

# 纳米材料在硬质合金中的应用

吴冲浒<sup>1</sup>, 聂洪波<sup>1,2</sup>, 肖满斗<sup>1</sup>, 谢海唯<sup>1</sup>

(1. 国家钨材料工程技术研究中心 厦门钨业股份有限公司技术中心, 福建 厦门 361009)

(2. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)



吴冲浒

**摘要:** WC 晶粒不断细化是硬质合金发展的一个重要特征。从硬质合金的纳米原料、纳米硬质合金、纳米材料助长或增强超粗晶硬质合金以及硬质合金的纳米涂层材料等 4 个方面论述了纳米材料在硬质合金中的应用, 着重报道了中国在这些方面的优势。纳米粒径原料的制备是首要难题, 1997 年发明的“紫钨原位还原”技术利用传统工艺制备纳米、超细碳化钨粉末, 碳化钨粉的粒径可小于 20 nm。纳米硬质合金技术利用低压热等静压或热等静压, 克服了烧结过程中 WC 异常长大的难题, 制备 100 ~ 200 nm 纳米硬质合金, 抗弯强度在 5 000 MPa 以上, 使用性能优于亚微或超细晶硬质合金, 已用于生产。利用“纳米颗粒溶解法”制备的超粗晶硬质合金晶粒度可达 12  $\mu\text{m}$ ; 而含有纳米  $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$  增强相的超粗晶硬质合金产品, 使用寿命比普通合金产品提高了 2 ~ 3 倍。涂层材料纳米化, 是硬质合金工具的一个发展方向, 在耐磨性、硬度和抗裂纹扩展方面有明显优势, 加工工件表面质量更好, 工具使用寿命更长。

**关键词:** 纳米材料; 硬质合金; 紫钨; 钨粉; 碳化钨粉

**中图分类号:** TG135.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2014)01-0039-07

## Application of Nanomaterials on Hardmetals

WU Chonghu<sup>1</sup>, NIE Hongbo<sup>1,2</sup>, XIAO Mandou<sup>1</sup>, XIE Haiwei<sup>1</sup>

(1. China National R&D Center for Tungsten Technology Center, Xiamen Tungsten Co. Ltd., Xiamen 361009, China)

(2. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** An important feature of hardmetals' development is related with the WC grain which has been steadily getting smaller. The application of nanomaterials on hardmetals was introduced and reviewed, mainly in aspects of nanomaterials for preparing hardmetals, nanoscaled hardmetals, extra-coarse grained hardmetals which WC enlarged by nano powders or binder reinforced with nano particles and nano coating for hardmetal tools. The superiority of these technologies and products in China was focused on. The primary problem is about the preparation of nanotungsten materials. Using the conventional process, the nano and ultrafine tungsten carbide powders were produced by the technology of 'violet tungsten oxide in-situ reduction', which was invented in 1997. The particle size of these nona tungsten carbide powders could be less than 20 nm. Avoiding the abnormal growth of WC during the sintering, the nanoscaled hardmetals with grain size of 100 ~ 200 nm were manufactured by sinter HIP or HIP. These nanoscaled hardmetals, which have been commercially produced, owned the transversal rupture strength of more than 5 000 MPa and better performances in service than the sub micro or ultrafine hardmetals. The coarse grained hardmetals with grain size up to 12  $\mu\text{m}$  were developed by a dissolution method of nanometer powder. Furthermore, the life of the coarse grained hardmetals, with nona-reinforced binder, is dramatically prolonged 2 ~ 3 times than that of standard grades. The nano coating is considered as one of the developing orientations for hardmetal tools, which owns excellent wear-resistance, hardness and anti-tearing performance. The special structure of the coating helps promote a longer life of tools and better surface quality of the work pieces.

**Key words:** nanomaterials; hardmetals; violet tungsten oxide; tungsten powder; tungsten carbide powder

收稿日期: 2013-05-01

基金项目: 国家科技重大专项(2012ZX04012021-01)

第一作者及通信作者: 吴冲浒, 男, 1945年生, 教授, Email:

wu.chonghu@CXTC.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.01.07

## 1 前言

1923年, 德国 Schröter 取得了硬质合金专利; 1925年 Krupp 公司开始生产名为 WIDIA(类似钻石)的硬质合

金, 极短时间内硬质合金便成为了最重要的工具材料<sup>[1]</sup>。早期的研究已发现, 随着硬质合金中 WC 晶粒度的减小, 它的硬度和强度都有所增加, WC 晶粒的不断细化成了硬质合金发展历史的一个重要特征。近 20 年来, 本行业追逐的对象就是可用于加工集成电路板 (PCB) 和金属切削的纳米硬质合金。

真正的纳米材料, 粒度 (或者至少在一个维度上) 应该为 1 ~ 100 nm 的级别, 粒度尺寸可以与分子比拟, 性能取决于量子力学效应。钨的纳米化研究开始较早, 但由于钨材料的高熔点、高硬度, 使得多数钨纳米技术研究至今停留在实验室。

世界硬质合金最大生产商 Sandvik 认定, WC 平均晶粒度为 0.1 ~ 0.3  $\mu\text{m}$  的硬质合金为纳米系列硬质合金; 而英国硬质合金协会以及一家德国标准组织将晶粒 < 200 nm 的定义为纳米硬质合金, 也成为国际上的行业共识<sup>[2]</sup>。当然, 上述纳米硬质合金的定义也存在很大争议, 德国已经考虑采用“特超细”或“纳米尺度”硬质合金来重新命名 WC 平均晶粒度为 0.1 ~ 0.2  $\mu\text{m}$  的“纳米”或“近纳米”硬质合金<sup>[2-3]</sup>。本文沿用行业的普通做法, 称 WC 平均晶粒度 < 200 nm 的为纳米硬质合金。在一维钨纳米材料和纳米硬质合金的研发和生产应用方面, 中国已走在了世界的前列。

## 2 纳米硬质合金原料

制备纳米硬质合金的不同技术中, 最重要的问题就是纳米粒径原料的制备。

目前, 制备纳米针紫钨、纳米钨粉和碳化钨粉的先进技术是厦门金鹭特种合金有限公司 (简称厦门金鹭, GESAC) 采用的“紫钨原位还原技术”<sup>[4]</sup>。这项首创技术开发完成于 1997 年, 核心是用传统工艺制备纳米针紫钨和原位还原、原位碳化。图 1 是厦门金鹭生产的纳米针紫钨 FESEM 照片, 紫钨纳米针的直径为 20 ~ 50 nm。这种纳米针紫钨具有巨大的比表面积和瑞利不稳定性, 在高温氢气作用下, 原位快速还原、生成串珠状的纳米、超细钨单晶。该技术抑制或减弱了“化学气相迁移”, 从而抑制纳米、超细钨粉晶粒粒径的长大<sup>[5]</sup>; 同时, 以单一物相纳米、超细钨粉和炭黑为原料, 在高温中原位碳化, 将原料同步碳化成纳米、超细碳化钨粉<sup>[6]</sup>。通过调整推舟速度、装舟量、还原 (碳化) 温度以及氢气流量, 可以调整产品平均粒度、粒度分布和碳化效果。该技术生产纳米钨粉和碳化钨粉的粒径可达 19 nm 和 39 nm, BET 分别为 16.05  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  和 9.97  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。这种纳米碳化钨粉末为等轴形, 具有粒度分布均匀, 颗粒结晶形貌完整以及物相纯度高等特点

性, 是制造纳米、超细晶硬质合金的优质原料<sup>[7]</sup>。与该技术同时诞生的超细 WC 粉产品在 1998 年已销售世界各地, 并被授予国家重点新产品, 现在占据世界市场份额的 50%。

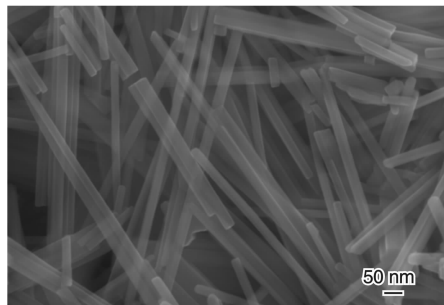


图 1 纳米针紫钨的 FESEM 照片

Fig. 1 FESEM micro-morphology of nano-needle  $\text{WO}_{2.72}$ <sup>[5]</sup>

继厦门金鹭之后, 2001 年奥地利 Wolfram Bergbau- und Hütten (WBH) 公司采用与“紫钨原位还原法”同样流程来制造纳米、超细碳化钨粉<sup>[8]</sup>。WBH 公司在 2009 年所开发的 CRC 牌号纳米碳化钨粉 BET 粒径为 110 ~ 70 nm ( $\text{BET } 3.5 \sim 5.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>[9]</sup>。

日本住友公司在 20 世纪 90 年代采用  $\text{WO}_3$  直接还原/碳化技术, 制备纳米或超细碳化钨粉末<sup>[10-13]</sup>。德国 H C Stark 公司也采用这种技术, 2010 年, H C Stark 公司生产的 DN 牌号纳米碳化钨粉 BET 为 4  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , BET 粒径为 85 nm<sup>[14]</sup>。

20 世纪 90 年代初, 美国 Rutgers 大学开发了 WC - Co 复合粉技术<sup>[15]</sup>。Nanodyne 公司将这种技术应用于生产, 称为“Kear 工艺”。20 世纪 90 年代末, Union Miniere 公司购买了这项工艺, 但商业化失败, 最终在 2001 年停止了纳米硬质合金项目。而在中国, 武汉理工大学和株硬公司利用直接还原碳化法制备 WC - Co 复合粉, 粉末颗粒直径为 100 ~ 300 nm, 较好地解决了钴相均匀分散问题, 但产物中含有  $\text{W}_2\text{C}$ 、 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 、 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  等缺碳相<sup>[16]</sup>。目前这项技术业已应用于生产<sup>[17-18]</sup>。也有国内企业从美国引进类似方法——水溶化学法制备纳米级碳化钨钴复合粉技术。而北京工业大学则是通过将  $\text{WO}_3$  或  $\text{WO}_{2.9}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  与碳黑混合, 还原 - 碳化制备成纳米 WC - Co 复合粉, 粒径为 150 ~ 250 nm<sup>[19-20]</sup>。

## 3 纳米硬质合金

纳米硬质合金的另一大难题是在高温烧结过程中, 纳米 WC 的高活性导致晶粒异常长大, 所以, 尽管采用

纳米粒径的原料也很难制备纳米硬质合金。文献[21]采用晶粒为 10 nm 的 WC 原料, 1 400 ℃ 烧结后 WC 晶粒可快速生长到 0.9 μm, 粒径长大近百倍, 见图 2。文献[22]综述了十几种以纳米碳化钨原料烧结制备硬质合金的技术, 结果不是获得相对密度小于 99.9% 的多孔材料(没有充分烧结), 就是晶粒粗化成亚微米、超细晶硬质合金。

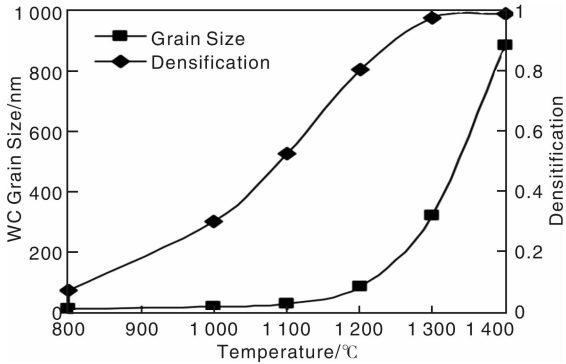


图 2 WC-10%Co(原始粒度约为 10 nm)升温过程中晶粒生长与致密化的关系

Fig. 2 Grain growth versus densification relationship of WC-10%Co powder (initial size about 10 nm) during heat-up<sup>[21]</sup>

在硬质合金烧结过程中, 粘结相 Co 的存在也会促进纳米 WC 晶粒快速生长。图 3 显示了升温过程中 10 nm WC 和 10 nm WC-10%Co(质量分数)的晶粒生长对比<sup>[21]</sup>。在固相烧结阶段, WC-10%Co 中纳米 WC 已经有快速生长的趋势, 而没有 Co 的纳米 WC 则没有明显长大。由于 Co 优先润湿 WC 的(0001)晶面, 会导致 WC 晶粒重排和兼并长大, 所以烧结时 Co 只有将 WC 所有晶面全部包裹, 才能防止 WC 晶粒的快速

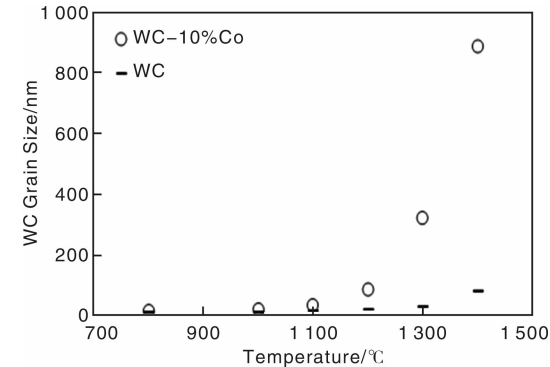


图 3 原始粒度约为 10 nm 的 WC 和 WC-10%Co 升温过程中晶粒生长对比图

Fig. 3 Comparison of WC grain growth during heat-up of nanosized pure 10 nm WC and 10 nm WC-10%Co powders<sup>[21]</sup>

异常长大<sup>[23]</sup>。文献[23]认为, 在硬质合金烧结过程中, 对于 0.87 μm 的 WC 粉末来说, Co 的质量分数大于 0.7% 才能避免 WC 晶粒异常长大; 而 Wu<sup>[24]</sup>证明了 70 nm 的 WC 粉末, Co 的实际最低充盈质量分数为 12%。

采用厦门金鹭生产的 70 nm 碳化钨粉末和球形钴粉, 利用真空烧结和热等静压处理, 作者制备了钴质量分数为 12%、截线晶粒度为 130 nm 的纳米硬质合金, 硬度达 2 002 HV30, 强度最高超过 4 500 MPa, 这种合金已经成功用于 PCB 工具的生产, 晶粒更细的硬质合金目前处于实验室开发阶段。图 4 是这种 130 nm 纳米硬质合金 FESEM 照片和抗弯强度分布。在图 4 中, WC 晶粒尺寸小, 粒度分布窄, 没有异常长大晶粒存在; 材料强度稳定, 平均达到 4 200 MPa。

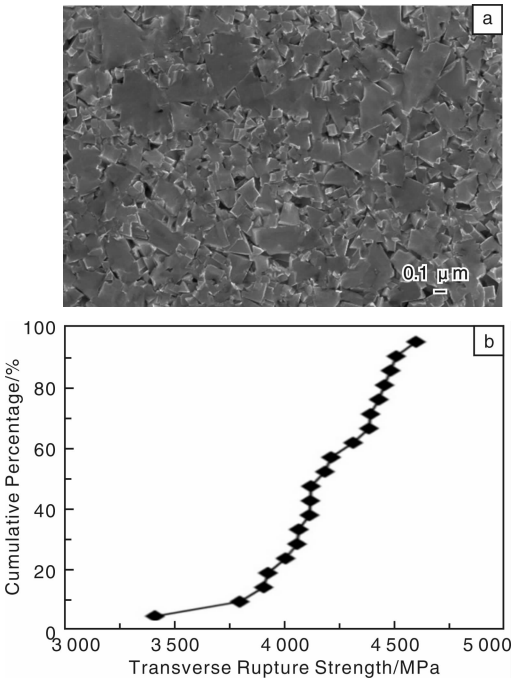


图 4 截线晶粒度为 130 nm 的纳米硬质合金: (a) FESEM 照片, (b) 横向抗弯强度分布

Fig. 4 (a) the FESEM photos of nanoscaled hardmetal with mean intercept WC grain size and (b) its transverse rupture strengths

2013 年, 德国 Richter<sup>[14]</sup>采用 H C Stark 公司的碳化钨粉末和低压烧结技术(SinterHIP)也制备出晶粒度为 100~200 nm 纳米硬质合金, 抗弯强度在 5 000 MPa 以上, 硬度大于 2 000 HV10, 低 Co 含量牌号的硬度接近 2 900 HV10。图 5 是纳米硬质合金铣刀铣削 Nimonic 80A (NiCr20TiAl) 镍合金的测试结果。由图 5 可以看出, 与亚微米、超细晶硬质合金相比, 无论是精加工还是粗

加工, 纳米硬质合金工具的铣削效果都是最好的<sup>[14]</sup>。

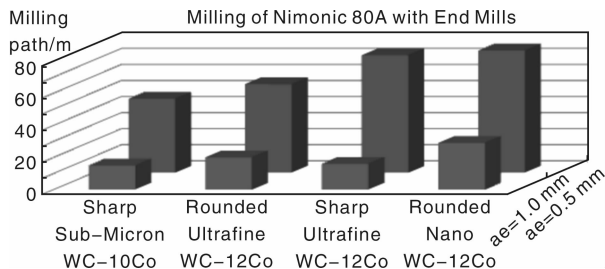


图 5 不同硬质合金立铣刀 (标准 AlTiN 涂层) 铣削 Nimonic 80A 镍合金测试结果对比图

Fig. 5 Milling path (m) in milling Nimonic 80A with end mills made from different hardmetals grades (standard AlTiN coating)<sup>[14]</sup>

文献[25]表明, 尽管 WC-Co 纳米复合粉实现了 Co 对 WC 的纳米级包覆, 亚晶尺寸仅为几十纳米, 但是烧结中 WC 晶粒会快速生长, 只制备出  $0.3 \sim 0.4 \mu\text{m}$  超细晶硬质合金, 难以生产纳米硬质合金。文献[20, 26]采用另一种方法生产的 WC-Co 纳米复合粉与 SinterHIP 技术, 制备的硬质合金平均晶粒度为  $0.5 \mu\text{m}$ , 同样也不属于纳米硬质合金; 这种合金最新的力学性能为硬度 1 580HV30、断裂韧性  $14.50 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、强度 4 720 MPa, 但孔隙度过高是一个弱点。而利用 WC-Co 纳米复合粉和火花等离子烧结 (SPS) 制备的硬质合金中, 现在的水平是合金局部区域的 WC 平均晶粒可以小于 100 nm, 但是合金组织不均匀, 而且存在大量孔隙, 不具有工业应用价值<sup>[22]</sup>。

#### 4 纳米材料在超粗晶硬质合金中的应用

硬质合金中 WC 晶粒的整体超粗化是通过液相烧结过程中的溶解-析出过程完成的。根据 Thomson-Freundlich 公式<sup>[27]</sup>, 细碳化钨粉末的溶解度明显高于粗碳化钨粉末的溶解度, 粒径差异越大, 溶解度差也越大。通过在混合料中添加纳米碳化钨粉末的方法来制备超粗晶硬质合金, 可简称为“纳米颗粒溶解法”<sup>[28]</sup>。在硬质合金液相烧结阶段, 纳米碳化钨粉末将首先溶解到 Co 粘结相中, 其添加量越多, 液相 Co 中的 W 原子和 C 原子的过饱和程度越高, 越能抑制粗碳化钨粉末的溶解, 并通过再析出过程使粗 WC 晶粒长得越粗。利用类似方法制备的超粗晶硬质合金晶粒可达  $12 \mu\text{m}$ , 晶粒度分布均匀, 图 6 是国家钨材料工程技术研究中心制备的超粗晶硬质合金的金相照片<sup>[29]</sup>。 $12 \mu\text{m}$  WC-10% Co (质量分数) 的超粗晶硬质合金断裂韧性可达  $27.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , 并且在压缩过程中具有明显的塑性变形行为<sup>[29-30]</sup>。

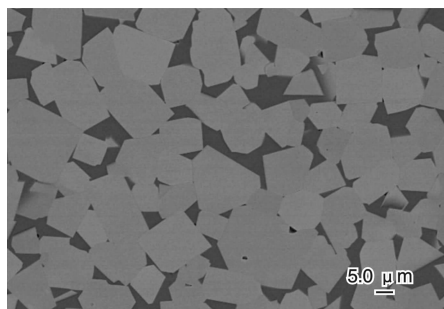


图 6 WC 晶粒度为  $12 \mu\text{m}$  的硬质合金 SEM 照片

Fig. 6 Metallographic images of extra coarse cemented carbides with Co content of 10%<sup>[29]</sup>

2005 年, 德国 Konyashin 等<sup>[31]</sup>报道了一种名为“MASTER GRADES”的超粗晶硬质合金, 这种合金由圆形 WC 晶粒和含有纳米  $\theta$  相 ( $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ ) 晶粒的 Co 粘结相组成。图 7 是 MASTER GRADES® 合金 fcc-Co 相中纳米  $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$  晶粒的 HRTEM 照片和电子衍射图像, 显示出  $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$  晶粒直径约为  $2 \sim 3 \text{ nm}$ , 而且它的晶格与 fcc-Co 有很好的匹配<sup>[31-32]</sup>。图 8 是 MASTER GRADES® 合金产品使用前后的外观照片<sup>[31]</sup>。由图 8 可以看出, 在使用条件和时间相同的情况下, 与普通超粗晶牌号合金产品相比, 这种合金产品的磨损量明显较小, 使用寿命提高了 2~3 倍。这种纳米增强合金问世后获得很高赞誉,

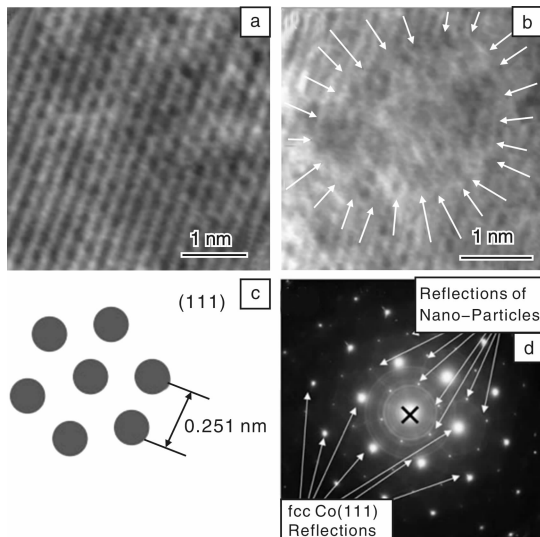


图 7 Master Grade® 合金粘结相的 HRTEM 照片: (a) fcc-Co 单晶和 (b) Co 相中纳米晶粒, (c) fcc-Co 单晶的原子结构和 (d) 粘结相的电子衍射图像

Fig. 7 HRTEM images of (a) the binder of the Master Grade® and (b) nanoparticle embedded in the Co matrix. Interfaces between the nanoparticles and Co matrix are indicated by arrows. (c) atomic structure of the fcc single-crystal Co and (d) electron diffraction pattern of the binder<sup>[31-32]</sup>



图 8 现场试验测试前后 MASTER GRADES® 合金与普通超粗晶凿路齿对比照片

Fig. 8 Typical worn road-planing picks with the MASTER GRADES® in comparison with the standard ultra-coarse grade after field testing<sup>[31]</sup>

被认为是一项重大突破<sup>[33]</sup>。但目前这种矿用和工程用硬质合金并没有在国际市场上大面积推广。

5 硬质合金的纳米涂层材料

涂层材料纳米化，是硬质合金工具的一个发展趋势。不同的切削条件，对涂层的性能要求不同，多层的复合涂层就是利用不同的涂层组合，更好发挥各种涂层的优

越性能。目前涂层技术已由单涂层发展到多层复合涂层，甚至多至数千层，单层厚度达纳米级。例如，住友公司开发的 AC105G 等牌号的刀具，具有层数达 2 000 层的 TiN/AlN 纳米复合涂层，每层厚度约为 1 nm<sup>[34]</sup>。

当涂层材料纳米化时，涂层表面粗糙度降低而硬度增加。例如，当 TiAlN 晶体尺寸小于 10 nm 时，位错增殖源难于在纳米晶结构中启动，而非晶态相又可阻止晶体位错的迁移，即使在较高的应力下，位错也不能穿越非晶态晶界。这种涂层维氏硬度可达到 5 000 kgf · mm<sup>-2</sup>，抗氧化温度在 800 ℃ 以上，弹性模量可达到 500 GPa<sup>[35]</sup>。而 AlTiN 晶粒与无定型 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米组分构成的纳米混合膜，其硬度亦可达 45 GPa，膜的稳定性和抗氧化性可达 1000 ℃<sup>[36]</sup>。

另外，纳米晶涂层和纳米多层涂层不但硬度和耐磨性增加，还具有抗裂纹扩展的特性，这提高了硬质合金刀具的使用寿命。图 9 是 CemeCon 公司制作的裂纹在 3 种金刚石涂层中扩展的示意图。由图 9 可以看出：与多晶金刚石涂层相比，裂纹在纳米晶金刚石涂层中扩展的路径明显曲折、长度增加；当裂纹穿越多层金刚石的界面时，裂纹会发生偏转甚至停止扩展。图 10 是厦

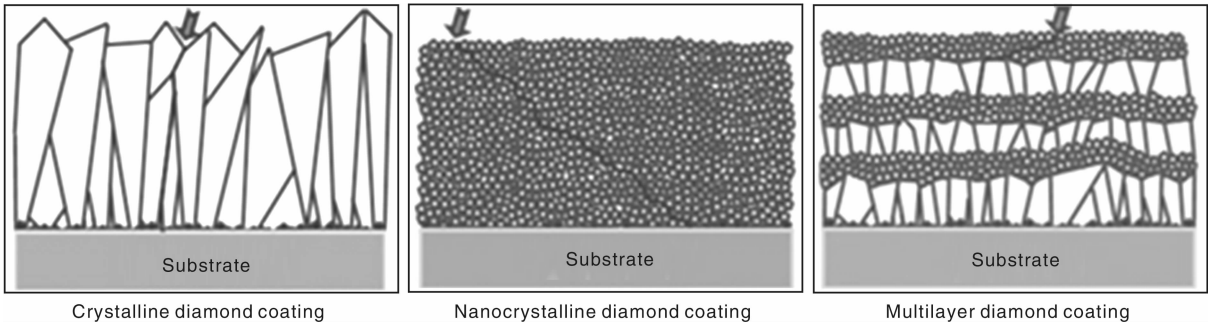


图 9 裂纹在多晶金刚石涂层、纳米晶金刚石涂层和多层金刚石涂层中扩展的示意图

Fig. 9 Schematic diagrams of the cracks extending into crystalline diamond coating, nanocrystalline diamond coating and multilayer diamond coating

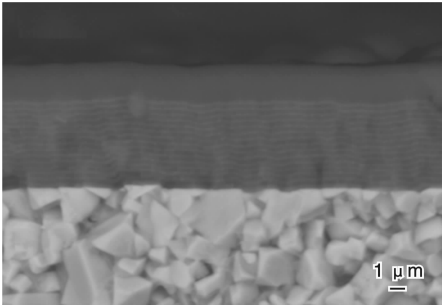


图 10 厦门金鹭生产的纳米 AlTiN/TiN 多层涂层

Fig. 10 The FESEM photo of nanocrystalline AlTiN/TiN multi-layer coating on the hardmetal tools produced by GESAC

门金鹭制造的多层 AlTiN/TiN 纳米涂层，顶层为 0.7 μm 厚的 AlTiN，下面是 30 层纳米晶 AlTiN/TiN 与硬质合金基体相连，AlTiN/TiN 层循环周期厚度为 120 nm。这种涂层具有硬度高、耐高温氧化、耐热冲击和与工件摩擦系数小等优势，加工工件表面质量高并且刀具使用寿命延长。

6 结 语

具有纳米尺度的材料已经广泛应用于硬质合金的生产和使用中，中国已立于相关领域的前沿，以“紫铜原位还原技术”为代表性的技术引领了这行业的发展。随着纳米技术的进步，纳米硬质合金、纳米复合涂层和其

他纳米材料的不断开发应用, 各种纳米工具、刀具纷纷登场, 将首先带动精密机械加工业的技术革命, 实现新背景下高精度、高速度和高效率加工, 继而引发制造业从军工到民用、从设计到生产的一场绿色革命, 高调进入节能、低耗、环保的时代。

未来在开发硬质合金相关纳米制备技术的同时, 应以绿色、低碳、节约钨资源为原则, 努力提高产品的性价比。此外, 目前纳米硬质合金主要针对 WC-Co 体系, 开发具有纳米晶粒的其他组分硬质合金、金属陶瓷以及 PCD、PCBN 将成为今后重点。

## 参考文献 References

- [1] Schubert W D, Lassner E. Cemented Carbides – a Success Story [J]. *Tungsten*. 2010, (6): 1–11.
- [2] Brookes K. What's in a Name? Nano Experts Seek Definitions [J]. *Metal Powder Report*, 2006, 61(11): 24–26.
- [3] Upadhyaya G S. A Need for Complete Reporting in Technical Papers [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, 36(1): 76.
- [4] Wu Chonghu, NieHongbo, Xiao Mandou, *et al.* 'Violet Tungsten Oxide's In-Situ Reduction' Technology for the Preparation of Ultrafine Grained WC-Co Hardmetals [C]. Reutte: Proceeding of the 18<sup>th</sup> Plansee Seminar, 2013: 1–9.
- [5] Wu Chonghu. Preparation of Ultrafine Tungsten Powders by In-Situ Reduction of Nano-Needle Violet Tungsten Oxide [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2011, 29(6): 686–691.
- [6] Wu Chonghu(吴冲浒). 钨粉碳化过程中反应物装舟量对碳化速率和能耗的影响 [J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程), 2010, 15(6): 597–600.
- [7] Wu Chonghu(吴冲浒), NieHongbo(聂洪波), Xiao Mandou(肖满斗). 中国超细晶硬质合金及原料生产和研究进展 [J]. *Materials China*(中国材料进展), 2012, 31(4): 39–46.
- [8] Bock A, Zeiler B. Production and Characterization of Ultrafine WC Powders [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2002, 20(1): 23–30.
- [9] Bicherl A, Bock A, Zeiler B. *Tungsten Carbide Powders for Advanced Ultrafine Hardmetal Tools* [C]. Reutte: Proceeding of the 17<sup>th</sup> Plansee Seminar, 2009, 4: GT05/1–12.
- [10] Miyake M, Hara A, Sho T. Direct Production of WC from WO<sub>3</sub> by Using Two Rotary Carburization Furnaces [J]. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 1979, 26(3): 90–95.
- [11] Asada N, Yamamoto Y, Shimatani K, *et al.* Particle Size of Fine Grain WC by the Continuous Direct Carburizing Process [J]. *Metal Powder Report*, 1990, 45(1): 60–64.
- [12] Yamamoto Y, Matsumoto A, Doi Y. *Properties of Ultrafine Tungsten Carbide and Cemented Carbide by Direct Carburization* [C]. Reutte: Proceeding of the 14<sup>th</sup> Plansee Seminar, 1997, 2: 596–608.
- [13] Yamamoto Y, Mizukami M, Matsumoto A. *Creation of Nano-Sized Tungsten Carbide by the Direct Carburization* [C]. Reutte: Proceeding of the 16<sup>th</sup> Plansee Seminar, 2005: 492–505.
- [14] Richter V, Poetschke J, Holke R, *et al.* *Nanoscaled Hardmetals-Fiction or Reality?* [C]. Reutte: Proceeding of the 18<sup>th</sup> Plansee Seminar, 2013, HM29: 1–17.
- [15] McCandlish L E, Kear B H, Kim B K. Processing and Properties of Nanostructured WC-Co [J]. *Nanostructured Materials*, 1992, 1(2): 119–124.
- [16] Yi Z, Shao G, Duan X, *et al.* Preparation of WC-Co Powder by Direct Reduction and Carbonization [J]. *China Particology*, 2005, 3(5): 286–288.
- [17] OuyangYafei(欧阳亚非), Wu Yinfang(邬荫芳), Peng Zehui(彭泽辉). WC-Co 复合粉末的流态化合成及其应用 [J]. *China Tungsten Industry*(中国钨业), 1999, 14(5–6): 210–215.
- [18] Gong Nanyan(龚南雁), OuyangYafei(欧阳亚非). 钨钴复合粉在流态化床中的碳化反应过程研究 [J]. *Cemented Carbides*(硬质合金), 2012, 29(1): 6–10.
- [19] Liu W, Song X, Zhang J, *et al.* Preparation of Ultrafine WC-Co Composite Powder by in Situ Reduction [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009, 27(1): 115–120.
- [20] Wei C, Song X, Fu J, *et al.* Microstructure and Properties of Ultrafine Cemented Carbides-Differences in Spark Plasma Sintering and Sinter-HIP [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2012, 552: 427–433.
- [21] Wang X, Fang Z Z, Sohn H Y. Grain Growth during the Early Stage of Sintering of Nanosized WC-Co Powder [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2008, 26(3): 232–241.
- [22] Fang Z Z, Wang X, Ryu T. Synthesis, Sintering, and Mechanical Properties of Nanocrystalline Cemented Tungsten Carbide-A Review [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009, 27(2): 288–299.
- [23] Li T, Li Q, Lu L, *et al.* Abnormal Grain Growth of WC with Small Amount of Cobalt [J]. *Philosophical Magazine*, 2007, 87(36): 5 657–5 671.
- [24] Wu Chonghu(吴冲浒), XieHaiwei(谢海唯), Zheng Aiqin(郑爱钦), *et al.* Co 含量及烧结温度对纳米晶 WC-Co 硬质合金制备的影响 [J]. *Material Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程), 2013, 18(2): 309–314.
- [25] Xu Tao(徐涛). WC/Co 纳米复合粉质量特性的研究 [J]. *Cemented Carbides*(硬质合金), 2011, 28(4): 219–227.

[26]

Song X, Liu X, Wei C, *et al.* *Rapid Synthesis of Ultrafine WC – Co Cemented Carbides*[C]. Reutte: Proceeding of the 18th Plansee Seminar, 2013, HM32.

[27]

Kaptay G. On the Size and Shape Dependence of the Solubility of Nano-Particles in Solutions [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2012, 430(1 – 2): 253 – 257.

[28]

BaiYinglong(白英龙), Wu Chonghu(吴冲浒), Yang Xia(杨霞), *et al.* 纳米粉末溶解法制备粗晶 WC – Co 硬质合金[J]. *Material Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程), 2012, 17(4): 501 – 507.

[29]

Wu Chonghu(吴冲浒), NieHongbo(聂洪波), ZengQisen(曾祺森), *et al.* 超粗晶硬质合金的显微结构和力学性能[J]. *Material Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程), 2013, 18(2): 198 – 204.

[30]

Wu Chonghu, Nie Hongbo, Zeng Qisen, *et al.* *Plastic Yield Behaviors of Extra Coarse-Grained WC – Co Hardmetals*[C]. Reutte: Proceeding of the18<sup>th</sup> Plansee Seminar, 2013, HM83: 1 – 10.

[31]

Konyashin I, Schäfer F, Cooper R, *et al.* Novel Ultra-Coarse Hardmetal Grades with Reinforced Binder for Mining and Construction[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2005, 23(4 – 6): 225 – 232.

[32]

Brookes K. Boosting Hardmetals by Using Double Carbides in the Mix[J]. *Metal Powder Report*, 2008, 63(5): 10 – 12, 14, 16 – 18.

[33]

Vieira Mutterle P, Perina M, Mantovani M, *et al.* Nano-Reinforced Binder Breathes Life into Carbides[J]. *Metal Powder Report*, 2008, 63(9): 16 – 20.

[34]

Zhao Shilu(赵时璐), Zhang Jun(张钧), Liu Changsheng(刘常升). 涂层刀具的切削性能及其应用动态[J]. *Materials Review*(材料导报), 2008, 12(11): 62 – 65.

[35]

Veprek S, Reiprich S, Shizhi L. Superhard Nanocrystalline Composite Materials: the TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> System[J]. *Applied Physics Letters*, 1995, 66(20): 2 640 – 2 642.

[36]

Veprek S. New Development in Superhard Coatings: the Superhard Nanocrystalline-Amorphous Composites [J]. *ThinSolid-Films*, 1998, 317(1 – 2): 449 – 454.



## 可生物降解的高能糖电池问世 有望替代传统电池

据物理学家组织网 2014 年 1 月 21 日报道，美国弗吉尼亚理工大学研究小组开发出一种电池，以糖为能源提供电力，能量密度达到前所未有的水平，继续发展有望替代传统电池成为一种廉价的、可充电而且可生物降解的电池。相关论文发表在当天的《自然·通讯》杂志上。

发明糖电池的是该校农业与生命科学学院、工程学院的生物系统工程副教授帕西瓦尔·张。他说，虽然现在也有其他糖电池，但他们的糖电池能量密度比以前的高出一个数量级，在充电之前运行的时间更长。预计 3 年后，这种糖电池将能为手机、平板电脑、视频游戏和大量其他电子器材供电。

“糖是自然界一种绝佳的、储存能量的混合物。”张说，“所以仅从逻辑上讲，我们也要努力利用这种天然能量，以一种环保的方式来生产电池。”

据美国环保署称，仅在美国，每年就有数十亿的有毒电池被扔掉，给环境和人体健康带来很大威胁。这种糖电池有望帮人们减少填埋数十万吨的电池。

这种糖电池利用了一系列酶，这些酶以一种自然界没有的方式组合在一起。张和同事构造了一种非天然式的合成酶路径，能从糖里面获取所有的电荷势能，在一个小小的酶燃料电池中产生电流。传统电池通常是用昂贵的铂金作催化剂，而他们用的是低成本生物催化酶。“通过一种酶流注，我们能把糖溶液中的所有电荷缓慢地、一步步地释放出来。”张说。就像所有其他燃料电池一样，糖电池也是一种联合燃料。研究人员用的是麦芽糊精和空气产生电流和水，麦芽糊精是一种多聚糖，由淀粉部分水解形成，水是主要副产品。

研究人员还指出，糖电池和氢燃料电池、直接的甲醇燃料电池不同，糖溶液燃料不会爆炸、燃烧，能量存储密度更高。制造这种电池的酶和燃料还能生物降解。此外，糖电池还能再次充电，在其中加入糖就像给打印机的墨盒装入墨水一样。

(来源：中国科技网)