

# $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 掺杂对 $\text{Ag}/\text{SnO}_2$ 材料界面润湿性及物理性能的影响

郑晓华<sup>1</sup>, 王纯<sup>1</sup>, 沈涛<sup>2</sup>, 秦海波<sup>1</sup>, 杨芳儿<sup>1</sup>

(1. 浙江工业大学, 浙江 杭州 310014)

(2. 浙江大学, 浙江 杭州 310027)

**摘要:** 以化学共沉淀法合成的锡酸铋 ( $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ) 为改性组元, 采用座滴法研究了  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  掺杂对  $\text{Ag}/\text{SnO}_2$  界面润湿角的影响规律, 并利用机械合金化技术结合成型烧结工艺制备了  $\text{Ag}/\text{SnO}_2(x)\text{-Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7(y)$  电接触材料。采用扫描电镜、X 射线衍射仪、视频光学接触角测量仪、电阻测试仪、硬度计以及密度计等表征手段对材料的物相结构、电学及力学性能进行了表征。结果表明: 所合成的  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  粉体呈无规则颗粒状, 尺寸在 1~10  $\mu\text{m}$ 。 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  掺杂能明显改善  $\text{Ag}$  与  $\text{SnO}_2$  之间界面润湿性, 并且  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  质量分数在 16.7% 时润湿角最小为 82°。 $\text{Ag}$  与  $\text{SnO}_2$  之间的润湿角越小,  $\text{Ag}/\text{SnO}_2(x)\text{-Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7(y)$  电接触材料的电阻率越低, 尤其在锡酸铋掺杂质量分数为 2% 时电阻率达到最低值, 为 2.28  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ , 致密度和硬度  $\text{HV}_{0.3}$  达到最大值, 分别为 96.96% 和 900 MPa。

**关键词:**  $\text{Ag}/\text{SnO}_2$ ;  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  掺杂; 电接触材料; 润湿性; 电阻率

中图分类号: TM501+.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)02-0552-07

$\text{Ag}/\text{CdO}$  电接触材料因其优良抗电弧侵蚀能力、抗熔焊性能以及较低的接触电阻而被广泛应用于继电器、低压断路器和接触器等低压电器中<sup>[1-5]</sup>。但是, 由于其服役过程中产生的  $\text{Cd}$  蒸气对人体有害且污染环境, 中国与欧盟已在许多电器产品中限制了  $\text{Ag}/\text{CdO}$  的使用。研究发现, 环保型电接触材料  $\text{Ag}/\text{SnO}_2$  不仅具有与  $\text{Ag}/\text{CdO}$  相近的抗电弧侵蚀性、抗熔焊性, 且耐电磨损性与低材料转移特性良好, 是作为替代  $\text{Ag}/\text{CdO}$  电接触材料的最优选择<sup>[6-10]</sup>。诸多高校与企业对  $\text{Ag}/\text{SnO}_2$  材料展开了大量研究, 发现液态银与  $\text{SnO}_2$  颗粒之间的润湿性较差, 在电弧侵蚀作用下,  $\text{SnO}_2$  颗粒易脱离银基体并于表面发生偏析聚集, 导致接触电阻增大, 进而直接弱化了该材料的服役性能<sup>[11]</sup>。

已有研究表明, 添加金属元素( $\text{Ti}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{La}$ )<sup>[12-14]</sup>或氧化物( $\text{CuO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )<sup>[15-17]</sup>可以改善  $\text{Ag}$  和  $\text{SnO}_2$  之间的界面润湿性, 从而改善  $\text{Ag}/\text{SnO}_2$  材料的服役能力。陈勇等<sup>[18]</sup>通过添加  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  使  $\text{Ag}/\text{SnO}_2$  电接触材料硬度升高, 电阻率下降, 抗电弧侵蚀能力上升。浙江大学吴新合<sup>[19]</sup>等在  $\text{AgSnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3$  电接触材料的电弧侵蚀过程中发现  $\text{SnO}_2$  与  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  之间形成了锡酸铋 ( $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ )。刘辉<sup>[20]</sup>等亦报道指出新相  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  的存在有助于显著提升

$\text{Ag}/\text{SnO}_2$  材料的抗电弧熔焊能力和耐电弧磨损性能, 抑制了  $\text{SnO}_2$  颗粒相在电弧作用下于熔池表面发生析出现象。笔者推断这一新相  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  可能有助于更好地改善  $\text{Ag}/\text{SnO}_2$  材料的界面润湿特性及其物理性能。

为此, 本研究以自制的  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  粉体为改性组元, 首先采用粉末冶金工艺制备不同  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  配比含量的  $\text{SnO}_2\text{-Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  陶瓷基片, 采用座滴法探究  $\text{SnO}_2\text{-Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  陶瓷基片在液态  $\text{Ag}$  中的界面润湿特性; 利用高能球磨结合粉末冶金法制备  $\text{Ag}/\text{SnO}_2(x)\text{-Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7(y)$  电接触材料, 并分析其物理性能变化规律, 为提升  $\text{Ag}/\text{SnO}_2$  电接触材料的综合性能提供参考价值。

## 1 实验

采用化学共沉淀法制备出  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  粉体。配置 100 mL 的 0.1 mol  $\text{Bi}/\text{Sn}$  混合溶液, 将 2.450 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0.05 mol) 溶于 50 mL 稀盐酸中, 1.361 g 锡酸钠 (0.05 mol) 溶于 50 mL 去离子水中, 待溶解完全, 将锡酸钠溶液加入到  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶液中, 均匀搅拌, 转速 500 r/min, 随后加入柠檬酸 1.906 g, 聚乙二醇-2000 0.200 g, 持续搅拌 30 min, 加入氨水, pH 调至 10, 持续搅拌 30 min, 陈化 1 h, 移去上清液, 采用去离子水

收稿日期: 2021-05-10

基金项目: 浙江省重点研发计划 (2017C01051)

作者简介: 郑晓华, 男, 1971 年生, 博士, 副教授, 浙江工业大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310014, 电话: 0571-88320479, E-mail: zhengxh@zjut.edu.cn

和无水乙醇洗涤 2~3 次, 随后置入干燥箱 80 °C 干燥 12 h, 得到白色锡酸铋前驱体, 将其放入马弗炉中 600 °C 焙烧 5 h. 最终合成了黄色锡酸铋粉体。

采用高能球磨法结合成型烧结工艺制备陶瓷基片。首先, 将 SnO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 粉体按不同质量配比分别置于行星式球磨机中进行机械合金化处理, 球磨罐和球磨珠均为玛瑙, 球料比为 3:1, 转速 300 r/min, 时间 3 h; 其次, 将充分混合后的粉体进行烘干、压制成形 (压力 30 MPa, 保压时间 30 s); 随后将基片放入马弗炉中烧结, 升温速率为 10 °C/min, 至 1200 °C 时保温 2 h; 最后将制得的 SnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 陶瓷基片表面进行打磨、抛光、清洗。SnO<sub>2</sub> 与 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 粉体的质量比见表 1 (1#~5#)。

采用座滴法探究 SnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 陶瓷基片在液态 Ag 中的界面润湿特性。首先将尺寸为 φ1 mm×1 mm 的银块置于陶瓷基片上, 然后放入高温箱式电阻炉中加热至 1150 °C 并保温 30 min, 以使银块形成熔滴后在陶瓷基片上充分铺展; 待样品冷却到室温后, 采用视频光学接触角测量仪测量其润湿角。

采用机械合金化结合成型烧结工艺制备 Ag/SnO<sub>2</sub>(x)-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(y) 电接触材料。首先, 采用高能球磨工艺制备 Ag/SnO<sub>2</sub>(x)-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(y) 复合粉体, 其中, Ag 与 SnO<sub>2</sub>(x)-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(y) 质量比为 88:12, 设备选用行星式球磨机、玛瑙球磨罐, 球料比 3:1, 转速 300 r/min, 时间 3 h; 其次, 利用成型烧结工艺制备出 Ag/SnO<sub>2</sub>(x)-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(y) 电接触材料, 成型压力为 30 MPa, 保压时间 30 s, 烧结温度为 850 °C, 烧结时间 6 h。Ag/SnO<sub>2</sub>(x)-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(y) 材料配比见表 1 (6#~10#)。

采用 SIGMA 型蔡司场发射扫描电镜观察混合粉体以及 Ag 与陶瓷基底横截面形貌; 采用 Thermo X' TRAX 型射线衍射仪分析物相组成; 采用视频光学接触角测量仪 (OCA20) 测量润湿角。采用 D60K 型数字金属电导率仪测量电接触材料电阻率; 采用 TCYQ-228 型数显显微硬度计测量硬度; 采用 JF-120SD 型密度计测量密度。

表 1 陶瓷基片样品中 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 掺杂量与 Ag/SnO<sub>2</sub>(x)-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(y) 材料配比

Table 1 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> doping amount in ceramic substrate samples and ratio of Ag/SnO<sub>2</sub>(x)-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(y) (ω/%)

Sample	Bi <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Sample	SnO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
1#	0	6#	12	0
2#	16.7	7#	10	2
3#	33.3	8#	8	4
4#	50.0	9#	6	6
5#	83.3	10#	2	10

## 2 结果与讨论

### 2.1 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 粉体

图 1 为化学共沉淀法所制备的 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 粉体 XRD 图谱。由图谱可知, 该粉体的衍射峰尖锐, 且半高宽小, 结晶性良好, 且无其他杂峰, 物相较纯。

图 2 为 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 粉体的 SEM 照片。从图中可以看出微米级的 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 颗粒大小不均匀, 其范围介于 1~10 μm, 造成此现象的原因是在反应过程中, 颗粒与颗粒之间极易发生团聚, 大量细小颗粒发生聚集形成大颗粒。

### 2.2 SnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 复合粉体

图 3a 为 SnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 复合粉体的 XRD 图谱。所有复合粉体的物相结构均由 SnO<sub>2</sub> 和 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 构成, 随着锡酸铋掺杂量的增加, SnO<sub>2</sub> 的峰强逐渐减弱, Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (图中简称为 BSO) 峰强逐渐增强。这表明在机械合金化过程中 SnO<sub>2</sub> 与 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 粉体之间并未发生化学反应。由图 3b 放大图进一步分析可知, 相比于纯 SnO<sub>2</sub> 粉体而言, SnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 复合粉体中 SnO<sub>2</sub> 相晶面指数 (110)、(101) 与 (211) 对应的峰位向高角度方向发生约 0.2° 的偏移, 这可能归因于锡酸铋中的 Bi 原子掺入至

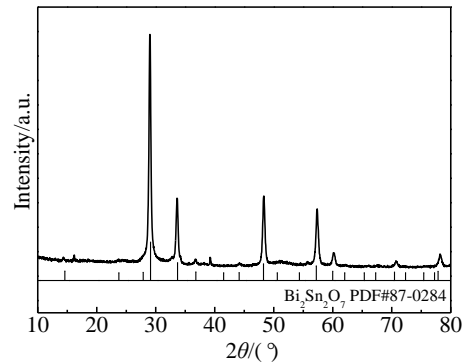


图 1 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 粉体 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> powders

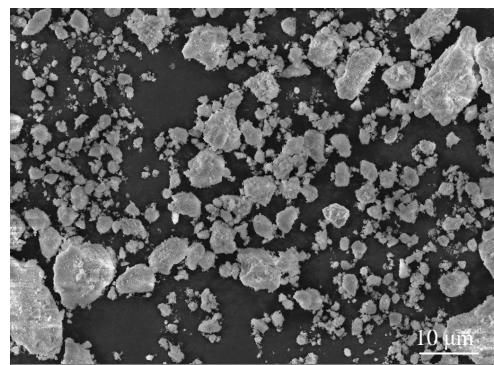


图 2 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 粉体 SEM 照片

Fig.2 SEM image of Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> powder

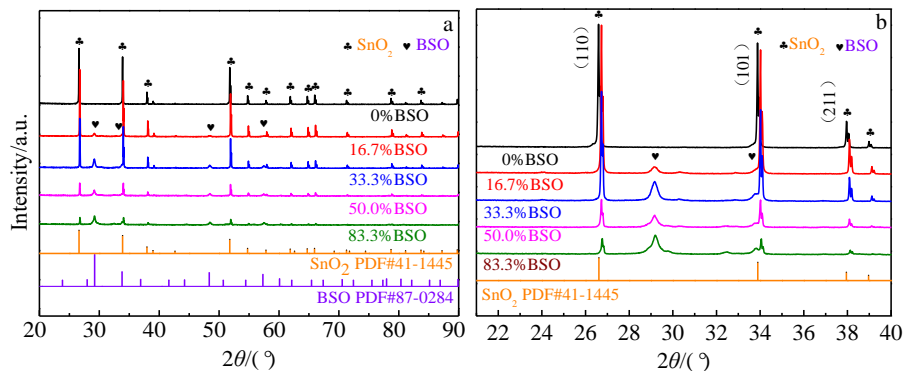


图 3 SnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 复合粉体 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of SnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> composite powders (a) and its local magnification (b)

SnO<sub>2</sub> 的晶格内，造成晶体结构的微小变化。

图 4a 为纯二氧化锡(SnO<sub>2</sub>)的微观形貌照片。SnO<sub>2</sub> 粉体颗粒大小均匀，尺寸在 0.2~1 μm，分散性良好，存在少量团聚现象。图 4b~4d 和图 4f 为 SnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 复合粉体形貌照片。图 4e 为对应图 4b 区域的 EDS 分析结果。复合粉体具有良好的分散均匀性，少部分颗粒以团聚态形式存在。

### 2.3 界面润湿角与润湿形貌

图 5 为 Ag 与 SnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 基底润湿形貌与润湿角。根据 T. Yong 提出的杨氏方程，材料表面润湿性与各相界面之间的界面张力存在定量关系：

$$\delta_{SG} = \delta_{SL} + \delta_{LG} \cos\theta \quad (1)$$

$$\cos\theta = \frac{\delta_{SG} - \delta_{SL}}{\delta_{LG}} \quad (2)$$

其中， $\delta_{SG}$  为固气界面张力， $\delta_{LG}$  表示固液界面张力， $\delta_{SL}$  表示液气界面张力， $\theta$  表示固相表面与液相的接触角，也叫润湿角。润湿角的大小决定润湿性的好坏，当  $\theta=0^\circ$  时，表示两相间完全润湿；当  $0^\circ < \theta < 90^\circ$  时的状态称为润湿；当  $90^\circ < \theta < 180^\circ$  时的状态称为不润湿<sup>[21]</sup>。

根据固液界面有无发生化学反应将润湿分为反应性润湿和非反应性润湿。由于在 1150 °C 液态银化学性质仍较为稳定，与固相的 SnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 陶瓷基底并未发生反应，故属于非反应性润湿。非反应性润湿过程中，液固界面间的结合主要通过扩散力和范德瓦尔斯力，界面结合力越强，则界面张力越小，反之界面结合力越弱，对应的界面张力越大。由公式(2)可知，在固气界面张力  $\delta_{SG}$  与液气界面张力  $\delta_{LG}$  一定时，固液界面张力  $\delta_{SL}$  越大，润湿角  $\theta$  越大。

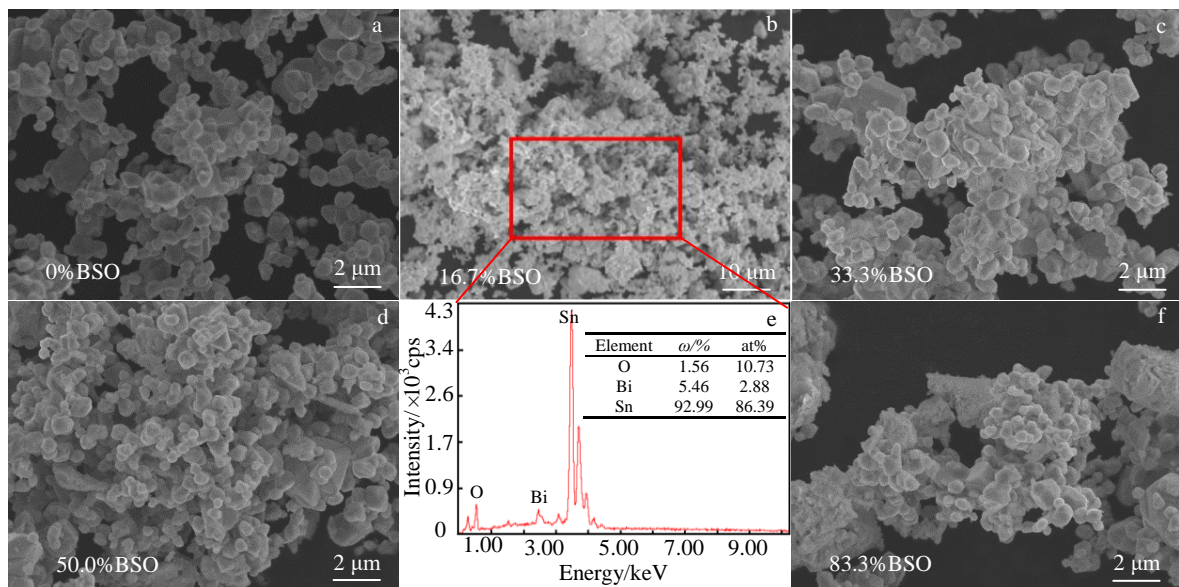


图 4 SnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 混合粉体 SEM 照片及 EDS 分析

Fig.4 SEM images and EDS analysis of SnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> mixed powders: (a) 1#, (b, e) 2#, (c) 3#, (d) 4#, and (f) 5#

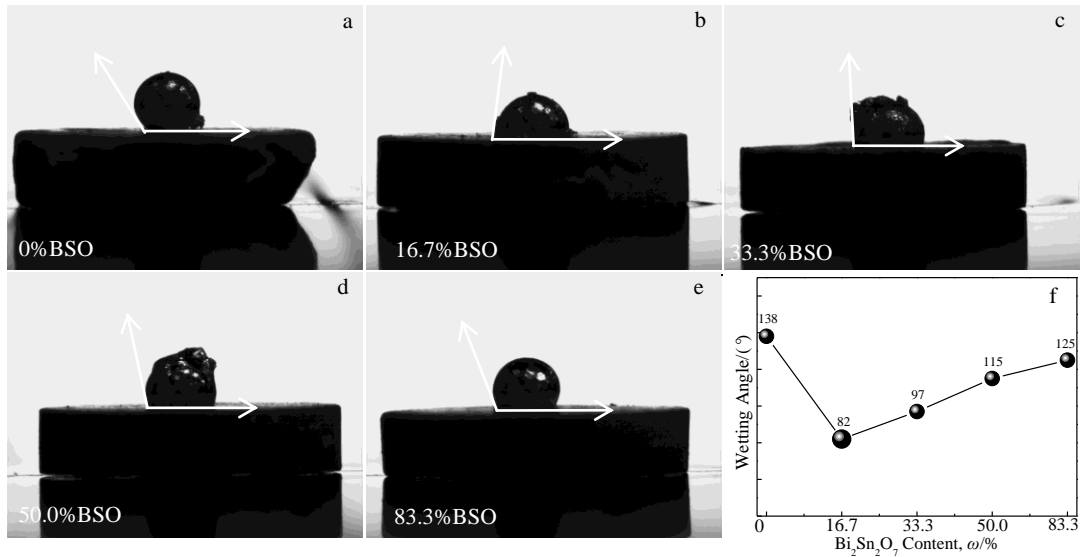


图 5 Ag 与 SnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 基底润湿形貌与润湿角

Fig.5 Wetting morphologies (a~e) and wetting angle (f) of Ag and SnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> substrate

图 5a 为未掺杂锡酸铋的 SnO<sub>2</sub> 陶瓷基底与 Ag 液滴的润湿形貌, 润湿角为 138°, 属于不润湿状态; 而掺杂了锡酸铋的 SnO<sub>2</sub> 陶瓷基底与 Ag 液滴间润湿角都低于 138°, 且在掺杂量为 16.7% 时, 润湿角达到最小值为 82°, 属于润湿状态 (见图 5b); 图 5c~5e 示出为锡酸铋掺杂量分别为 33.3%、50.0% 和 83.3% 的 SnO<sub>2</sub> 陶瓷基底与 Ag 液滴的润湿形貌, 随着锡酸铋掺杂量增加, 润湿角从 82° 逐渐增加至 125°, 界面润湿性由润湿状态向不润湿状态转变。

图 6 为 Ag 与 SnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 陶瓷基底横截面 SEM 照片。由于 Ag 液滴与未掺杂锡酸铋的 SnO<sub>2</sub> 陶瓷基底之

间界面结合强度较弱, 在磨抛过程中发生脱落, 故无法对 Ag/SnO<sub>2</sub> 界面层进行观察。由图 6a 可知, 氧化物基底与 Ag 之间结合较为紧密, 结合强度较高, 无任何空隙和脱落痕迹; 图 6b 中界面结合处则存在少量空隙, 结合强度高; 图 6c, 6d 中的界面结合强度弱, 有明显脱落迹象。锡酸铋掺杂量 16.7% 时, Ag 与 SnO<sub>2</sub> 陶瓷基底的结合力最强, 这是因为少量的锡酸铋掺杂降低了界面张力, 使结合力增强, 润湿角减小。当掺杂量过多时, 降低界面张力的效果不佳, Ag 与基底间结合力不高, 表现出较大的润湿角。

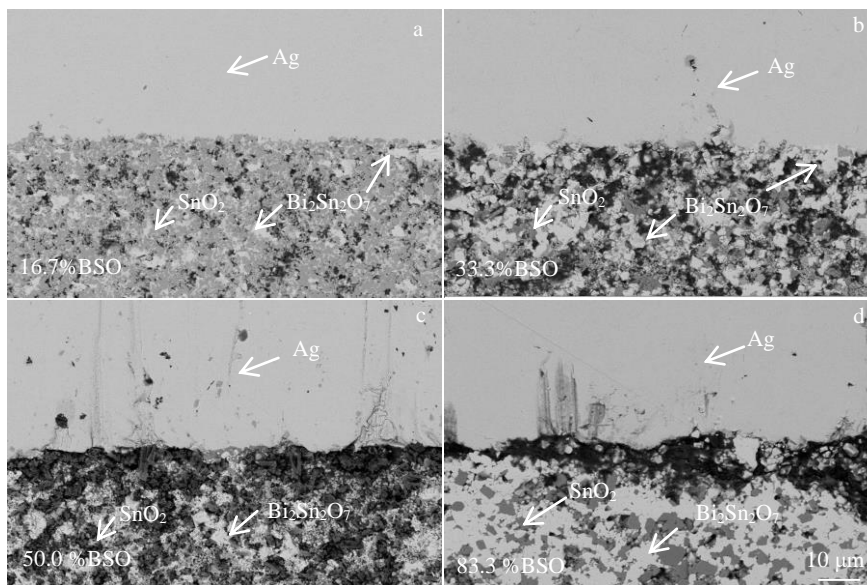


图 6 Ag 与 SnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 基底横截面微观结构

Fig.6 Cross section microstructures of Ag and SnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> substrate with different BSO contents: (a) 16.7%, (b) 33.3%, (c) 50.0%, and (d) 83.3%

### 2.4 Ag/SnO<sub>2</sub>(x)-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(y)材料

图 7 为各组分 Ag/SnO<sub>2</sub>(x)-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(y)材料的 XRD 图谱,在未掺杂 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>的试样中,只有 Ag 和 SnO<sub>2</sub>的衍射峰,随着 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>掺杂量的增多,SnO<sub>2</sub>的衍射峰峰强度变弱,Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>的衍射峰峰强逐渐增强。

表 2 为 Ag/SnO<sub>2</sub>(x)-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(y)电接触材料的物理性能测试结果。由表 2 可知,未掺杂 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>的 Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料电阻率达到最大值为 2.59 μΩ·cm,掺杂了 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>的 Ag/SnO<sub>2</sub>电接触材料的电阻率均低于 2.59 μΩ·cm,说明 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>的掺入可以有效地降低 Ag/SnO<sub>2</sub>(x)-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(y)电接触材料的电阻率;当锡酸铋含量为 2%时,材料的电阻率达到最低值为 2.28 μΩ·cm。随着锡酸铋掺杂量的增加,电阻率呈单调上升趋势,该

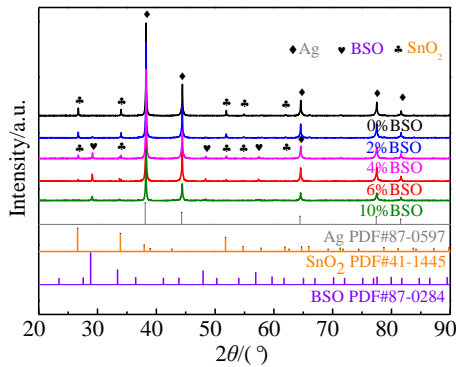


图 7 不同 BSO 含量 Ag/SnO<sub>2</sub>(x)-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(y)材料 XRD 图谱  
Fig.7 XRD patterns of Ag/SnO<sub>2</sub>(x)-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(y) materials with different BSO contents

表 2 不同 BSO 含量 Ag/SnO<sub>2</sub>(x)-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(y)物理性能

Table 2 Physical properties of Ag/SnO<sub>2</sub>(x)-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(y) with different BSO contents

Sample	6#	7#	8#	9#	10#
Resistance/μΩ·cm	2.59	2.28	2.33	2.49	2.57
Hardness, HV <sub>0.3</sub> /×10 MPa	89.6	90.0	89.1	88.4	86.7
Relative density/%	95.98	96.96	96.24	95.51	94.48
Porosity/%	4.02	3.04	3.76	4.49	5.52

影响规律与润湿角影响规律相一致。进一步证实了锡酸铋的掺杂改性可以有效地降低 Ag 基体相与 SnO<sub>2</sub>增强相之间的界面润湿角,形成良好的连续结合界面,减弱电子的散射能力,从而降低材料的电阻率<sup>[1]</sup>。

Ag/SnO<sub>2</sub>(x)-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(y)材料的致密度(γ)可先通过公式(3)计算出其理论密度(ρ<sub>0</sub>),再根据公式(4),代入实际密度(ρ),最终得出相应的致密度(γ)。

$$\frac{1}{\rho_0} = \frac{\omega_{\text{SnO}_2}}{\rho_{\text{SnO}_2}} + \frac{\omega_{\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7}}{\rho_{\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7}} + \frac{\omega_{\text{Ag}}}{\rho_{\text{Ag}}} \quad (3)$$

$$\gamma = \frac{\rho}{\rho_0} \times 100\% \quad (4)$$

$$\theta = 1 - \gamma \quad (5)$$

其中, ω<sub>SnO<sub>2</sub></sub>、ω<sub>Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub></sub>和 ω<sub>Ag</sub>分别为 SnO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>和 Ag 的质量分数,且已知 SnO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>和 Ag 的理论密度分别为 6.95、8.27 和 10.49 g/cm<sup>3</sup>。

图 8 为各组分 Ag/SnO<sub>2</sub>(x)-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(y)电接触材料自

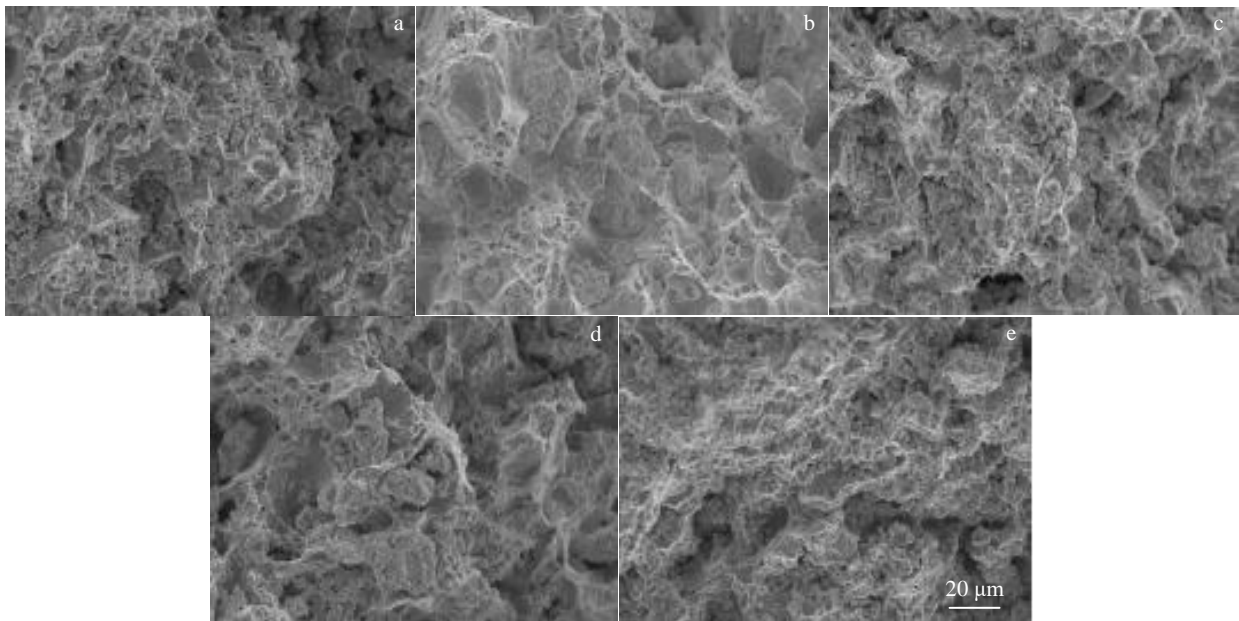


图 8 Ag/SnO<sub>2</sub>(x)-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(y)自然断面形貌

Fig.8 Natural fracture morphologies of Ag/SnO<sub>2</sub>(x)-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(y) materials with different BSO contents: (a) 0%, (b) 2%, (c) 4%, (d) 6%, and (e) 10%

然断口形貌。可以看到,未掺杂锡酸铋的 Ag/SnO<sub>2</sub> 材料断口中有较多的孔隙,而掺杂 2% 锡酸铋的 Ag/SnO<sub>2</sub> 材料孔隙相对较少,并且随着掺杂量的增加,孔隙在逐渐增多。从表 2 可知,未掺杂锡酸铋的 Ag/SnO<sub>2</sub> 材料致密度为 95.98%,而在锡酸铋掺杂量为 2% 时的致密度达到最大值,为 96.96%。随着锡酸铋掺杂量增加,致密度反而呈下降趋势,在掺杂量为 10% 时致密度出现最小值,为 94.48%。这是因为少量锡酸铋的加入提高了相与相间的界面结合能力,界面结合更为紧密,孔隙率更低,致密度高。过量锡酸铋的加入使致密度下降,这可能归因于锡酸铋颗粒较大,从而导致孔隙率增加。

同理, Ag/SnO<sub>2</sub>(x)-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(y) 电接触材料硬度随着 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 含量变化的关系如表 2 所示。当 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 掺杂量 0% 时, Ag/SnO<sub>2</sub> 材料的硬度为 896 MPa。Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 掺杂量 2% 的材料硬度达到最高值 900 MPa,但当掺杂量继续增加时,材料的硬度反而呈小幅度下降趋势。其可能原因是材料的孔隙率增大,材料的致密度降低。

### 3 结 论

1) Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 掺杂能提高 Ag 与 SnO<sub>2</sub> 之间结合强度,改善润湿性。且 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 质量分数为 16.7% 时润湿角最小为 82°。

2) Ag/SnO<sub>2</sub>(x)-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(y) 电接触材料电阻率大小跟 Ag 与 SnO<sub>2</sub> 之间润湿角大小成正相关,相比于纯 Ag/SnO<sub>2</sub>,锡酸铋掺杂量为 2% 时,电阻率达到最小值 2.28 μΩ·cm,致密度和硬度达到最大值,分别为 96.96% 和 900 MPa。

#### 参考文献 References

- [1] Yang Fanger(杨芳儿), Wang Guicong(王贵葱), Mu Chengfa(穆成法) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(4): 1301
- [2] Zhu Yancai(朱艳彩), Wang Jingqin(王景芹), Wang Haitao(王海涛). *Electrical Materials*(电工材料)[J], 2006, 34(3): 3
- [3] Qiu Kaifeng(裘凯锋), Yang Fanger(杨芳儿), Cai Jiangnan(蔡江南) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2014, 43(22): 19
- [4] Zhou Xiaolong(周晓龙), Chen Jingchao(陈敬超), Sun Jialin(孙加林) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2006, 16(5): 829
- [5] Zhen Xiaohua(郑晓华), Wang Guicong(王贵葱), Zhang Lingjie(张玲洁) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2020, 49(14): 75
- [6] Xu Canhui(许灿辉), Yi Danqing(易丹青), Cao Shiyi(曹适意) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(9): 2091
- [7] Li Hangyu, Wang Xianhui, Hu Zhudong *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 829: 154487
- [8] Zhen Xiaohua(郑晓华), Yang Fanger(杨芳儿), Zhang Lingjie(张玲洁) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(S1): 206
- [9] Swingler, Sumption A. *Rare Metals*[J], 2010, 29(3): 248
- [10] Chen Ling(陈 令), Wang Jingqin(王景芹), Zhu Yancai(朱艳彩) *et al. Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报)[J], 2019, 48(11): 2056
- [11] Wang Jingqin, Liu Zhou, Chen Ling *et al. Materials*[J], 2019, 12(14)
- [12] Fu Chong(付 翀), Zhang Yuhui(张宇慧), Wang Junbo(王俊勃) *et al. Nonferrous Metals*(有色金属工程)[J], 2016, 6(4): 30
- [13] Zhou Xiaolong(周晓龙), Zhen Zhong(郑 忠), Yu Jie(于 杰) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2015, 44(24): 1
- [14] Zhao Caotian(赵彩甜), Wang Jingqin(王景芹), Cai Yanan(蔡亚楠) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2017, 27(12): 2552
- [15] Wang Jiazhen(王家真), Wang Yaping(王亚平), Yang Zhimao(杨志懋) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(3): 405
- [16] Zhen Xiaohua(郑晓华), Wu Junchen(吴君臣), Wang Guicong(王贵葱) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(7): 2494
- [17] Wang Haitao(王海涛), Liang Lei(梁 磊), Wen Panlong(文攀龙) *et al. Precious Metals*(贵金属)[J], 2016, 37(4): 21
- [18] Chen Yong(陈 勇), Li Heqin(李合琴), Feng Xuqiang(冯旭强) *et al. Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2020, 48(2): 63
- [19] Wu Xinhe(吴新合), Yang Hui(杨 辉), Qi Gengxin(祁更新) *et al. Electrical Materials*(电工材料)[J], 2019, 47(5): 6
- [20] Liu Hui(刘 辉), Tan Xiangzhong(覃向忠). *Electrical Materials*(电工材料)[J], 2007, 35(1): 15
- [21] Wu Chungping, Yuan Meng, Wu Qiong *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 826: 154 146

## Effect of $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ Doping on Interfacial Wettability and Physical Properties of $\text{Ag}/\text{SnO}_2$ Materials

Zheng Xiaohua<sup>1</sup>, Wang Chun<sup>1</sup>, Shen Tao<sup>2</sup>, Qin Haibo<sup>1</sup>, Yang Fanger<sup>1</sup>

(1. Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

(2. Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** Using bismuth stannate ( $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ) synthesized by chemical coprecipitation as modified component, the effect of  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  doping on the wetting angle of  $\text{Ag}/\text{SnO}_2$  interface was studied by the sessile drop method. The  $\text{Ag}/\text{SnO}_2(x)\text{-Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7(y)$  electrical contact materials were prepared by mechanical alloying technique combined with molding sintering process. The phase structure, electrical and mechanical properties of the materials were characterized by SEM, XRD, OCA, resistance tester, hardness tester and densimeter. The results show that  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  doping can significantly improve the interfacial wettability between Ag and  $\text{SnO}_2$ , and the minimum wetting angle is  $82^\circ$  when the mass fraction of  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  is 16.7%. The lower resistivity of  $\text{Ag}/\text{SnO}_2(x)\text{-Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7(y)$  electrical contact materials is achieved with a decreased wetting angle between Ag and  $\text{SnO}_2$ . Especially when the content of  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  is 2wt%, the resistivity reaches the lowest value ( $2.28 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ), and the relative density (96.96%) and hardness  $\text{HV}_{0.3}$  (900 MPa) reach the maximum value.

**Key words:**  $\text{Ag}/\text{SnO}_2$ ;  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  doping; electrical contact material; wettability; resistivity

---

Corresponding author: Zheng Xiaohua, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, P. R. China, Tel: 0086-571-88320479, E-mail: zhengxh@zjut.edu.cn