



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115055687 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 16

(21) 申请号 202210991230.3

(22) 申请日 2022.08.18

(71) 申请人 湖南晨智纳米材料科技有限公司  
地址 410300 湖南省长沙市浏阳市两型产业园

(72) 发明人 杨正兴 刘习发 李武辉

(74) 专利代理机构 长沙科永臻知识产权代理事务所(普通合伙) 43227  
专利代理师 杨琦玲

(51) Int. Cl.  
B22F 9/04 (2006.01)  
B22F 1/12 (2022.01)

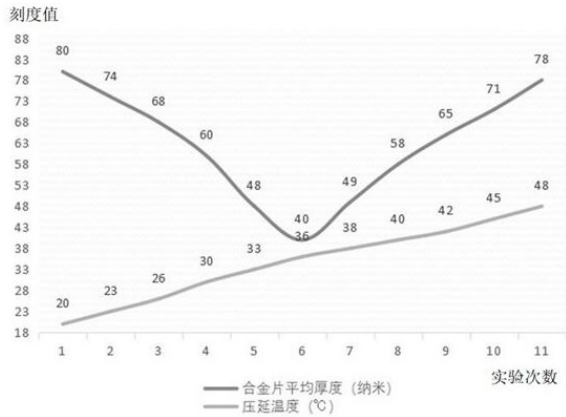
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

## (54) 发明名称

一种锌铝合金-石墨烯复合粉体材料的生产方法

## (57) 摘要

本发明涉及复合材料生产技术领域,具体涉及一种锌铝合金-石墨烯复合粉体材料的生产方法,包括以下步骤:选择球形锌铝合金粉和少层石墨烯作为原料,将球形锌铝合金粉加入聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、硬脂酸混合送入到一级球磨机中,在惰性气体保护下进行球磨压延,合金粉压延至40-60纳米厚的鳞片状结构时将其输送至二级球磨机中,依次加入少层石墨烯和聚乙烯吡咯烷酮进行复合,复合结束后鳞片状锌铝合金粉与石墨烯在二维结构下比较好的结合在一起;本发明通过物理方法加工完成,复合材料是以粉体形式存在,贮存和使用环境不会受到限制,并且工业化生产成本较低,可更好的应用于高性能重防腐行业。



1. 一种锌铝合金-石墨烯复合粉体材料的生产方法,其特征在于,包括以下步骤:选择球形锌铝合金粉和少层石墨烯作为原料,将球形锌铝合金粉加入聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、硬脂酸混合送入到一级球磨机中,在惰性气体保护下进行球磨压延,合金粉压延至40-60纳米厚的鳞片状结构时将其输送至二级球磨机中,依次加入少层石墨烯和聚乙烯吡咯烷酮进行复合。

2. 根据权利要求1所述的一种锌铝合金-石墨烯复合粉体材料的生产方法,其特征在于,所述球磨机中含有压延介质,其中一级球磨机中为不锈钢钢球、二级球磨机中为氧化铝陶瓷球。

3. 根据权利要求2所述的一种锌铝合金-石墨烯复合粉体材料的生产方法,其特征在于,所述一级球磨机中钢球为镜面304不锈钢钢球;二级球磨机中为镜面氧化铝陶瓷球;一级球磨机不锈钢钢球的直径为8-30mm,二级球磨机中为氧化铝陶瓷球直径为0.1-1.0mm;所述球形锌铝合金粉为高纯度合金状态下的球形锌铝合金粉,采用氮气保护高压雾化工艺,平均粒径D50为20-80 $\mu\text{m}$ ,D100<200 $\mu\text{m}$ ,锌含量70-90%,铝含量10-30%,球形锌铝合金粉重量为球磨剥离介质的12%以下。

4. 根据权利要求3所述的一种锌铝合金-石墨烯复合粉体材料的生产方法,其特征在于,所述一级球磨机不锈钢钢球的直径为10-20mm,二级球磨机中为氧化铝陶瓷球直径为0.1-0.3mm;所述球形锌铝合金粉平均粒径D50为30-50 $\mu\text{m}$ ,D100<150 $\mu\text{m}$ ,合金中锌含量75-85%,铝含量15-25%。

5. 根据权利要求4所述的一种锌铝合金-石墨烯复合粉体材料的生产方法,其特征在于,一级球磨机的球料比为9:1,二级球磨机的球料比为6:4。

6. 根据权利要求1所述的一种锌铝合金-石墨烯复合粉体材料的生产方法,其特征在于,一级球磨机尺寸为直径1.8米\*长度2.8米,二级球磨机尺寸为直径0.5米\*长度5米。

7. 根据权利要求1所述的一种锌铝合金-石墨烯复合粉体材料的生产方法,其特征在于,所述一级球磨机加入聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、硬脂酸混合重量比例为1.5:5.5:3,按球形锌铝合金粉质量分数其总添加量为1-5%。

8. 根据权利要求1所述的一种锌铝合金-石墨烯复合粉体材料的生产方法,其特征在于,所述二级球磨机依次加入聚乙烯吡咯烷酮、少层石墨烯重量比例为3:7,石墨烯按锌铝合金粉质量分数添加量为0.3-2%,石墨烯材料选自3-5层石墨烯粉体。

9. 根据权利要求1所述的一种锌铝合金-石墨烯复合粉体材料的生产方法,其特征在于,所述惰性气体保护是在含氧量低于0.8体积%的惰性气体氛围中,所述惰性气体为氮气;所述一级球磨机的球磨压延温度为30-40 $^{\circ}\text{C}$ ,球磨机球磨压延转速为35-45转/分钟,球磨压延时间为70-80小时;球磨机中气氛氧含量控制在0.3-0.8体积%之间,氮气保护压力为20-30Kpa;所述二级球磨机的球磨复合温度为40-50 $^{\circ}\text{C}$ ,球磨复合转速为15-20转/分钟,球磨复合时间为60-70小时;球磨机中气氛氧含量控制在0.3-0.8体积%之间,氮气保护压力为15-25KPa。

10. 如权利要求1-9任一项所述的锌铝合金-石墨烯复合粉体材料的生产方法所生产的复合粉体材料,其特征在于,复合粉体材料平均粒径5-7 $\mu\text{m}$ ,平均厚度40-60nm,径厚比为100-120:1,为二维结构状态复合粉体。

## 一种锌铝合金-石墨烯复合粉体材料的生产方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及复合材料生产技术领域,具体涉及一种锌铝合金-石墨烯复合粉体材料的生产方法。

### 背景技术

[0002] 全世界每年因被腐蚀损耗的钢铁约占世界全年钢铁产量的十分之一,目前对钢铁基材重防腐处理方法主要是环氧富锌涂层和热镀(渗)锌层,防腐效果一般,对锌资源浪费极大,我国每年70%的锌金属用于这两类防腐涂层上,研究高性能重防腐涂料和高性能防腐新型材料具有重大意义。

### 发明内容

[0003] 为了解决上述问题,本发明公开了一种锌铝合金-石墨烯复合粉体材料的生产方法。

[0004] 本发明的技术方案如下:

一种锌铝合金-石墨烯复合粉体材料的生产方法,包括以下步骤:选择球形锌铝合金粉和少层石墨烯作为原料,将球形锌铝合金粉加入聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、硬脂酸混合送入到一级球磨机中,在惰性气体保护下进行球磨压延,合金粉压延至40-60纳米厚的鳞片状结构时将其输送至二级球磨机中,依次加入少层石墨烯和聚乙烯吡咯烷酮进行复合。

[0005] 进一步的,上述一种锌铝合金-石墨烯复合粉体材料的生产方法,所述球磨机中含有压延介质,其中一级球磨机中为不锈钢钢球、二级球磨机中为氧化铝陶瓷球。

[0006] 进一步的,上述一种锌铝合金-石墨烯复合粉体材料的生产方法,所述一级球磨机中钢球为镜面304不锈钢钢球;二级球磨机中为镜面氧化铝陶瓷球;一级球磨机不锈钢钢球的直径为8-30mm,二级球磨机中为氧化铝陶瓷球直径为0.1-1.0mm;所述球形锌铝合金粉为高纯度合金状态下的球形锌铝合金粉,采用氮气保护高压雾化工艺,高压具体为3~5MPa,平均粒径D50为20-80 $\mu\text{m}$ ,D100<200 $\mu\text{m}$ ,锌含量70-90%,铝含量10-30%,球形锌铝合金粉重量为球磨剥离介质的12%以下。

[0007] 进一步的,上述一种锌铝合金-石墨烯复合粉体材料的生产方法,一级球磨机不锈钢钢球的直径为10-20mm,二级球磨机中为氧化铝陶瓷球直径为0.1-0.3mm;所述球形锌铝合金粉平均粒径D50为30-50 $\mu\text{m}$ ,D100<150 $\mu\text{m}$ ,合金中锌含量75-85%,铝含量15-25%。

[0008] 进一步的,上述一种锌铝合金-石墨烯复合粉体材料的生产方法,所述一级球磨机的球料比为9:1,二级球磨机的球料比为6:4。

[0009] 进一步的,上述一种锌铝合金-石墨烯复合粉体材料的生产方法,一级球磨机尺寸为直径1.8米\*长度2.8米,二级球磨机尺寸为直径0.5米\*长度5米。

[0010] 进一步的,上述一种锌铝合金-石墨烯复合粉体材料的生产方法,所述一级球磨机加入聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、硬脂酸混合重量比例为1.5:5.5:3,按球形锌铝合金粉质量分数其总添加量为1-5%。

[0011] 进一步的,上述一种锌铝合金-石墨烯复合粉体材料的生产方法,所述二级球磨机依次加入聚乙烯吡咯烷酮、少层石墨烯重量比例为3:7,石墨烯按锌铝合金粉质量分数添加量为0.3-2%,石墨烯材料选自3-5层石墨烯粉体。

[0012] 进一步的,上述一种锌铝合金-石墨烯复合粉体材料的生产方法,所述惰性气体保护是在含氧量低于0.8体积%的惰性气体氛围中,所述惰性气体为氮气。

[0013] 进一步的,上述一种锌铝合金-石墨烯复合粉体材料的生产方法,所述一级球磨机的球磨压延温度为30-40℃,球磨机球磨压延转速为35-45转/分钟,球磨压延时间为70-80小时;球磨机中气氛氧含量控制在0.3-0.8体积%之间,氮气保护压力为20-30KPa。

[0014] 进一步的,上述一种锌铝合金-石墨烯复合粉体材料的生产方法,所述二级球磨机的球磨复合温度为40-50℃,球磨复合转速为15-20转/分钟,球磨复合时间为60-70小时;球磨机中气氛氧含量控制在0.3-0.8体积%之间,氮气保护压力为15-25KPa。

[0015] 进一步的,上述锌铝合金-石墨烯复合粉体材料的生产方法制备获得的复合粉体材料,所述复合粉体材料平均粒径5-7 $\mu\text{m}$ ,平均厚度40-60nm,径厚比为100-120:1,为二维结构状态复合粉体。

[0016] 从上述技术方案可以得出,本发明具有如下有益效果:

本发明选择高纯度合金状态下的球形锌铝合金粉和少层石墨烯作为原料,将高纯度合金状态下的球形锌铝合金粉加入聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、硬脂酸混合送入到一级球磨机中,在惰性气体保护下进行球磨压延,合金粉压延至40-60纳米厚的鳞片状结构时将其输送至二级球磨机中加入少层石墨烯和聚乙烯吡咯烷酮进行复合,复合结束后鳞片状合金粉与石墨烯在二维结构下比较好的结合在一起。由于合金状态下的球形锌铝合金粉硬度高,压延难度大,选用动能较大的压延介质,所以一级球磨机直径大,二级球磨机用于鳞片状合金粉与石墨烯在二维结构下复合,必须采用小的低能球磨介质,否则容易破坏石墨烯的结构,从而影响复合粉体材料的效果。锌铝合金-石墨烯复合粉体材料综合了锌、铝、石墨烯的优点,在材料制备、耐腐蚀性能和涂层外观方面实现了均衡。锌铝合金具有良好的延展性,鳞片规格容易控制、可方便地获得较高的鳞片比表面积,加入石墨烯进行复合后,使材料具备了更好的屏蔽性和导电性;锌铝合金既具有Zn层对钢铁基体有效的阳极保护作用,又因含有足够的Al,能够形成完整的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 保护膜而提高其耐腐蚀性能,再加上石墨烯具备屏蔽性和导电性,使其拥有更好的防腐性能。

## 附图说明

- [0017] 附图1一级球磨压延温度对合金片厚度的影响;  
附图2一级球磨压延压力对合金片厚度的影响;  
附图3二级球磨复合温度对复合材料盐雾性能的影响;  
附图4复合70小时后的二维结构状态复合粉(电镜);  
附图5复合20小时后的二维结构状态复合粉(电镜)。

## 具体实施方式

[0018] 下面对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术



人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其它实施例,都属于本发明保护的范围。

[0019] 本发明实施例中使用的试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规试剂产品。

#### [0020] 实施例1

本实施例的一种锌铝合金-石墨烯复合粉体材料生产方法,包括以下步骤:

将球形锌铝合金粉与聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、硬脂酸混合送入到一级球磨机中在惰性气体保护下进行球磨压延,球形锌铝合金粉为定制高压氮气真空雾化制粉(氮气真空雾化制粉技术为通用技术,不同厂家生产均差别不大)平均粒径D50为42 $\mu\text{m}$ ,D100=97 $\mu\text{m}$ ,合金中锌含量为78%,铝含量为22%。聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、硬脂酸混合比例为1.5:5.5:3,按球形锌铝合金粉质量分数总添加量为3%,一级滚筒式球磨机尺寸为直径1.8米\*长度2.8米;合金粉压延至40-60纳米厚的鳞片状结构时将其输送至二级球磨机中依次加入少层石墨烯和聚乙烯吡咯烷酮进行复合,二级球磨机按合金粉质量分数依次加入聚乙烯吡咯烷酮、少层石墨烯重量比例为3:7,石墨烯按锌铝合金粉质量分数添加量为0.9%,二级滚筒式球磨机尺寸为直径0.5米\*长度5米。一级球磨机中球磨压延介质不锈钢钢球,直径为10-20mm;二级球磨机中球磨复合介质,氧化铝陶瓷球直径为0.1-0.3mm。一级球磨机球磨压延温度为30-40 $^{\circ}\text{C}$ ,35-45转/分钟,球磨压延时间为70-80小时;球磨机中气氛氧含量控制在0.3-0.8体积%之间,氮气保护压力为20-30KPa。二级球磨机球磨复合温度为40-50 $^{\circ}\text{C}$ ,球磨复合转速为15-20转/分钟,球磨复合时间为60-70小时;球磨机中气氛氧含量控制在0.3-0.8体积%之间,氮气保护压力为15-25KPa。

[0021] 所得锌铝合金-石墨烯复合粉体材料成品平均粒径和平均厚度如下表1和表2所示,其电镜图如附图4和附图5所示。图4采用20000倍SEM照片,采用设备:日本电子JSM-7800Prime电镜;图5采用10000倍SEM照片,采用设备:日本电子JSM-7800Prime电镜。

[0022] 表1 锌铝合金-石墨烯复合粉体材料成品检测1

一级球磨机转速 (转/分钟)	合金片平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	合金片平均厚度 (纳米)	径厚比	松装密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	水面遮盖力 ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )
20	20	500	40	1.8	1000
23	18	350	51	1.7	1200
26	16	280	57	1.5	2000
29	14	200	70	1.3	3000
32	10	120	83	1.0	4500
35	7	70	100	0.7	8000
38	5.5	50	110	0.6	9000
40	4.8	40	120	0.43	12000
43	4.3	43	100	0.5	11000
45	4.1	45	91	0.55	10000
48	4	50	80	0.75	8000

表2 锌铝合金-石墨烯复合粉体材料成品检测2

一级球磨机 球磨压延介 质钢球直径 (mm)	合金片平均 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	合金片平 均厚度(纳 米)	径厚比	松装 密度 (g/cm <sup>3</sup> )	水面遮盖力 (cm <sup>2</sup> /g)
5	15	400	37	1.5	1500
7	14	310	45	1.3	2800
10	13	180	72	0.9	5800
12	10	130	77	0.8	7300
14	7	70	100	0.6	9000
16	4.8	40	120	0.45	12000
18	6.6	64	103	0.55	10000
20	8.7	90	97	0.8	8000
22	10	150	67	1.0	5700
25	12	210	57	1.2	3500
28	15	300	50	1.4	2600

从表1和表2可以看出,一级球磨机对锌铝合金粉进行球磨压延,35-45转/分钟效果最佳,合金片压延至最佳状态,径厚比最高,水面遮盖力最好。

[0023] 压延好的合金片送入二级复合球磨机球磨中,依次加入湖南晨智纳米材料科技有限公司SMX-03少层石墨烯和K90聚乙烯吡咯烷酮进行复合,按不同的石墨烯添加比例,试验所取得不同样品进行测试,采用中石化E-51透明环氧树脂作为粘合剂,复合粉体按质量分数添加30%分散3小时,分散均匀后加入固化剂和用稀释剂(无水乙醇或醋酸乙酯或醋酸丁酯)调节至适当的粘度对喷砂处理的钢板进行涂装,烘干处理后对样板进行划叉破损处理完同时放入盐雾箱进行连续盐雾测试,结果见表3,盐雾箱采用红钡60精密型盐雾试验机。

[0024] 表3 中性盐雾测试

二级球磨机 球磨复合石墨 烯添加比例 (%)	钢板涂层 10um 盐雾时间 (小 时)	钢 板 涂 层 20um 盐雾时 间 (小时)	钢 板 涂 层 30um 盐雾时 间 (小时)	钢 板 涂 层 40um 盐雾 时间 (小 时)
0.1	900	2200	3300	4500
0.3	1100	2600	3800	5200
0.5	1200	2800	4100	5800
0.7	1400	3000	4600	7000
0.9	1600	3600	5300	8000
1.1	1500	3800	5600	7600
1.3	1300	2800	4400	6800
1.5	1200	2900	4200	6000
1.8	1100	2700	3900	5400
2	1100	2600	3700	5300
2.3	1000	2300	3500	4800

从表3可以看出,二级球磨机合金片与石墨烯复合中,石墨烯的添加比例0.5-1.5%效果最佳,相同涂料配方盐雾时间最长。

#### [0025] 实施例2

本实施例的一种锌铝合金-石墨烯复合粉体材料生产方法,包括以下步骤:

将球形锌铝合金粉与聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、硬脂酸混合送入到一级球磨机中在惰性气体保护下进行球磨压延,球形锌铝合金粉平均粒径 $D_{50}$ 为 $30\mu\text{m}$ , $D_{100}<150\mu\text{m}$ ,合金中锌含量75%,铝含量25%。聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、硬脂酸混合比例为1.5:5.5:3,按球形锌铝合金粉质量分数添加量为1-5%,一级球磨机尺寸为直径1.8米\*长度2.8米;合金粉压延至40-60纳米厚的鳞片状结构时将其输送至二级球磨机中依次加入少层石墨烯和聚乙烯吡咯烷酮进行复合,二级球磨机按合金粉质量分数依次加入聚乙烯吡咯烷酮、少层石墨烯重量比例为3:7,石墨烯按锌铝合金粉质量分数添加量为0.3-2%,二级球磨机尺寸为直径0.5米\*长度5米。一级球磨机中球磨压延介质不锈钢钢球,直径为10-20mm;二级球磨机中球磨复合介质,氧化铝陶瓷球直径为0.1-0.3mm。一级球磨机球磨压延温度为30-40℃,35-45转/分钟,球磨压延时间为70-80小时;球磨机中气氛氧含量控制在0.3-0.8体积%之间,氮气保护压力为20-30KPa。二级球磨机球磨复合温度为40-50℃,球磨复合转速为15-20转/分钟,球磨复合时间为60-70小时;球磨机中气氛氧含量控制在0.3-0.8体积%之间,氮气保护压力为15-25KPa。



[0026] 实施例3

与实施例1相同,只是改变一级球磨机对球型锌铝合金粉球磨压延的温度,结果如图1所示,一级球磨机球磨压延温度控制非常重要,一级球磨机球磨压延温度为30-40℃效果最佳。

[0027] 实施例4

与实施例1相同,只是改变一级球磨机对球型锌铝合金粉球磨压延的压力,结果如图2所示,一级球磨机球磨压延氮气保护压力为20-30KPa时,效果最佳。

[0028] 实施例5

与实施例1相同,添加0.9%的石墨烯对压延好的合金片进行复合,只是改变二级球磨复合的温度,对不同温度复合试验所取得不同样品进行测试,采用中石化E-51透明环氧树脂作为粘合剂,复合粉体按质量分数添加30%分散3小时,分散均匀后加入固化剂和用稀释剂(无水乙醇或醋酸乙酯或醋酸丁酯)调节至适当的粘度对喷砂处理的钢板统一涂装20um厚(干漆膜厚度),烘干处理后对样板进行划叉破损处理完同时放入盐雾箱进行连续盐雾测试。结果如图3所示,二级球磨机球磨复合温度为40-50℃时,效果最佳。

[0029] 以上实施例1-5可以看出,本方法制备的鳞片状锌铝合金规格容易控制,能获得较高的鳞片比表面积和径厚比,加入石墨烯进行复合后,使材料具备了更好的屏蔽性和导电性;锌铝合金既具有Zn层对钢铁基体有效的阳极保护作用,又因含有足够的Al,能够形成完整的 $Al_2O_3$ 保护膜而提高其耐腐蚀性能,再加上石墨烯的屏蔽性和导电性,使其拥有更好的防腐性能。

[0030] 以上所述实施例仅表达了本发明的有限几种优选实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。

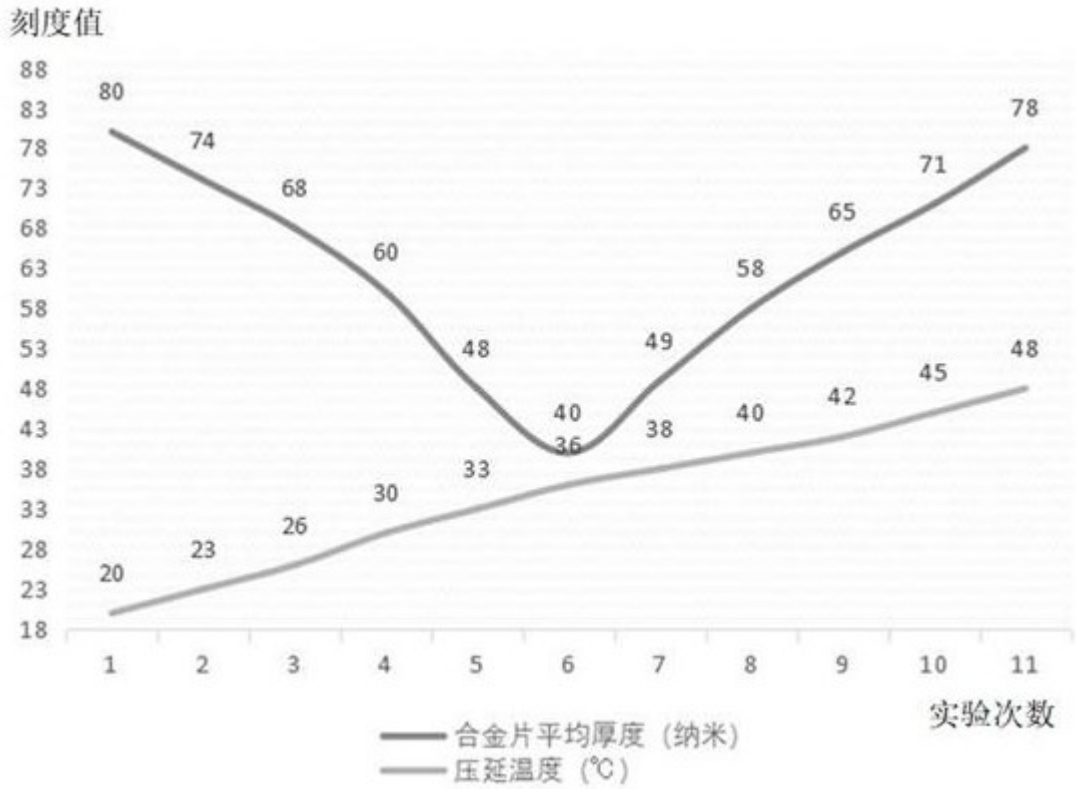


图1

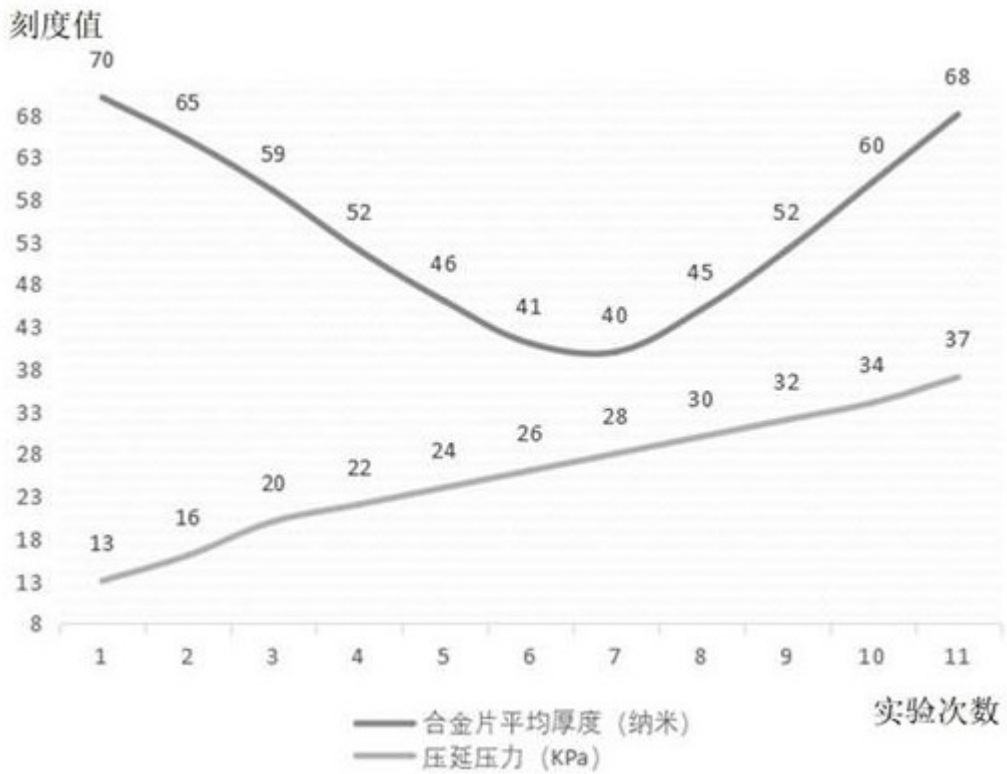


图2

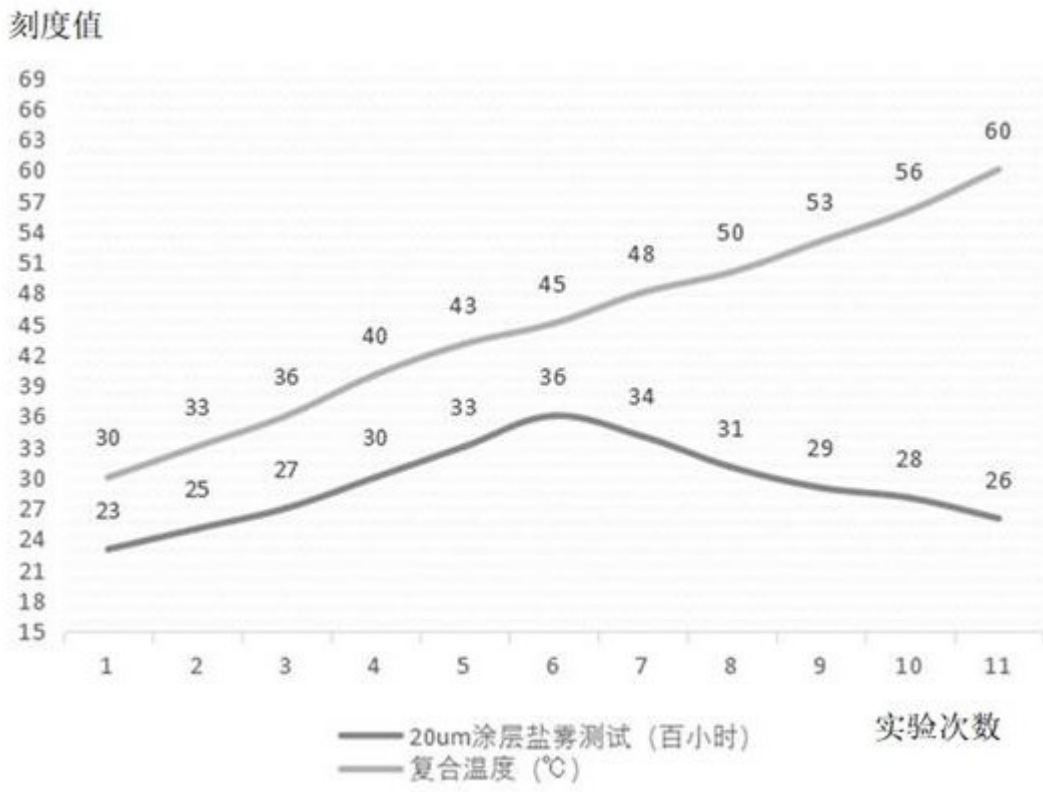


图3

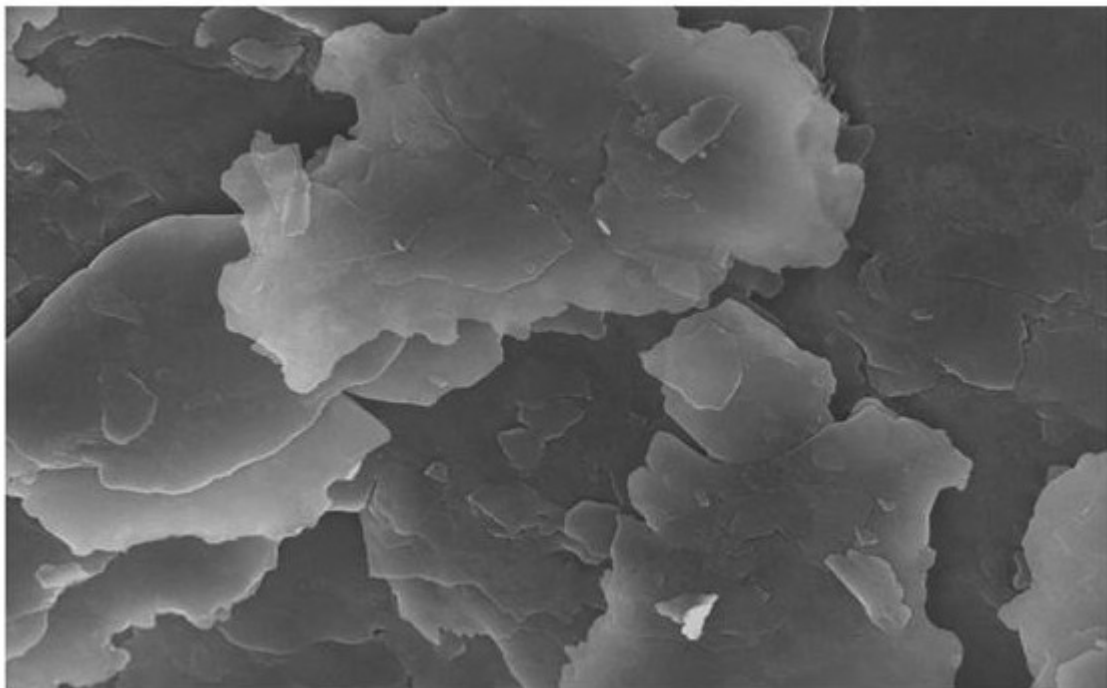


图4

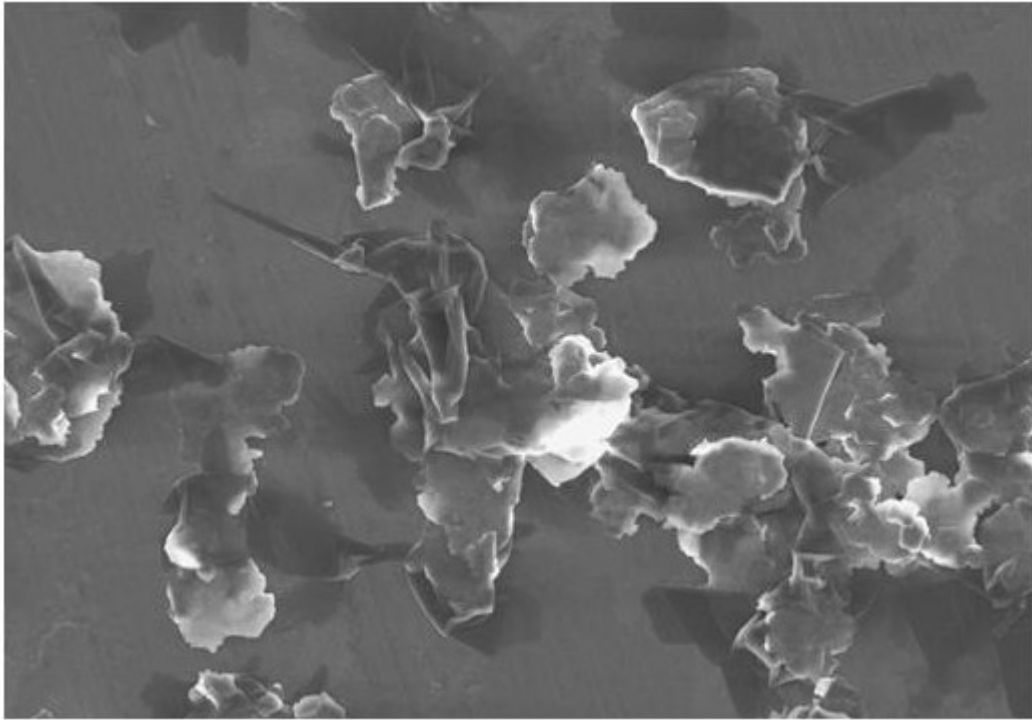


图5