

原位合成复合粉制备超细 WC-Co 硬质合金

郭圣达^{1,2}, 鲍瑞¹, 刘亮¹, 杨平¹, 易健宏¹, 羊建高², 陈颢²

(1. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

(2. 江西理工大学, 江西 赣州 341000)

摘要: 以偏钨酸铵、可溶钴盐、可溶碳源为原料, 经喷雾转化、煅烧、低温还原碳化制备超细晶 WC-Co 复合粉; 采用同样成分配比及工艺, 在煅烧后增加短时球磨工艺, 制备出另一种超细晶 WC-Co 复合粉; 分别以 2 种复合粉为原料, 用放电等离子直接烧结制备超细 WC-Co 硬质合金。采用 SEM、XRD、钴磁仪、矫顽磁力计、维氏硬度计等对复合粉形貌、合金显微组织与性能进行表征分析。结果表明, 未短时球磨的粉末呈现出球形结构, WC 颗粒被 Co 相粘结在一起, 可观察到烧结颈并有异常长大晶粒, 经过短时球磨工序制备的粉末为分散颗粒, 2 种粉末中 Co 相同时以 fcc 与 hcp 的结构存在, 粉末 WC 晶粒尺寸约为 0.26 μm ; 未短时球磨的粉末制备的合金存在少量孔隙, 致密度较低, 有异常长大晶粒。短时球磨能有效提高粉末颗粒的分散性, 减少烧结体中的显微组织缺陷, 制备的合金综合性能得到提高。

关键词: WC-Co 复合粉; 烧结特征; 短时球磨; 孔隙; 机械性能

中图分类号: TG135+.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)12-3977-06

超细晶硬质合金因同时具有高硬度、高耐磨性、高强度和良好的断裂韧性而被广泛应用于涉及到国民经济的众多领域, 已成为现代社会不可缺少的重要材料^[1-3]。近 20 年来, 中国大陆地区硬质合金产量实现了快速发展, 年总产量约占世界总产量的 40%; 2013、2014、2015 年产量分别达到 2.6、2.7 和 2.3 万吨, 销售额分别为 244、260 和 218 亿元。研究表明^[4-6], 硬质合金的机械性能主要受到微观组织和成分配比的影响, 比如 WC 平均晶粒度、WC 晶粒度的分布、WC 与钴 (Co) 的分布状态、WC 与 Co 的比例等, 因此为了制备出具有优异性能的超细合金, 必需要有成分均匀、具有超细或纳米晶结构的 WC-Co 复合粉末作为原料。

传统硬质合金制备工艺主要包括有以下几个步骤^[3,7]: 以仲 (偏) 钨酸铵为钨源, 经煅烧制备氧化钨粉; 将氧化钨还原制备 W 粉; 将 W 与 C 粉混合, 经碳化反应制备 WC 粉; 将草酸钴煅烧还原制备 Co 粉; 将上述制备的 WC、Co 通过湿磨工艺混合十几甚至几十个小时后, 过筛制粒得到 WC-Co 复合粉; 再经成型与烧结工序, 制备出硬质合金。但在传统工艺中存在对 WC-Co 性能产生不利影响的因素, 主要有^[8-10]: 首先 W 粉的碳化速率取决于 C 元素向钨颗粒的扩散速度, 研究表明碳化始于 830 $^{\circ}\text{C}$ 但进展极其缓慢, 当碳化温度达到

1300 $^{\circ}\text{C}$ 时, 碳化反应加快进行, 在此过程中由于碳化温度高, 使 WC 晶粒发生异常长大, 粒度分布不均; 其次为了使 WC 与 Co 能够均匀分布, 需球磨 16 h 以上时间, 但 WC 颗粒易发生变形、破碎、晶格畸变等现象, 粉末粒度难以控制且储存大量畸变能, 在后续的烧结过程中使 WC 发生异常长大, 对合金性能产生不利影响。

针对上述不足, 国内外众多学者对制备 WC 晶粒可控, 成分均匀的 WC-Co 复合粉进行了大量研究^[7,11-14], 主要有喷雾干燥加流化床法、固定床反应法、渗碳还原法、化学沉淀法、机械合金化法、液相还原法、溶胶-凝胶法、气固相反应法等。其中渗碳还原法、机械合金化法需要高温碳化与球磨, 难以有效控制复合粉质量^[15-17]; 化学沉淀、溶胶-凝胶等方法产量较低, 离工业化生产还有一定差距^[18,19]; 有学者以 AMT 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、抑晶剂为原料, 采用喷雾法制备了钨、钴复合氧化物前驱体粉末 ($\text{CoWO}_4/\text{WO}_3$), 再添加碳元素混合后置于流化床中通氢气进行还原碳化, 制得粒径 100~300 nm 的 WC-Co 复合粉末^[12]; 有学者^[14,19]以微米级 $\text{WO}_{2.9}$ 、 Co_3O_4 和 C 为原料, 采用真空原位碳化反应制备出平均粒径为 300 nm 的超细 WC-Co 复合粉末, 但含有少量的 η 相 ($\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$); 还有学者采用液相还原

收稿日期: 2016-12-15

基金项目: 国家自然科学基金 (KKGA201251011, 51464013); 云南省科技厅面上项目 (2015FB127); 江西省科技厅科技支撑项目 (20151BBE50002); 江西省教育厅青年项目 (GJJ150648); 昆明理工大学分析测试基金 (2016P20151130003); 江西理工大学重点项目 (NSFJ2015-K18)

作者简介: 郭圣达, 男, 1983 年生, 博士生, 昆明理工大学材料学院, 云南 昆明 650093, 电话: 0871-65916977, E-mail: eng@163.com

法,以超细/纳米 WC、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料、 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为还原剂,成功制备出具有核壳结构型 WC-Co 纳米复合粉,粉末颗粒基本呈球形,但 WC 原料仍然要经过高温碳化制备流程,受到 WC 原料大小、形貌的影响^[18]。

本研究将 WC、Co 粉末制备与混合相结合,以偏钨酸铵、可溶性钴盐、可溶碳为原料,采用喷雾转化、还原碳化工艺低温制备具有超细结构的 WC-Co 复合粉^[20],利用 SPS 快速升温的特点^[21],直接烧结合制备细晶 WC-Co 硬质合金,研究粉末及合金的形貌、物相、微观组织和性能特点,以期探索一条制备组织均匀、性能良好的超细晶 WC-Co 硬质合金的新途径。

1 实验

以 AMT ($\text{WO}_3 \geq 92\%$, 质量分数,下同)、可溶性钴盐 ($\text{Co} \geq 25\%$)、可溶碳源为原材料,去离子水为溶剂。实验设备如喷雾干燥机、连续式还原碳化钨丝炉等由湖南顶立科技有限公司提供。

按 WC-6%Co 成分配比配制出钨钴混合溶液,然后在离心式喷雾干燥机上制备钨钴前驱体粉末,离心转速设置为 12000 r/min,进气温度为 240 °C;将前驱体粉末置于 N_2 气氛保护下 550 °C 煅烧去除吸附水和结晶水,并使前驱体粉末发生分解反应,将一部分煅烧后的粉末干磨 4 h 使粉末分散;最后在钨丝炉中将煅烧未球磨和煅烧球磨后的粉末在 H_2 保护气氛下于 900 °C 还原碳化 1 h 制备出 WC-Co 复合粉末,分别记为 1 号和 2 号粉;将 2 种不同的粉末直接装入直径为 20 mm 的石墨模具中,利用 SPS 快速升温在 1250 °C 温度下进行烧结,压强为 50 MPa,保温时间 10 min,制备出由上述 1、2 号粉末为原料的硬质合金。

用美国 FEI-MLA650F 型场发射扫描电镜对复合粉、硬质合金进行形貌、组织结构观察,SEM 加速电压为 20~25 kV;用荷兰帕纳科锐影 X 射线衍射仪分析物相组成,以 Cu 靶为靶源,扫描步长为 0.026°,扫描范围为 30°~80°;使用钴磁测量仪和矫顽磁力计分别测定硬质合金的钴磁含量和矫顽磁力。使用显微硬度计测量合金硬度,利用 Palmqvist 公式计算合金的断裂韧性^[22],排水法测合金密度,线性截距法测量 WC 晶粒度,用总碳仪、定氧仪和钴镍铁分析仪分别测量复合粉末的总碳含量、氧含量和钴含量。

2 结果与分析

2.1 粉末物相组成

图 1 所示为经喷雾转化、低温还原碳化制备的 1 号和 2 号粉末的 XRD 检测结果。从图中可以看出,2

种粉末均由纯 WC 相和 Co 相组成,在 XRD 的有效检测范围内未发现有脱碳相、氧化相和过量的 C,粉末成分稳定。

Co 在高温下以面心立方结构形式存在 (fcc-Co),存在 12 个滑移系,当温度降低至 417 °C 会发生同素异构转变,形成在常温稳定存在的密排六方结构 (hcp-Co),仅有 3 个滑移系^[8]。研究表明,fcc-Co 能增加 WC-Co 硬质合金的韧性,有利于提高合金综合性能,因此在制备中应尽量阻止 fcc-Co 向 hcp-Co 转变。从图 1 可以看出,2 种粉末均含有 fcc-Co 和 hcp-Co,分析认为是由于以下 2 个方面导致的^[8,23,24]:首先 Co 受纳米尺寸效应影响,其马氏体转变温度随着粉末粒度的减小而降低,当粉末粒度小于 20 nm 时,Co 在常温下保持 fcc 结构,本实验中制备的 Co 粉尺寸较小,能在一定程度上抑制 fcc-Co 向 hcp-Co 转变,在 XRD 结果中表现出 fcc-Co 和 hcp-Co 共存;其次由于 Co 在还原碳化时产生了少量液相,W 和 C 原子均有部分溶于 Co 中,阻止 fcc-Co 向 hcp-Co 转变,使 fcc-Co 能够保存在复合粉末中。

图 2 所示为 W-C-Co 三元相图在 1200 °C 时的截面图,可以看出纯 WC 和 Co 同时存在的区域 C 含量可变化范围非常小^[25],WC-6Co 硬质合金 C 含量范围仅为 5.684%~5.765%。研究表明^[26],C 含量在 WC-Co 硬质合金中处于非常重要的地位,碳过量出现游离碳或者碳不足出现脱碳相 (η 相) 均会对合金产生不利的影 响。从图 1 的 XRD 结果看出,喷雾转化、低温还原碳化工艺能较好地控制复合粉末中的碳含量。

分别测量 2 种粉末的总碳含量、氧含量和钴含量,结果如表 1 所示。分析表明,2 种粉末中 C 和 Co 元素含量均与理论值较为接近,氧含量较低,说明在煅烧后增加短时间的球磨工艺对粉末元素含量并无明显影响,表明整个制备工艺中元素含量可控性好。

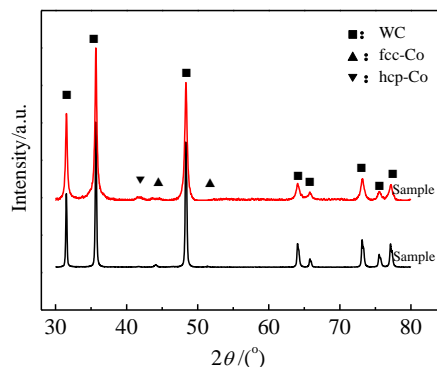


图 1 2 组 WC-Co 复合粉末 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of WC-Co composite powders

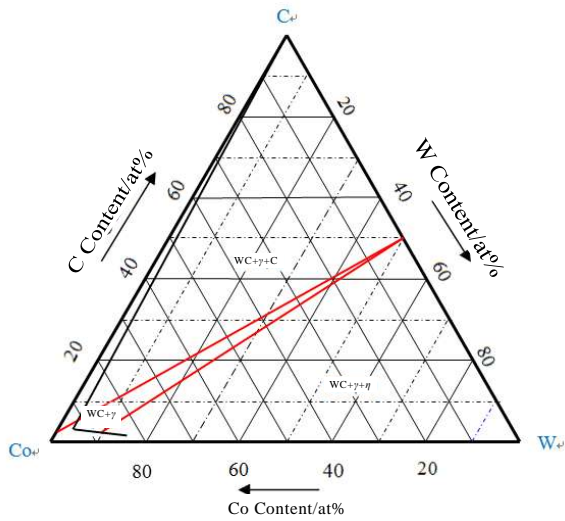


图 2 1200 °C 时 W-C-Co 伪相图

Fig.2 Isothermal section of the W-C-Co phase diagram at 1200 °C

表 1 2 组复合粉化学成分

Table 1 Chemical composition of composite powders (wt%)

Sample	C	O	Co
1	5.65	0.28	5.91
2	5.65	0.33	6.02

2.2 粉末形貌分析

喷雾转化制备的前驱体粉末大多呈空心球形结构, 见图 3a 以及文献[20]。分析认为在喷雾过程中, 溶液被分散成细小的液滴并且在重力的作用下向喷雾塔下方降落, 在表面张力作用下液滴逐渐收缩成球形; 液滴与热气流接触, 液滴表面水分蒸发, 形成固体结构, 此时液滴内部溶液不断向表面迁移, 水分不断蒸发使液滴形成表面一层球壳、内部空心的结构^[20,27]。1 号粉在煅烧、还原碳化后仍然呈空心球形结构, 粉末表现出很好的形貌结构遗传特性, 如图 3b、3c 所示。2 号粉在煅烧后, 经过短时间球磨, 再进入还原碳化工艺, 粉末已由球形转成分散的颗粒状, 如图 3d 所示; 图 3e 为进一步放大后的 SEM 照片, 可以看出 WC 大小均匀, 颗粒较分散。

图 4 所示为 1 号 WC-Co 复合粉末放大 80 000 倍的 SEM 图。可以看出粉末中大多 WC 颗粒被 Co 相粘结合在一起, 有烧结颈的存在, 表现出初步烧结的特征, 如图中蓝色箭头所示, 存在异常长大的 WC, 如红色箭头所指, 平均晶粒尺寸约为 0.26 μm。在还原碳化过程中, 纳米晶 W 和 WC 具有很高的表面能, 相互接触的晶粒在较低的温度下即会发生物质扩散, 晶粒之间相互粘结合形成烧结颈^[23]; 同时纳米 Co 在还原碳化温度下熔化形成液相, 纳米 WC 溶于液相再析出于 WC 颗粒表面, 通过奥斯瓦尔德熟化^[28]过程使 WC 发生异常长大。

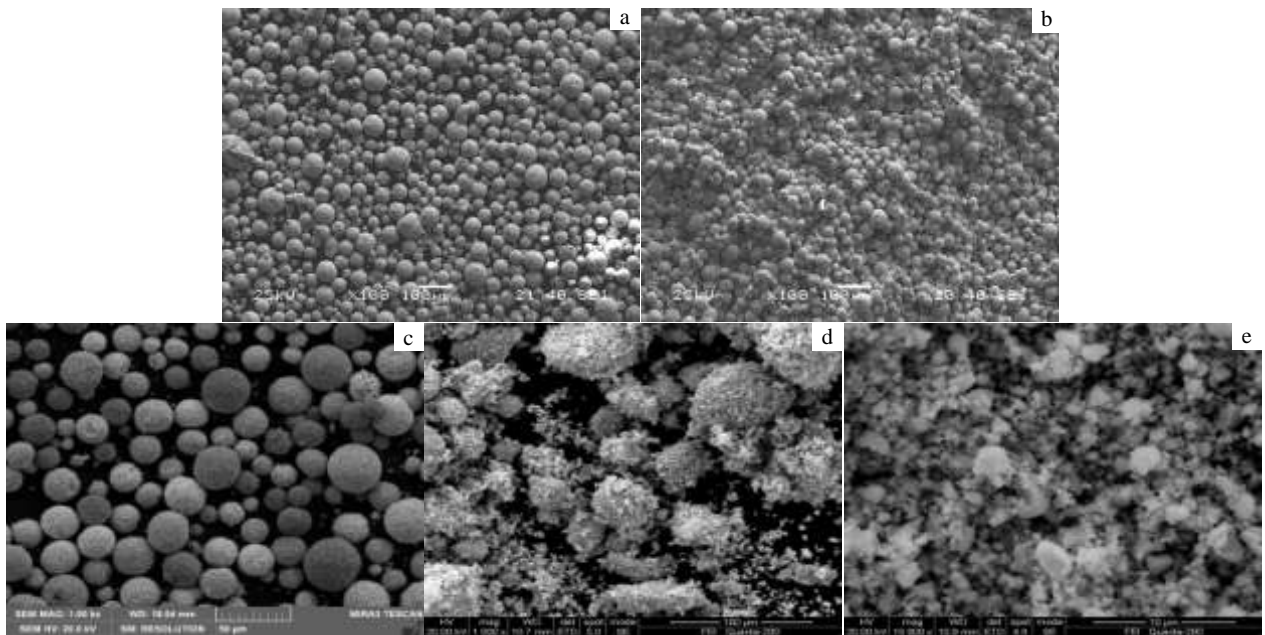


图 3 不同阶段粉末的 SEM 形貌

Fig.3 Typical morphologies of as-prepared composite powders: (a) after spraying conversion, (b) after calcination, (c) after reduction and

carbonization, and (d, e) a short-time ball milling process

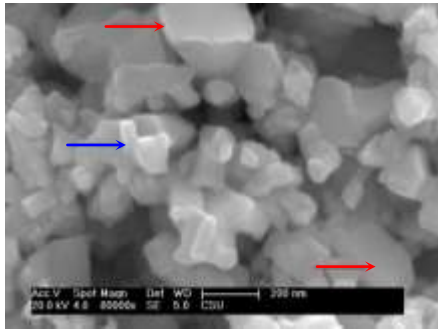


图 4 1 号 WC-Co 复合粉表面形貌

Fig.4 Surface morphology of WC-Co composite powder (sample 1)

2.3 WC-Co 硬质合金

图 5a、5b 为 1 号、2 号粉末制备的硬质合金 SEM 图。从图中可以看出，1 号粉末制备的合金存在少量孔隙，WC 晶粒有异常长大，如箭头所示；2 号粉末合金 WC 晶粒分布均匀，未发现孔隙；分别测量 2 组合金的密度和硬度 (HV_{30})，1 号合金为 14.69 g/cm^3 和 $18\ 090 \text{ MPa}$ ，2 号合金为 14.80 g/cm^3 和 $19\ 550 \text{ MPa}$ ，利用 Palmqvist 公式计算 2 组合金的断裂韧性 K_{IC} ，分别为 11.61 和 $11.84 \text{ MPa m}^{1/2}$ ，详细结果如表 2 所示。采用线

性截距法对 2 组合金的 WC 晶粒尺寸进行测量，结果表明 1 号合金 WC 平均晶粒尺寸为 $0.68 \mu\text{m}$ ，WC 晶粒分布较宽，2 号合金为 $0.44 \mu\text{m}$ ，WC 晶粒尺寸分布较窄，如图 5c、5d 所示。

由于 1 号粉存在烧颈颈，WC 被 Co 粘结在一起，颗粒内部存在空心结构，因此可将单颗粒粉末视为经过预烧结工艺的小颗粒合金，在 SPS 快速烧结时，颗粒中心孔容易形成闭孔隙并保留至烧结完成，使制备出的硬质合金中存在少量孔隙，合金密度下降^[8]；同时 1 号合金存在异常长大的 WC 晶粒，分析认为是由于粉末在制备时由于 WC 相互粘结，已经发生异常长大(见图 4)，再经过 SPS 烧结过程相当于总体延长了烧结时间，有利于 WC 间相互扩散和奥斯瓦尔德熟化过程进行得更加充分，使 WC 晶粒在制粉过程的基础上，继续发生粘结再结晶和溶解-析出长大。

表 2 为 2 组合金与文献[10,29,30]结果的分析对比。从中可以看出，2 组合金钴磁含量接近，1 号和 2 号合金分别为 5.89% 和 5.90% ，说明成分控制较好，合金无明显脱碳。与文献对比，2 号合金的硬度与 K_{IC} 均高于文献[29]和[30]的结果；与文献[10]相比，硬度略有下降但 K_{IC} 增加明显，说明本研究工艺制备的合金性能与现有方法制备的持平或略有提升。

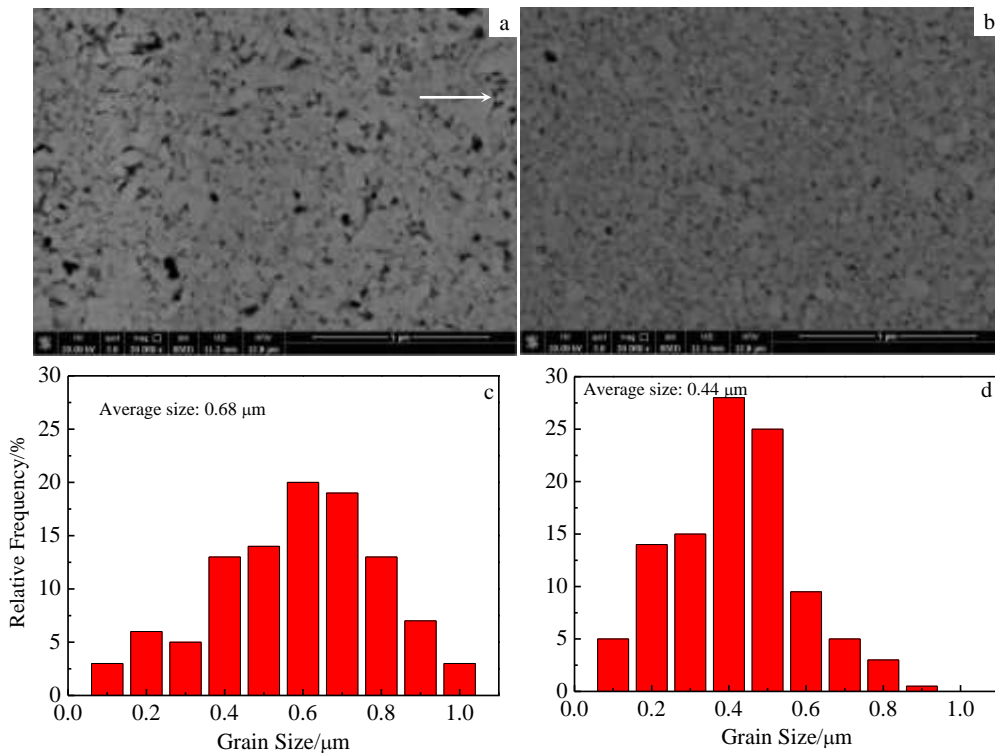


图 5 2 组合金微观组织 SEM 图以及 WC 晶粒尺寸分布

Fig.5 Microstructures (a, b) and WC grain size distributions (c, d) of two groups of cemented carbides: (a, c) sample 1 and (b, d) sample 2

表 2 2 组合金力学、物理性能结果对比

Table 2 Comparison of the mechanical and physical properties of the samples

Sample	Density/g cm ⁻³	Microhardness, HV ₃₀ /MPa	K _{IC} /MPa m ^{1/2}	Magnetic saturation/%	Coercivity/kA m ⁻¹
1	14.69	18 090	11.61	5.89	33.06
2	14.80	19 550	11.84	5.90	38.14
WC-6Co ^[29]	14.85	17 000	10	-	-
WC-10Co ^[30]	14.39	18 510	11.12	-	-
WC-10Co ^[10]	14.22	19 960	10.12	-	-

研究认为^[31], 粘结相含量一定时, 矫顽磁力值(H_c)与 WC 平均晶粒度有一定的对应关系, 合金中 WC 晶粒越大, 则矫顽磁力值越小。1, 2 号合金矫顽磁力值分别为 33.06 和 38.14 kA/m, 说明 1 号合金 WC 平均晶粒度大于 2 号合金, 根据文献[29]对应关系计算出 1 号和 2 号合金 WC 晶粒尺寸约为 0.6 和 0.4 μm , 这与用线性截距法测量的数值较为接近。

3 结 论

1) 利用喷雾转化、还原碳化方法制备的 WC-Co 复合粉末 WC 晶粒尺寸约为 0.26 μm , 成分分布均匀。

2) 煅烧未球磨再还原碳化制备的复合粉, 存在烧结颈, 且 WC 晶粒有异常长大现象; 以此为原料制备的合金存在一定孔隙, 影响合金性能。

3) 煅烧球磨后再还原碳化制备的复合粉, WC 晶粒分布更均匀, 制备的合金致密性更高, 合金性能良好。

参考文献 References

- [1] Eriksson M, Radwan M, Shen Z J. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 36: 31
- [2] Lin Hua, Sun Jianchun, Li Chunhong *et al. Journal of Alloys and Compound*[J], 2016, 682: 531
- [3] Sun Yexi(孙业熙), Su Wei(苏伟), Yang Hailin(杨海林) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(2): 409
- [4] Bl'anda M, Duszová A, Csanádi T *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2014, 34(14): 3407
- [5] Duszová A, Halgas R, Bl'anda M *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2013, 33(12): 2227
- [6] Oh S J, Kim B S, Shon I J. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 58: 189
- [7] Liu Wenbin, Song Xiaoyan, Zhang Jiuxing *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2009, 27(1): 115
- [8] Yang Jianguo(羊建高), Tan Dunqiang(谭敦强), Chen Hao(陈颢). *Cemented Carbide*(硬质合金)[M]. Changsha: Central South University Press, 2012: 46
- [9] Lei Chunpeng(雷纯鹏), Wu Aihua(吴爱华), Tang Jiancheng(唐建成). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(11): 2841
- [10] Liu Xuemei(刘雪梅), Wang Haibing(王海滨), Song Xiaoyan(宋晓艳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(2): 477
- [11] Fang Z Z, Wang X, Ryu T *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2009, 27(2): 288
- [12] Shi Xiaoliang, Shao Gangqin, Xinlong Duan *et al. Materials Characterization*[J], 2006, 57(4-5): 358
- [13] Lin Hua, Tao Bowan, Xiong Jie *et al. Ceramics International* [J], 2013, 39(8): 9671
- [14] Wei Chongbin, Song Xiaoyan, Fu Jun *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 566: 96
- [15] Zhao Xuehua, Wang Junwen, Wang Xiaobin *et al. Powder Metallurgy Technology*[J], 2012, 30(4): 307
- [16] Xu Zhihua, Ma Chun an, Gan Yongping. *Chemistry*[J], 2003, 66(8): 544
- [17] Zhang Xinghe, Liao Li, Wang Yujie *et al. Asian Journal of Chemistry*[J], 2012, 24(1): 327
- [18] Li Yanjun(李延俊), Liao Li(廖立), Xie Kenan(谢克难) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2013, 44(8): 1102
- [19] Fu Jun(付军), Song Xiaoyan(宋晓艳), Wei Chongbin(魏崇斌) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(8): 1928
- [20] Guo Shengda(郭圣达), Yang Jianguo(羊建高), Zhu Ertao(朱二涛) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(5): 1330
- [21] Guo Shengda(郭圣达), Yi Jianhong(易健宏), Bao Rui(鲍瑞). *China Tungsten Industry*(中国钨业)[J], 2015, 30(6): 35
- [22] Huang Zhu, Ren Xingrun, Liu Meixia *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 58: 288
- [23] Yang Qiumin, Yang Jianguo, Yang Hailin *et al. Metals and Materials International*[J], 2016, 22(4): 663
- [24] Guo Shengda(郭圣达), Yang Jianguo(羊建高), Chen Hao(陈

- 颢) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2015, 46(5): 5128
- [25] Bao Rui, Yi Jianhong. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 41: 315
- [26] Allibert C H. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2001, 19(1): 53
- [27] Zhang Wenbin(张文彬), Liao Longguang(廖龙光), Yu Tongxu(于同旭) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2013, 62(19): 1
- [28] Zhang Xiang, Zhou Jianhua, Lin Nan *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 57: 64
- [29] Raihanuzzaman R M, Xie Z H, Hong S J *et al. Powder Technology*[J], 2014, 261: 1
- [30] Genga R M, Cornish L A, Akdogan G. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 41: 12
- [31] Li Yong(李 勇), Long Jianzhan(龙坚战). *Cemented Carbide* (硬质合金)[J], 2010, 27(4): 195

Ultra-fine Grain Cemented Carbide Fabricated from WC-Co Composite Powder by In-situ Synthesis

Guo Shengda^{1,2}, Bao Rui¹, Liu Liang¹, Yang Ping¹, Yi Jianhong¹, Yang Jianga², Chen Hao²

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(2. Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Using ammonium metatungstate, soluble cobalt salt and soluble carbon as the raw materials, ultrafine WC-Co composite powder was synthesized by spraying conversion, calcination, in-situ reduction and carbonization route. Another composite powder was also fabricated by the same route, except with an additional short-time ball milling process after the calcination. Then ultrafine WC-Co cemented carbides were prepared by spark plasma sintering with the two kinds of powders. The morphology, microstructure and mechanical properties of composite powders and cemented carbides were characterized by SEM, XRD, Vickers hardness tester and so on. The results show that the composite powder fabricated via the route without the short-time ball milling process is spherical and has obvious sintering characteristics. WC particles are bonded together, and the sintering neck and abnormal grain growth can be observed obviously. The powder fabricated via the route with a short-time ball milling process is more disperse. The fcc-Co and hcp-Co exist in both kinds of powders, and the grain size of WC is 0.26 μm . There are a few pores existing in the alloy prepared by the spherical composited powder. The density is lower and the WC has abnormal growth. However, the mechanical properties of the alloy prepared by the dispersed composite powder are better.

Key words: WC-Co composite powder; sintering characteristics; short-time ball milling; porosity; mechanical properties

Corresponding author: Yi Jianhong, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, Tel: 0086-871-65916977, E-mail: yijianhong2007@sohu.com