧化而导致其磁性能降低。因此, 为了满足实际使用的需要, 就必须采取物理或化学方法对磁体进行防护<sup>[8-10]</sup>。低熔点金属 Sn、Zn、Bi 及其合金的熔点在 NdFeB 磁体的居里点(312 °C)附近<sup>[11]</sup>, 选择它们作为 NdFeB 磁体的防护涂层, 或者选择这些低熔点金属

及其合金作为粘结 NdFeB 磁体的粘结剂, 可以在较低的温度下对 NdFeB 磁体实施表面处理或进行液相粘结, 有助于得到致密的和力学性能良好的 NdFeB 粘结磁体。张正富等人的研究表明, Sn 有改善 NdFeB 合金晶界润湿性<sup>[12]</sup>、促使形成畴壁钉扎中心的作用, 从而使矫顽力热稳定性得到改善<sup>[13,14]</sup>。另一方面, 锡合金是电子工业中最常用的一种低熔点合金, 它通常由 2 种或 3 种低熔点金属和几种微量强化元素组成, 用来连接两种或多种金属表面, 同时在连接的金属的表面之间起冶金学桥梁作用。因此, 本实验采用座滴法分别研究 Sn、Zn、Bi 纯金属及其不同成分的 Sn-Zn-Bi 系合金在不同气氛、温度和电场等条件下在 NdFeB 磁体上的润湿性, 这对开发和研制金属基体粘结 NdFeB 磁体及其表面防护具有重要意义。

## 1 实 验

Sn 的熔点是 232 °C, Zn 的熔点是 420 °C, 鉴于选取熔点尽可能低的合金作为 NdFeB 磁体粘结剂的考虑, 根据 Sn-Zn 二元合金相图<sup>[15]</sup>, 选择近共晶成分 Sn-8.5%Zn 为基体, 添加第三组元 Bi(熔点 271 °C)做为合金熔体的表面活性元素。

在实验中, 首先熔炼不同成分的 Sn-8.5Zn-Bi 系合金, 所用原料为工业纯度大于 99.8%的 Sn 粉、Zn 粉和 Bi 粒, 按一定比例称取混合, 压制成坯后在真空炉内进行熔炼, 熔炼温度为 450 °C, 保温时间为 1 h。从熔炼好的 Sn-Zn-Bi 系合金锭上切取 5 mg 左右小试

收稿日期: 2009-09-06

基金项目: 国家自然科学基金(No.50834003)资助

作者简介: 杨晓红, 女, 1973 年生, 博士, 西安理工大学材料学院, 陕西 西安 710048, 电话: 029-82312185, E-mail: yangxh2000@126.com

样, 在 CRY-2P 差热分析仪上测定其不同成分合金的熔化温度。样品室中通入高纯 Ar 气为保护气体, 气体流量 100 mL/min。分析温度范围为 50~550 °C, 加热速度为 10 °C/min。

从以上熔炼好的合金锭上切取 0.5 g 左右的合金作为座滴试样, 先用金刚石细砂纸将座滴合金打磨成规则的形状, 在 10% 的盐酸溶液中清洗 10 min 以去除表面氧化膜, 再将座滴合金试样放入丙酮中经超声波清洗, 烘干后备用。座滴试验所用的基板为西北有色金属研究院提供的烧结 NdFeB 磁体(其名义成分为 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, at%), 尺寸为 Φ13 mm×4 mm, 其致密度大于 99%。磁体表面经粗磨去除表面的防护层后, 再经细磨机械抛光制成镜面, 然后将基板放入乙醇中用超声波清洗, 烘干后备用。座滴试验在如图 1 所示的 SG-8-16 高温管式真空气氛炉中进行, 真空度可达到 1×10<sup>-1</sup>Pa; 同时该炉还可以通入各种保护气体作为气氛炉使用。试样装炉先抽真空再通入保护气体一段时间, 然后以 15 °C/min 的加热速度加热至设定温度, 保温 40 min 后随炉冷却至室温。为研究 Sn-Zn-Bi 系合金在 NdFeB 磁体上的润湿性以及外部因素对润湿性的影响, 使用 GBX 接触角分析仪(DIGIDROP DGD-DS)测试其接触角。

## 2 结果与分析

单一元素 Sn、Zn 和 Bi 与 NdFeB 磁体间的接触角见表 1。可以看出, Sn 和 Bi 与 NdFeB 磁体间的接触角比较大, 说明其间的润湿性不好; Zn 与 NdFeB 磁体间的接触角为零, 表明二者间的润湿性非常好。但是 Zn 的熔点比 Sn 和 Bi 高, 为了获得熔点较低、又与 NdFeB 磁体间润湿良好的合金, 专门配制 Sn-Zn-Bi 系合金, 并测定其熔点。

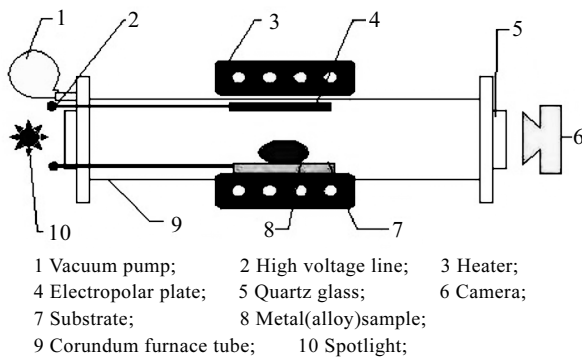


图 1 座滴试验加热炉装置示意图

Fig. 1 Schematic of the apparatus for sessile drop experiments

表 1 真空条件下 Zn、Bi、Sn 与 NdFeB 的润湿情况

Table 1 Wetting properties of Zn, Bi and Sn with NdFeB under vacuum condition

Metal	Temperature/°C	Holding time /min	Contact angle/(°)
Zn	450	40	0
Bi	280	40	113.4
Sn	240	40	130.7

图 2 是用高温差热分析(DTA)测试的几种 Sn-Zn-Bi 系合金的熔化温度曲线。通过这些曲线得出这几种合金的熔化温度区间(见表 2)。可以看出, 随着 Bi 含量的增加, Sn-Zn-Bi 系合金的开始熔化温度, 峰顶温度和熔化结束温度逐渐降低, 表明 Bi 元素的添加有利于降低 Sn-Zn-Bi 合金系的熔化温度。

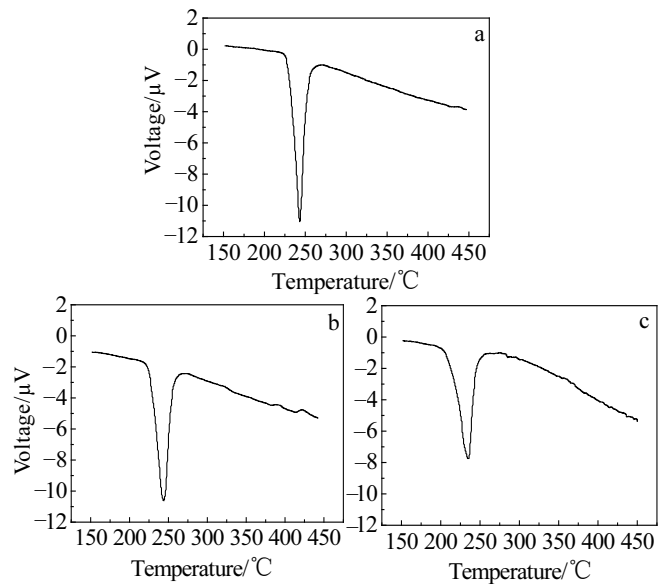


图 2 Sn-Zn-Bi 合金的 DTA 曲线

Fig. 2 DTA curve of Sn-Zn-Bi alloys: (a) Sn-8.5Zn, (b) Sn-8.5Zn-1Bi, and (c) Sn-8.5Zn-7Bi

表 2 Sn-Zn-Bi 系合金热流变化的起始温度及峰值温度

Table 2 Starting and peak temperatures of heat flow changing for Sn-Zn-Bi alloys (on DTA curves)

Alloy	Starting temperature/°C	Peak temperature /°C	Ending temperature /°C
Sn-8.5Zn	227.0	243.8	262.6
Sn-8.5Zn-1Bi	224.1	244.8	260.5
Sn-8.5Zn-3Bi	213.5	241.0	260.5
Sn-8.5Zn-5Bi	196.3	235.4	254.0
Sn-8.5Zn-7Bi	194.3	228.8	246.5

### 2.1 合金成分对润湿性的影响

根据以上 DTA 分析结果, 润湿试验温度设定为 240, 270 °C, 在真空条件下研究不同 Bi 含量的 Sn-8.5Zn-xBi 系合金座滴在 NdFeB 磁体上的接触角变化, 结果如图 3 所示。从图中可以看出, Bi 的添加量较少时, 对 Sn-8.5Zn-xBi 系合金的润湿性影响不大, 当 Bi 含量大于 1.0%后, 润湿角随着 Bi 含量的增加显著减小。当温度为 240 °C, Bi 含量为 7.0%时, 润湿角减小到 53.2°。可见, 合金元素 Bi 有降低 Sn-8.5Zn-xBi 系合金与 NdFeB 磁体之间润湿角的作用。同时还可以看出, 随着润湿温度的升高, 原子的活性增强, 促进界面处的物质迁移, 合金元素 Bi 改善其润湿性的作用发挥的更为充分, 从而使二者间的润湿角得到进一步的降低。

溶液中表面张力小的组分将聚集在溶液表面层呈现正吸附, 使溶液的表面自由能降低。由于吸附作用, 合金表层的成分与其内部的不同, 发生元素在表面处的偏聚, 从而导致液态金属表面张力的变化<sup>[16]</sup>。对于稀合金溶液, 由于晶体表层的原子仅部分地被周围的金属原子所包围, 所以形成表面原子层的过程与部分蒸发过程极为相似, 在一个合金中具有最小蒸发热的合金元素将更容易占据表层的位置, 这一元素在表层中的浓度将比它的体积浓度要高得多; 同时, 由于溶质原子与溶剂原子的尺寸总是不相同的, 如果形成给定面积的自由表面(金属/真空), 则大尺寸原子占据表面的可能性就更加明显<sup>[17]</sup>, 于是有:

$$\frac{X_A^S}{X_A} = \exp\left[\frac{\Delta H_s^A - \Delta H_v^A / V_A^{2/3} + \Delta H_v^B / V_B^{2/3}}{3RT}\right] \quad (1)$$

式中,  $X_A^S$  为金属 A 在最表面原子层中的浓度;  $X_A$  为金属 A 在固溶体中的平均浓度;  $\Delta H_s^A$  为溶质 A 溶解于溶剂 B 时的摩尔溶解热;  $\Delta H_v^A$ 、 $\Delta H_v^B$  为 A、B 两金属

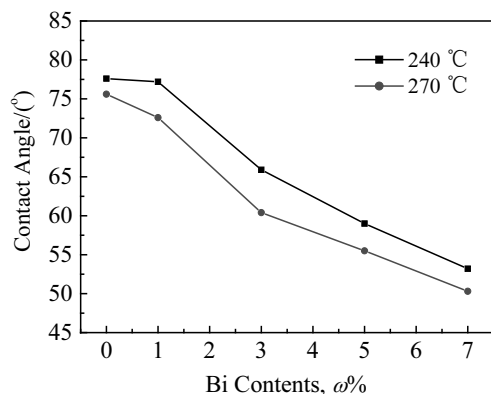


图 3 Sn-8.5Zn-xBi 合金与 NdFeB 磁体间接触角随 Bi 含量的变化曲线

Fig.3 Contact angles of Sn-8.5Zn-xBi alloys to NdFeB vs different Bi contents

的蒸发潜热;  $V_A$ 、 $V_B$  为 A、B 两金属的摩尔体积。因此,  $\Delta H_v / V^{2/3}$  值较小的元素更易于在表面处偏聚。根据已有的热力学数据可计算出 Sn、Zn 和 Bi 的  $\Delta H_v / V^{2/3}$  值<sup>[18]</sup>, 结果列于表 3。从计算结果可知, 在 Sn-Zn 中添加 Bi 时, Bi 的  $\Delta H_v / V^{2/3}$  比 Sn、Zn 低, 容易在表面聚集, 而且其熔点较低, 有利于扩散, 将减小液态合金的表面张力, 提高润湿性; Bi 质量分数越高, 对润湿性的贡献越大。另一方面, 添加 Bi 使 Sn-8.5Zn-xBi 合金的熔点下降, 在同一加热温度下, 添加较多 Bi 的 Sn-8.5Zn-xBi 合金熔体容易获得更大的过热度, 熔体的黏度系数降低, 减小了液态合金在 NdFeB 基板上铺展的粘滞阻力, 有利于润湿性的提高。

### 2.2 气氛对润湿性的影响

图 4 分别为在真空下和氮气条件下 3 种纯金属在 NdFeB 磁体上的润湿情况。可以看出, 纯 Zn 在两种气氛下接触角几乎为零, 可见其对 NdFeB 磁体的润湿性很好; 纯 Bi 和纯 Sn 在真空下和氮气下对的 NdFeB 基板润湿性均不太好。同时在真空条件下对 Bi、Sn 这两种金属更高温度下的润湿性做研究, 结果见表 4。可看出, 升高温度有利于改善 Bi 金属在 NdFeB 基板

表 3 元素热力学参数及  $\Delta H_v / V^{2/3}$  值

Table 3 Thermodynamics parameters and  $\Delta H_v / V^{2/3}$  of different elements

Elements	$V$	$\Delta H_v$	$\Delta H_v / V^{2/3}$
Sn	16.3	249.8	38.8
Zn	9.165	115.1	26.3
Bi	21.33	179.2	23.3

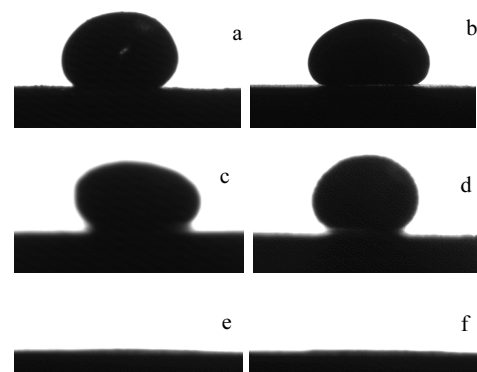


图 4 不同气氛下纯金属在 NdFeB 磁体上润湿的侧面照片  
Fig. 4 Wetting profile photographs of pure metal on NdFeB: (a) Bi in N<sub>2</sub> atmosphere, (b) Bi in vacuum atmosphere, (c) Sn in N<sub>2</sub> atmosphere, (d) Sn in vacuum atmosphere, (e) Zn in N<sub>2</sub> atmosphere, and (f) Zn in vacuum atmosphere

表4 不同金属不同温度下在 NdFeB 基板上的润湿情况

Table 4 Contact angles of different metals to the NdFeB substrate at different temperatures

Metals	Temperature/°C	Holding time /min	Contact angle /°
Pure Bi	300	40	88.5
	400	40	72.6
Pure Sn	300	40	128.2
	400	40	126.0

上的润湿性,但对 Sn 金属在 NdFeB 基板上的润湿性影响不大。由此可见,金属 Zn 和含 Zn 的 Sn-8.5Zn-xBi 系合金能够较好地润湿 NdFeB 基板,有可能成为 NdFeB 磁体粘结剂。

### 3 结论

1) 单一元素 Sn 和 Bi 与 NdFeB 磁体间的润湿性不好,接触角比较大;Zn 与 NdFeB 磁体间的接触角为零,Zn/NdFeB 间的润湿性非常好。

2) 在 Zn-8.5Sn-xBi 系合金中,当 Bi 含量增加到 1%以后,随着 Bi 含量的增加,Sn-8.5Zn-xBi 合金与 NdFeB 磁体间的润湿性改善,是因为 Bi 减小了液态合金的表面张力,计算和实验都证实了这一点。其中 Sn-8.5Zn-7Bi 熔点为 194.3 °C,合金与 NdFeB 磁体间的接触角仅为 53.2°。

3) 在真空条件下,升高温度明显改善了纯 Bi 和 Sn-8.5Zn-Bi 系合金对 NdFeB 的润湿性;对纯 Sn 金属来说,温度的升高对其与 NdFeB 基板间的润湿角影响不大。

#### 参考文献 References

- [1] Duan Bohua (段柏华), Qv Xuanhui (曲选辉), Zou Liming (邹黎明) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(8): 1251
- [2] Wang Jingxin (王敬欣), Sun Aizhi (孙爱芝). *Chinese Journal of Rare Metals* (稀有金属)[J], 2003, 27(6): 827
- [3] Khlopkov K, Gutfleisch O, Schafer R *et al. J Magn Magn Mater*[J], 2004, 19(37): 272
- [4] Huang Li (黄丽), Zhen Yini (郑旖旎), Li Xiaoyu (李效玉) *et al. Acta Materialia Composita Sinica* (复合材料学报)[J],

2006, 23 (4): 180

- [5] Li Jun (李军), Liu Yin (刘颖), Gao Shengji (高升吉) *et al. Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2004, 22(3): 331
- [6] Lv Li (吕丽), Bai Shuxin (白书欣), Zhang Hong (张虹). *Metallic Functional Material* (金属功能材料)[J], 2002, 9(5): 8
- [7] Shi Xinwei (史新伟), Li Xinrui (李杏瑞), Huang Jinliang (黄金亮) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S3): 427
- [8] Zhou Shouzheng (周寿增), Dong Qingfei (董清飞). *Super Strong Permanent Magnet-Rare Earth System Permanent Magnet Material*(超强永磁体-稀土铁系永磁体材料)[M]. Beijing: Machine Industry Press, 2004: 11
- [9] Hu Y, Aindow M, Jones I P *et al. J Alloys and Compd*[J], 2003, 351: 299
- [10] Fumitoshi Yamashita, Sunao Hashimoto *et al. IEEE Trans Magn*[J], 1999, 35(5): 3304
- [11] Zhang Tao (张涛), Sun Aizhi (孙爱芝), Yao Xiunan (姚修楠). *Journal of the Chinese Rare Earth Society* (中国稀土学报)[J], 2007, 25(3): 314
- [12] Zhang Zhengfu (张正富), Huang Boyun (黄伯云), Liu Yong (刘咏) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报)[J], 2001, 11(3): 461
- [13] Zhang Zhengfu (张正富), Huang Boyun (黄伯云), Zhou Kechao (周科朝). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报)[J], 2000, 10(2): 194
- [14] Zhang Zhengfu (张正富), Huang Boyun (黄伯云), Zhou Kechao (周科朝) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2000, 36(2): 191
- [15] 长崎诚三, 平林真, Translated by Liu Ansheng (刘安生). *Binary Alloy Phase Diagrams* (二元合金相图)[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2004, 279
- [16] Lin Qingzhi (林清枝). *Physical Chemistry*(物理化学)[M]. Beijing: Beijing Normal University Press, 2000
- [17] Feng Duan (冯端). *Metal Physics (The third Volume)* (金属物理学第三版) [M]. Beijing: Science Press, 1999
- [18] Li Shifeng (李世丰), Zeng Qing (曾庆衡). *Physical Chemistry* (物理化学)[M]. Beijing: Higher Education Press, 1983

## Wettability of Sn-8.5Zn-xBi Alloy System with NdFeB Substrate

Yang Xiaohong, Fan Zhikang, Sheng Zunyou, Liang Shuhua, Xiao Peng  
(Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** Wetting behaviors of NdFeB magnet by molten Sn-Zn-Bi alloy systems at different temperatures were investigated by the sessile drop technique under vacuum and N<sub>2</sub> atmosphere. The results show that the wettabilities of NdFeB magnet with liquid pure Sn or pure Bi elements are poor, and their contact angles are higher. While the wettability of NdFeB magnet with liquid pure Zn element is perfect, and the contact angle is near zero. The Sn-Zn-Bi alloys with certain composition were prepared and their melting points were measured in order to obtain good wettability of NdFeB magnet with molten Sn-Zn-Bi alloy and lower melting point. The wetting angles between Sn-Zn-Bi alloys and NdFeB magnet decrease dramatically with increasing the Bi contents from 1.0% to 7.0% (mass fraction) because the surface tension of the alloys is decreased by the addition of Bi, which were confirmed by calculation and experimental results. The melting point of Sn-8.5Zn-7Bi alloy is 194.3 °C, and the contact angle between the molten Sn-8.5Zn-7Bi alloy and NdFeB magnet is 53.2°.

**Key words:** sessile drop technique; wetting behavior; NdFeB magnet; Sn-Zn-Bi alloy system

---

Corresponding author: Yang Xiaohong, Ph. D., School of Material Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China, Tel: 0086-29-82312185, E-mail: yangxh2000@126.com