

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 7 月 23 日 (23.07.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/147206 A1

(51) 国际专利分类号:
C22C 47/14 (2006.01) *C22C 101/10* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/081421

(22) 国际申请日: 2019 年 4 月 4 日 (04.04.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910034512.2 2019 年 1 月 15 日 (15.01.2019) CN

(71) 申请人: 中南大学 (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。

(72) 发明人: 肖鹏 (XIAO, Peng); 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。方华婵 (FANG, HuaChan); 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。

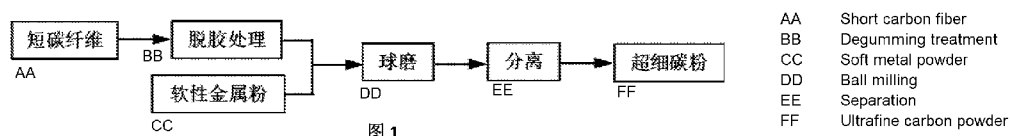
(74) 代理人: 长沙市融智专利事务所 (CHANGSHA RONG ZHI PATENT AGENCY); 中国湖南省长沙市雨花区人民中路 308 号, Hunan 410011 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

(54) Title: ULTRAFINE CARBON POWDER, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种超细碳粉及其制备方法和应用



(57) Abstract: Disclosed are an ultrafine carbon powder, a preparation method therefor, and a use thereof. The ultrafine carbon powder is obtained by subjecting degummed carbon fiber to mechanical breaking assisted by a metal powder, and is present as a soft ultrafine carbon powder, a hard ultrafine carbon powder, or an ultrafine carbon powder embedded inside a metal powder, wherein the metal powder is not a hard alloy powder. The ultrafine carbon powder retains the microscopic crystalline structure of carbon fiber, and thus has the excellent strength, high conductivity, and oxidation resistance characteristics of carbon fiber. The preparation method solves the technical problem associated with ultrafine carbon crushing techniques in which processing is long and there is obvious damage to the structural integrity of graphite or fiber crystal. The ultrafine carbon powder embedded inside a metal powder is applicable to the preparation of a carbon particle-reinforced metal-based composite material.

(57) 摘要: 一种超细碳粉及其制备方法和应用, 超细碳粉在金属粉末辅助下由脱胶碳纤维经机械力破碎获得的软质超细碳粉、硬质超细碳粉、镶嵌于金属粉末内部的超细碳粉; 所述金属粉末非硬质合金粉末。该超细碳粉保留了碳纤维在微观上的晶体结构, 因此具有碳纤维的强度、高导电性、抗氧化性等优异的特性。该制备方法解决了碳超细粉碎技术工艺流程长、对石墨或纤维晶体结构的完整性破坏明显的技术问题, 镶嵌于金属粉末内部的超细碳粉应用于制备碳颗粒增强金属基复合材料。

RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种超细碳粉及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种超细碳粉，具体涉及一种超细碳粉及其制备方法和应用，属于碳材料制备领域。

背景技术

[0002] 超细碳粉（包括石墨粉、碳纤维粉等）粒度小于10 μm ，具有熔点低、化学活性高、磁性强、热传导好、对电磁波的异常吸收等特性，主要用于导电材料（电刷、碳棒等）、耐磨润滑材料（干粉石墨润滑剂、活塞杯等）。其中，最引人瞩目的就属碳纤维粉，它是一种含碳量在85%以上的高强高模量的碳纤维长丝经二次加工得到的粉状碳素材料，它保留了碳纤维的众多优异性能，并且形状细小，比表面积大，易于与基体树脂进行复合，如与热塑性树脂混合可制备碳纤维增强热塑性树脂注塑料，与热固性树脂（如环氧树脂、氰酸酯树脂、双马树脂等）、固化剂等混合可制备热固性模压料、浇铸料，在金属基碳纤维复合材料、陶瓷基碳纤维复合材料中也广泛使用碳纤维粉末。

技术问题

[0003] 超细粉的制备和使用面临的两大难题即粉体的破碎和分散。目前，碳粉主要的粉碎工艺包括气流磨、振动磨、搅拌磨等机械粉碎工艺，而分散多采用加分散剂进行超声分散、机械分散、化学分散等。但超细粉碎技术工艺流程长、工艺周期复杂、设备投入大，而且会大量破坏石墨或碳纤维的晶体结构的完整性，降低了润滑、导热导电等性能。此外，超细粉末在使用过程中的易团聚，如以粉料形式加入铜粉中制备石墨/铜复合材料中时，在混料过程中超细石墨粉自发聚集，导致分布不均匀。

[0004] 中国专利CN 105088421B公开了一种碳纤维粉末的制备方法，主要解决现有技术中存在的能量消耗高生产效率低的问题，该发明所采用的碳纤维粉末的制备方法，包括以下步骤：（1）将连续碳纤维与熔融状态下的热塑性树脂经剪切、研磨、混合得到含碳纤维粉末和所述热塑性树脂的混合物；（2）用上述热塑性

树脂的良溶剂溶解上述混合物中的热塑性树脂；（3）固液分离得到所述碳纤维粉末的技术方案，较好地解决了该技术问题，可用于碳纤维粉末的工业生产中。

。

[0005] 中国专利CN 104098081B公开了一种小长径比碳纤维粉的制备工艺，包括以下步骤：A、扎束；B、粘合；C、切片或磨粉；D、溶解；E、分离；F、净化。该发明提供一种小长径比碳纤维粉的制备工艺，创造了一种全新的生产工艺，能够生产出长径比与细度更小的碳纤维粉，进而能够大大提高碳纤维粉的使用效果，促进行业与企业的发展。

[0006] 为解决碳纤维粉的团聚问题，中国专利CN 104088132B公开了一种碳纤维粉表面改性方法，其步骤是先对碳纤维粉进行空气灼烧预处理，再将预处理后的碳纤维粉浸入氧化液进行表面改性，最后对改性后的碳纤维粉进行清洗处理得到表面改性的碳纤维粉，该发明方法得到了改性碳纤维粉具有良好的溶剂浸润性和分散稳定性，与基体复合时的界面结合能力较好。

[0007] 日本专利JPH10273882A揭示了一种采用聚丙烯腈基碳纤维制备碳纤维粉末的方法，即先使聚丙烯腈基碳纤维缓慢通过加热到600~700°C的烘箱（通过时间根据碳纤维的面密度大小为0.5分钟至8分钟）以除去碳纤维上的上浆剂（否则碳纤维在粉粹时易粘接），然后经切短、粉粹、（多次）研磨得到碳纤维粉末，这种碳纤维粉末的长度一般为3~300μm，但是该专利所得碳纤维粉末的粒径分布宽，粒径大，硬度差，不适合用于作为增强材料。

问题的解决方案

技术解决方案

[0008] 针对现有技术的不足，本发明的目的在于提供一种超细碳粉及其制备方法和应用。

[0009] 本发明一种超细碳粉，所述超细碳粉为在金属粉末辅助下由脱胶碳纤维经机械力破碎获得的软质超细碳粉、硬质超细碳粉、镶嵌于金属粉末内部的超细碳粉；所述金属粉末非硬质合金粉末。

[0010] 本发明一种超细碳粉，所述硬质超细碳粉的截面成多边形；所述多边形的边数大于等于4，所述硬质超细碳粉的粒径为1~3μm。

- [0011] 在本发明中，软质超细碳粉与硬质超细碳粉在粒径上没有差别，但是在硬度与石墨化度上具有一定的区别，其中软质超细碳粉相对于硬质超细碳粉来说石墨化度更高，硬度更低一些，性质偏软。这是由于脱胶碳纤维具有皮芯结构，由于碳纤维的皮层比芯部石墨化度更高且明显，故硬度偏软，但石墨的特性更明显，如润滑性；芯部的硬度偏硬，但石墨的特性较弱。因此对应的软质超细碳粉为碳纤维皮层破碎而成，性质略软，石墨化度更高，硬质超细碳粉大多为碳纤维芯部破碎而成，性质硬，石墨化度略低。
- [0012] 本发明所提供的超细碳粉采用脱胶碳纤维经机械力破碎而得，在破碎时加入了金属粉末辅助，有效的控制了超细碳粉的粒径分布，使所得超细碳粉，粒度均匀，粒度分布窄，分散性能好；同时软质超细碳粉与硬质超细碳粉均保留了碳纤维在微观上的晶体结构，因此具有碳纤维的强度、高导电性、抗氧化性等优异的特性。
- [0013] 本发明一种超细碳粉，所述金属粉末为软性金属粉末，所述软性金属选自银、铝、铜、钛、铁、锰、钴、镍、铬中的至少一种。
- [0014] 作为优选，所述软性金属选自铜、铁、镍中的至少一种。
- [0015] 本发明一种超细碳粉的制备方法；包括下述步骤，
- [0016] 将脱胶短碳纤维、软性金属粉末进行球磨获得混合粉、混合粉分离即得软质超细碳粉、硬质超细碳粉、镶嵌于金属粉末内部的超细碳粉；
- [0017] 所述球磨的转速为220~350r/min；球磨的时间 $\geq 6\text{h}$ ；
- [0018] 所述脱胶短纤维与软性金属粉末的质量之和与球磨球的质量比为1:5~8；
- [0019] 所述软性金属粉末与脱胶短碳纤维的体积比为2~19:1~3。
- [0020] 本发明的技术方案，以软性金属作为软性球磨介质对脱胶短碳纤维进行球磨，配合本发明的球磨转速和球料比，可以很好的实现碳纤维的超细化，获得粒径均匀，分布窄且保留了碳纤维微观结构的软质超细碳粉、硬质超细碳粉。
- [0021] 优选的方案，所述脱胶短纤维与软性金属粉末的质量之和与球磨球的质量比为1:6~7。
- [0022] 发明人发现，如果是采用未脱胶的短碳纤维，未加入软性金属或者说球磨的转速过高过低，都无法获得所需粒径情况、所需结构的软质超细碳粉、硬质超细

碳粉。

[0023] 优选的方案，所述脱胶短碳纤维的直径为 $6\sim 8\mu\text{m}$ 、长度为 $1\sim 4\text{mm}$ 。

[0024] 进一步的优选，所述脱胶短碳纤维的直径为 $6\sim 7\mu\text{m}$ 、长度为 $2\sim 3\text{mm}$ 。

[0025] 发明人发现，脱胶短碳纤维的长度对最终所得超细碳粉的结构也具有一定的影响，纤维过长，球磨时容易缠绕团聚，过短，短纤维会聚集在一起，为分离增大了难度。

[0026] 优选的方案，所述软性金属的粒径为 $30\sim 250\mu\text{m}$ 。

[0027] 进一步的优选，所述软性金属的粒径为 $100\sim 150\mu\text{m}$ 。

[0028] 优选的方案，所述球磨的转速为 $250\sim 300\text{r/min}$ ；所述球磨的时间为 $6\sim 14\text{h}$ 。

[0029] 优选的方案，所述球磨球选自不锈钢球、硬质合金球和钨合金球中的至少一种。

[0030] 优选的方案，所述球磨球的直径为 $3\text{mm}\sim 10\text{mm}$ 。

[0031] 进一步的优选，所述球磨球的直径为 $3\text{mm}\sim 9\text{mm}$ 。

[0032] 更进一步的优选，所述球磨球根据球磨球直径按如下配比加入，按质量比计：
 $3\text{mm}:4\text{mm}:5\text{mm}:6\text{mm}:7\text{mm}:8\text{mm}:9\text{mm}=3\sim 5:7\sim 9:10\sim 12:18\sim 22:10\sim 14:7\sim 9:5\sim 7:1\sim 2$ 。

[0033] 优选的方案，所述分离的过程包括如下步骤：

[0034] 1) 将混合粉过 $400\sim 600$ 目筛，获得筛上物A及筛下物B，所得筛下物B为一级软质超细碳粉；所述一级软质超细碳粉的粒径为 $1\sim 3\mu\text{m}$ ；

[0035] 2) 将步骤1所得筛上物A加入酒精中获得混合液，超声处理 $10\text{min}\sim 30\text{min}$ ，将混合液真空干燥，获得干燥粉体M，将干燥粉体M过 $400\sim 600$ 目筛，获得筛上物C及筛下物D，所述筛下物D为二级软质超细碳粉；所述二级软质超细碳粉的粒径为 $1\sim 3\mu\text{m}$ ；

[0036] 3) 将步骤2所得筛上物C在真空条件下于 $150\sim 300^\circ\text{C}$ 热处理 $30\text{min}\sim 60\text{min}$ 后，再置于液氮中保温处理 $5\sim 10\text{min}$ ，将处理后的筛上物C加入酒精中获得浆液，超声处理 $10\text{min}\sim 30\text{min}$ ，将浆液真空干燥后，获得干燥粉体N，将干燥粉体N过 $400\sim 600$ 目筛，获得筛上物E及筛下物F，所得筛下物F为硬质超细碳粉，筛上物E为镶嵌于金属粉末内部的超细碳粉，所述镶嵌于金属粉末内部的超细碳粉的粒径为 $1\sim 3\mu\text{m}$ 。

- [0037] 作为进一步的优选，所述步骤1) 中、步骤2) 中、步骤3) 中的400~600目筛选自超声波不锈钢振动筛、超细粉分离超声波旋振筛、普通振动筛中的任意一种。
- [0038] 作为进一步的优选，所述步骤2) 中、步骤3) 中真空干燥的温度为60~80℃。
- [0039] 碳纤维是由片状石墨微晶等有机纤维沿纤维轴向方向堆砌而成，经碳化及石墨化处理而得到的微晶石墨材料，因此具有外柔内刚的特性。球磨过程中，脱胶碳纤维先夹持在软性金属粉之间，再破碎，破碎的过程中，碳纤维表层的软质碳层优先破碎，部分进入到球磨罐内，剩余部分仍残留在软性金属粉中，参与进一步破碎和镶嵌，而内部硬质碳层则一直镶嵌于软性金属粉间，不断破碎。因此，最终得到软质超细碳粉一部分残留在球磨罐内，另一部分粘结在软性金属粉末表面，而硬质超细碳粉则仅镶嵌在软性金属粉末表面和嵌入金属粉末内部。
- [0040] 在本发明中无论是软质还是硬质超细碳粉均保持了类似碳纤维的结构。其中，由于软性金属粉末的粒径远大于超细碳粉，残留球磨罐的软质超细碳粉可直接筛分获得，所得即为本发明所述的一级软质超细碳粉，而粘结在软性金属表面的软质超细碳粉通过超声振动结合超声筛分即可获得，所得即为本发明所述的二级软质超细碳粉，而镶嵌在软性金属表面的硬质超细碳粉则需要利用石墨与金属粉末之间巨大的热膨胀系数差别，通过热胀冷缩处理后，再结合超声振动、超声筛分获得。
- [0041] 优选的方案，所述脱胶短碳纤维的制备方法为：将短碳纤维束在真空或保护气氛下，于650~800℃保温20~90min即获得脱胶短碳纤维。
- [0042] 作为进一步的优选，将短碳纤维束在真空或氮气气氛下，于700~800℃保温30~60min即获得脱胶短碳纤维。
- [0043] 在本发明的技术方案中，脱胶短碳纤维的长度与短碳纤维束中碳纤维单丝的直径和长度保持一致。
- [0044] 发明人发现，脱胶的温度对最终材料的性能具有一定的影响，脱胶的温度过高过低都无法获得近视碳纤维结构的超细碳粉。
- [0045] 本发明一种超细碳粉，将软质超细碳粉退火处理，获得超细石墨粉。

- [0046] 软质超细碳粉为未完全石墨化的碳粉，而通过高温退火处理，可以进一步提高软质超细碳粉的石墨化度，降低粉末的硬度。
- [0047] 优选的方案，所述退火的温度为650~1000°C，退火的时间为5~30 min。
- [0048] 优选的方案，所述退火气氛为真空或保护气氛。
- [0049] 本发明一种超细碳粉的应用，将所述镶嵌于金属粉末内部的超细碳粉应用于制备碳颗粒增强金属基复合材料。
- [0050] 本发明所设计和制备的超细碳粉，其粒度仅为1~3 μm ，且粒度分布窄，纯净度高，结构完整且近似于碳纤维，因此其保留了碳纤维的高导热导电性、耐磨性和抗氧化等优异特性。
- [0051] 原理和优势：
- [0052] （1）原料选择上：采用短碳纤维作为原料，由于碳纤维表面存在大量的活性官能团，因此直接以长碳纤维进行破碎，纤维间易团聚，无法破碎，因此选择短碳纤维，可避免此问题。
- [0053] （2）短碳纤维的处理方法：脱胶-球磨。首先采用脱胶工艺，这是由于市售的碳纤维表面包覆固化胶体层，必须通过脱胶处理，以去除碳纤维表面上浆剂，使得后续（磨碎）处理可以解除上浆剂的“束缚/限制”，并利用脱胶工艺去除了碳纤维表面的杂质和活性官能团，否则破碎率很低。其次选用球磨工艺，球磨转速和研磨球及配比的优化，可以很好的实现碳纤维的超细化。
- [0054] 短碳纤维不经过脱胶处理，或是脱胶处理温度过高，或是高能球磨转速过快或过慢，或是选择硬性金属粉，或是不合适的球料比，都无法实现近似碳纤维结构的超细碳粉的制备。
- [0055] （3）本发明采用软性金属辅助球磨，碳纤维是由片状石墨微晶等有机纤维沿纤维轴向方向堆砌而成，经碳化及石墨化处理而得到的微晶石墨材料，因此具有外柔内刚的特性。球磨过程中，脱胶碳纤维先夹持在软性金属粉之间，再破碎，破碎的过程中，碳纤维表层的软质碳层优先破碎，部分进入到球磨罐内，剩余部分仍残留在软性金属粉中，参与进一步破碎和镶嵌，而内部硬质碳层则一直镶嵌于软性金属粉间，不断破碎。因此，最终得到软质超细碳粉一部分残留在球磨罐内，另一部分镶嵌在软性金属粉末表面，而硬质超细碳粉则仅镶嵌

在软性金属粉末表面和嵌入粉末内部。

[0056] 本发明制备的超细碳粉，无论是软质还是硬质的均保持了类似碳纤维的结构。其中，残留球磨罐的软质超细碳粉可直接筛分（软性金属粉末的粒径远大于超细碳粉）获得，而粘结在软性金属表面的软质超细碳粉通过超声振动结合超声筛分即可获得，而镶嵌在软性金属表面的硬质超细碳粉则需要经过金属粉末热胀冷缩处理后，再结合超声振动、超声筛分才能获得。

[0057] 在本发明中，在球磨过程中采用加入软性金属粉末辅助，一方面可以有效的控制所得软质超细碳粉、硬质超细碳粉的粒径分部，另一方面还可以获得镶嵌于金属粉末粉体内部的超细碳粉，其中，软质和硬质超细碳粉具有碳纤维的几乎所有的优异特性，高硬度、高导电、耐高温等特性，因此制备的材料具有良好的润滑性能、导电性能、耐高温性能等，可应用在包括润滑、导电、冶金、耐火材料等工业生产领域，如石墨电刷、纯石墨受电弓、导电涂料、电池负极材料等，其性能远优于现有的以微细石墨粉为原料的复合材料制品。且制备工艺较现有的微细石墨粉更为简单，且成本更为低廉。另外软质超细碳粉、和硬质超细碳粉可根据使用要求应用于不同的领域直接使用，如以碳滑板用石墨为例，为了提高材料的硬度和抗冲击性能，可选择硬质超细碳粉，其使用效果要远优于目前现有技术中的超细石墨粉，现有的石墨粉虽然石墨度高，导电和润滑性好，但硬度较低，不耐磨损。而如果是对于导电和润滑性能要求高的导电涂料或石墨电刷，则可以采用经软质碳粉退火处理所得的软质石墨粉。而本发明所得的镶嵌于金属粉末内部的超细碳粉，由于外部为金属粉末，内部为碳粉，应用于与金属粉体作为整体，

[0058] 直接用于制备碳颗粒嵌入的金属复合材料，通过压制-烧结工艺获得碳颗粒均匀分布、且性能均匀的复合材料，解决了混料过程中碳纤维或碳粉易团聚，在金属基体中分布严重不均匀等问题。

[0059] 综上所述，本发明以短碳纤维为原料，结合软性金属粉，采用脱胶处理结合合适的高能球磨原料及工艺和后续的分离工艺，不仅获得结构完整且近似碳纤维的超细碳粉，还分离获得了软质超细碳粉、硬质超细碳粉和镶嵌于金属粉末粉体内部的超细碳粉，从而使三类粉末充分发挥其优势，另外还可以将软质超细

碳粉进行石墨化处理获得高石墨化度的软质超细石墨粉，获得更广的应用。此外，通过控制碳纤维的含量，还可获得大量内部嵌入硬质超细碳粉（体积分数大于90%）的该类软性金属，再通过后续的有氧高温退火，将内部碳氧化，从而可获得多孔金属粉体。

[0060] 本发明首次尝试了，采用脱胶处理工艺制备的短碳纤维，通过适当球磨参数的高能球磨配合所加入的软性金属粒径分布控制剂，制备出超细碳粉，本发明具有制备工艺简单（仅脱胶、球磨即可）、成本低廉、所得各类超细碳粉均性能优良且均匀，具有良好的市场前景。

对附图的简要说明

附图说明

[0061] 附图1为本发明提供的超细碳粉的制备流程图；

[0062] 附图2为对比例1中直接将市售短碳纤维通过高能球磨得到的粉末SEM形貌；

[0063] 附图3为对比例2中将1000°C脱胶处理的短碳纤维通过高能球磨得到的粉末SEM形貌；

[0064] 附图4为对比例3中将700°C脱胶处理的短碳纤维通过过高（600r/min）。

[0065] 附图5为实施例1中经700°C脱胶处理的短碳纤维于250r/min高能球磨法，结合800°C退火处理制备的粉末SEM形貌；

[0066] 附图6为实施例1中经700°C脱胶处理的短碳纤维250r/min高能球磨法，结合800°C退火处理制备的粉末拉曼图谱；图中，从上至下，依次为超细碳粉，碳纤维、脱胶碳纤维；

[0067] 附图7为实施例1中经700°C脱胶处理的短碳纤维250r/min高能球磨法，结合800°C退火处理制备的粉末粒度分布曲线。

发明实施例

本发明的实施方式

[0068] 下面结合本发明的附图，对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明所记载技术方案中的一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明的实施例，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他实施例，都属于本发明的保护范围。

[0069] 实施例1

[0070] 本实施例1以市售碳短纤维为对象，该市售短碳纤维的直径为 $7\mu\text{m}$ 、长度 2mm 。在真空条件下， 700°C 保温 60 min ，进行脱胶处理；然后与电解铜粉一起加入至球磨设备中进行高能球磨，所加入电解铜粉的粒径为 $100\mu\text{m}$ ；电解铜粉与脱胶短碳纤维的体积比为4: 1，球磨转速为 250 r/min ，球磨时间为 6 h ，球磨球为不锈钢球，球径为 $3\text{mm}\sim 10\text{mm}$ （球磨球直径 3mm 、 4mm 、 5mm 、 6mm 、 7mm 、 8mm 、 9mm 的质量比为4:8:11:20:12:8:6:1），脱胶短纤维与电解铜粉的质量之和与球磨球的质量比为1:6。

[0071] 球磨完后，将球磨罐中的粉末收集后，挑出球磨球，进行分离。步骤1，将混合粉置于超细粉分离超声波旋振筛上进行筛分处理，筛网最小目数400目，保留筛下物即一级软质超细碳粉。步骤2，将筛上物即表面嵌入超细碳粉的铜粉与酒精混合，外加超声处理 20 min ，维持溶液温度为室温，再将超声后的溶液在 60°C 真空干燥后，得到软质超细碳粉和表面残留硬质超细碳粉的铜粉，进一步通过超细粉分离超声波旋振筛进行筛分，筛网最小目数400目，保留筛下物即二级软质超细碳粉。步骤3，将筛上物即表面残留硬质超细碳粉的铜粉经 150°C 真空保温 30min 后，直接置于液氮中保温 10min ，再与酒精混合，外加超声处理 20 min ，再将超声后的溶液在 60°C 真空干燥后，得到硬质超细碳粉和镶嵌于电解铜粉内部的超细碳粉，进一步通过超细粉分离超声波旋振筛进行筛分处理，筛网最小目数400目，筛下物为硬质超细碳粉，筛上物为镶嵌于电解铜粉内部的超细碳粉。

[0072] 本实施例1所得超细碳粉（一级、二级软质超细碳粉和硬质超细碳粉的混合物）其形貌如图5所示，从图中可知脱胶处理结合软性金属粉末，以及合适的高能球磨工艺，原始短碳纤维束被打断呈颗粒状，粒径约为 $1\sim 3\mu\text{m}$ 。

[0073] 本实施例1所得超细碳粉的拉曼图谱如图6所示，拉曼光谱分析显示，图5所示的颗粒结构与碳纤维结构近似，结构缺陷略微增加。

[0074] 本实施例1所得超细碳粉的粒度分布曲线如图7所示，颗粒粒径为 $1\sim 3\mu\text{m}$ ，且粒度分布窄、对称。

[0075] 应用实施例1

[0076] 将实施例1所得镶嵌于电解铜粉内部的超细碳粉应用于制备超细碳颗粒增强铜

基复合材料，其中镶嵌于电解铜粉内部的超细碳粉在应用时与电解铜粉作为整体，电解铜粉最终形成铜基体，而超细碳粉形成增强体。以下质量比中，镶嵌于电解铜粉内部的超细碳粉的质量是指超细碳粉与电解铜粉的总质量。

[0077] 将实施例1所得的镶嵌于电解铜粉内部的超细碳粉，外部电解铜粉的粒径为120 μm ，按质量百分比：镶嵌于电解铜粉内部的超细碳粉 99.0%，碳化硅1%配取粉末，在V型混料机混合，得到混合粉料。其中所配取的碳化硅的粒径为100 μm 。将所得混合粉料在室温下进行冷压，压制压力为450 MPa，保压时间为20 s，制备的铜基复合材料压坯在氢气气氛保护下加压烧结，在950 $^{\circ}\text{C}$ 烧结2 h，炉子的升温速率与降温速率均为12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，压力0.85MPa，得到超细碳颗粒增强铜基复合材料。铜基复合材料的致密度为98.3%，抗弯强度为827MPa。

[0078] 实施例2

[0079] 本实施例2以市售碳短纤维为对象，该市售短碳纤维的直径为6 μm 、长度2mm。在氮气保护条件下，800 $^{\circ}\text{C}$ 保温30 min，进行脱胶处理；然后与还原铁粉一起加入至球磨设备中进行高能球磨，所加入还原铁粉的粒径为150 μm ；还原铁粉与脱胶短碳纤维的体积比为2: 3，球磨转速为300r/min，球磨时间为6 h，球磨球为不锈钢球和硬质合金球，球径为3mm~10mm（球磨球直径3mm、4mm、5mm、6 mm、7mm、8mm、9mm的质量比为4:8:11:20:12:8:6:1），脱胶短纤维与还原铁粉的质量之和与球磨球的质量比为1:7。

[0080] 球磨完后，将球磨罐中的粉末收集后，挑出球磨球，进行分离。步骤1，将混合粉置于超细粉分离超声波旋振筛上进行筛分处理，筛网最小目数500目，保留筛下物即一级软质超细碳粉。步骤2，将筛上物即表面嵌入超细碳粉的铁粉与酒精混合，外加超声处理20 min，维持溶液温度为室温，再将超声后的溶液在60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥后，得到软质超细碳粉和表面残留硬质超细碳粉的铁粉，进一步通过超细粉分离超声波旋振筛进行筛分，筛网最小目数500目，保留筛下物即二级软质超细碳粉。步骤3，将筛上物即表面残留硬质超细碳粉的铁粉经150 $^{\circ}\text{C}$ 真空保温30min后，直接置于液氮中保温10min，再与酒精混合，外加超声处理20 min，再将超声后的溶液在60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥后，得到硬质超细碳粉和内部残留硬质超细碳粉的铁粉，进一步通过超细粉分离超声波旋振筛进行筛分处理，筛网最小目数500

目，筛下物为硬质超细碳粉，筛上物为镶嵌于铁粉内部的超细碳粉。

[0081] 本实施例2所得超细碳粉（一级、二级软质超细碳粉和硬质超细碳粉的统称）的结构与碳纤维类似，粒径为1~3 μm 。

[0082] 应用实施例2

[0083] 将实施例2所得镶嵌于铁粉内部的超细碳粉应用于制备超细碳颗粒增强铁基复合材料，其中镶嵌于铁粉内部的超细碳粉在应用时与铁粉作为整体，铁粉最终形成铜基体，而超细碳粉形成增强体。

[0084] 将实施例2所得镶嵌于铁粉内部的超细碳粉，其铁粉的粒径为180 μm ，将其在室温下进行冷压，压制压力为550 MPa，保压时间为20 s，制备的铁合金压坯在真空保护下加压烧结，在750 $^{\circ}\text{C}$ 烧结2 h，再升温至1100 $^{\circ}\text{C}$ 烧结2 h，炉子的升温速率与降温速率均为10~15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，压力0.45MPa，得到超细碳化铁颗粒增强铁合金。铁合金的致密度为98.5%，抗拉强度为750MPa。

[0085] 实施例3

[0086] 本实施例3以市售碳短纤维为对象，该市售短碳纤维的直径为6 μm 、长度1mm。在真空条件下，700 $^{\circ}\text{C}$ 保温30min，进行脱胶处理；然后与电解镍粉一起加入至球磨设备中进行高能球磨，所加入电解镍粉的粒径为100 μm ；电解镍粉与脱胶短碳纤维的体积比为19: 1，球磨转速为250r/min，球磨时间为14 h，球磨球为不锈钢球和硬质合金球，球径为3mm~10mm（球磨球直径3mm、4mm、5mm、6mm、7mm、8mm、9mm的质量比为4:8:11:20:12:8:6:1），脱胶短纤维与电解镍粉的质量之和与球磨球的质量比为1:7。

[0087] 球磨完后，将球磨罐中的粉末收集后，挑出球磨球，进行分离。步骤1，将混合粉置于超细粉分离超声波旋振筛上进行筛分处理，筛网最小目数500目，保留筛下物即一级软质超细碳粉。步骤2，将筛上物即表面嵌入超细碳粉的镍粉与酒精混合，外加超声处理20 min，维持溶液温度为室温，再将超声后的溶液在60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥后，得到软质超细碳粉和表面残留硬质超细碳粉的镍粉，进一步通过超细粉分离超声波旋振筛进行筛分，筛网最小目数500目，保留筛下物即二级软质超细碳粉。步骤3，将筛上物即表面残留硬质超细碳粉的镍粉经150 $^{\circ}\text{C}$ 真空保温30min后，直接置于液氮中保温10min，再与酒精混合，外加超声处理20 min，再

将超声后的溶液在60°C真空干燥后，得到硬质超细碳粉和内部残留硬质超细碳粉的镍粉，进一步通过超细粉分离超声波旋振筛进行筛分处理，筛网最小目数500目，筛下物为硬质超细碳粉，筛上物为镶嵌于镍粉内部的超细碳粉。

[0088] 本实施例3所得超细碳粉（一级、二级软质超细碳粉和硬质超细碳粉的统称）的结构与碳纤维类似，粒径为1~3 μm 。

[0089] 应用实施例3

[0090] 将实施例3所得镶嵌于镍粉内部的超细碳粉应用于制备超细碳颗粒增强镍基复合材料，其中镶嵌于镍粉内部的超细碳粉在应用时与镍粉作为整体，镍粉最终形成镍基体，而超细碳粉形成增强体。以下质量比中，镶嵌于镍粉内部的超细碳粉的质量是指超细碳粉与镍粉的总质量。

[0091] 将实施例3所得的镶嵌于镍粉内部的超细碳粉，其中镍粉的粒径为180 μm ，按质量百分比：镶嵌于镍粉内部的超细碳粉96.0%，氧化铝4%，配取粉末，在V型混料机混合，得到混合粉。其中所配取的氧化铝的粒径为120 μm 。将所得混合粉料在室温下进行冷压，压制压力为450 MPa，保压时间为20 s，制备的镍基复合材料压坯在氢气气氛保护下加压烧结，在1000 °C烧结2 h，炉子的升温速率与降温速率均为10~15°C/min，压力0.5MPa，得到超细碳颗粒增强镍基复合材料。镍基复合材料的致密度为98.2%，抗拉强度为1450MPa。

[0092] 对比例 1

[0093] 本对比例1其他条件与实施例1相同，仅是直接以市售短碳纤维为对象，不经过任何预处理，加入到球磨设备中进行高能球磨，转速为250r/min，球磨时间为6 h，球磨的球为不锈钢球，球径为3mm~10mm按一定配比加入（球磨球直径3mm、4mm、5mm、6mm、7mm、8mm、9mm的质量比为4:8:11:20:12:8:6:1），脱胶短纤维与软性金属粉末的质量之和与球磨球的质量比比为1:6。短碳纤维并未破碎，粘在球磨罐壁处，处理后纤维的形貌见图2所示。

[0094] 对比例2

[0095] 本对比例2其他条件与实施例1相同，仅是脱胶温度为1000°C。以市售短碳纤维为对象，1000°C脱胶处理，加入到球磨设备中进行高能球磨，转速为250r/min，球磨时间为6 h，球磨的球为不锈钢球，球径为3mm~10mm按一定配比加入（球

磨球直径3mm、4mm、5mm、6mm、7mm、8mm、9mm的质量比为4:8:11:20:12:8:6:1)，脱胶短纤维与软性金属粉末的质量之和与球磨球的质量比比为1:6。短碳纤维并未明显破碎，处理后纤维的形貌见图3所示。

[0096] 对比例3

[0097] 本对比例3其他条件与实施例1相同，仅是球磨转速为600r/min。以市售短碳纤维为对象，700℃脱胶处理，加入到球磨设备中进行高能球磨，转速为600r/min，球磨时间为6h，球磨的球为不锈钢球，球径为3mm~10mm按一定配比加入（球磨球直径3mm、4mm、5mm、6mm、7mm、8mm、9mm的质量比为4:8:11:20:12:8:6:1），脱胶短纤维与软性金属粉末的质量之和与球磨球的质量比为1:6。短碳纤维并未明显破碎，大多数沉积球磨罐顶部盖子处，处理后纤维的形貌见图4所示。

[0098] 对比例4

[0099] 本对比例4其他条件与实施例1相同，仅是在球磨过程中不加入电解铜粉，仅单独以市售短碳纤维为对象，在真空条件下，700℃保温60 min，进行脱胶处理；之后将其加入到球磨设备中进行高能球磨，转速为250r/min，球磨时间为6 h，球磨球为不锈钢球，脱胶短纤维与软性金属粉末的质量之和与球磨球的质量比比为1:6。碳纤维团聚成坨，未破碎。

[0100] 从上述对比例及形貌图2-4可知；短碳纤维不经过特殊碳化处理，或是碳化处理温度过高，球磨过程中不加入软性金属或是高能球磨转速过快或过慢，或是不经过后续退火处理，都无法实现近似碳纤维结构的超细碳粉。

[0101] 对比例5

[0102] 其他条件与实施例1相同，仅市售短碳纤维的直径为7 μ m、长度10mm。在真空条件下，700℃保温60 min，进行脱胶处理；然后与电解铜粉一起加入至球磨设备中进行高能球磨，所加入电解铜粉的粒径为150 μ m；电解铜粉与脱胶短碳纤维的体积比为2: 3，球磨转速为250r/min，球磨时间为6 h，球磨球为不锈钢球，球径为3mm~10mm（球磨球直径3mm、4mm、5mm、6mm、7mm、8mm、9mm的质量比为4:8:11:20:12:8:6:1），脱胶短纤维与电解铜粉的质量之和与球磨球的质量比为1:6。由于短碳纤维过长，导致6h球磨后，碳纤维过长，团聚成球，未

破碎。

[0103] 对比例6

[0104] 其他条件与实施例1相同，仅市售短碳纤维的直径为7 μm 、长度1 mm。在真空条件下，700 $^{\circ}\text{C}$ 保温60 min，进行脱胶处理；然后与电解铜粉一起加入至球磨设备中进行高能球磨，所加入电解铜粉的粒径为150 μm ；电解铜粉与脱胶短碳纤维的体积比为25: 1，球磨转速为250r/min，球磨时间为6 h，球磨球为不锈钢球，球径为3mm~10mm（球磨球直径3mm、4mm、5mm、6mm、7mm、8mm、9mm的质量比为4:8:11:20:12:8:6:1），脱胶短纤维与电解铜粉的质量之和与球磨球的质量比为1:6。由于电解铜粉的加入量过高，虽然纤维发生破碎，但破碎后分离得到的超细碳粉极其有限。球磨完后，将球磨罐中的粉末收集后，挑出球磨球，进行分离。分离步骤与实施例1相同。分离后，发现本实施例由于软性金属加入量过大，最终所得一级软质超细碳粉、二级软质超细碳粉、硬质超细碳粉的量明显少于实施例中所得的质量，其中大部份的碳粉均嵌入软性金属中。

[0105] 将对比例6所得的镶嵌于电解铜粉内部的超细碳粉，铜粉的粒径为180 μm ，按质量百分比镶嵌于电解铜粉内部的超细碳粉99.0%，碳化硅1%配取粉末，在V型混料机混合，得到混合粉料。其中所配取的碳化硅的粒径为200 μm 。将所得混合粉料在室温下进行冷压，压制压力为450 MPa，保压时间为20 s，制备的铜基复合材料压坯在氢气气氛保护下加压烧结，在950 $^{\circ}\text{C}$ 烧结2 h，炉子的升温速率与降温速率均为12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，压力0.35 MPa，得到铜基复合材料。铜基复合材料的致密度为98%，抗弯强度为480MPa。

[0106] 对比例7

[0107] 其他条件与实施例1相同，仅市售短碳纤维的直径为7 μm 、长度1 mm。在真空条件下，700 $^{\circ}\text{C}$ 保温60 min，进行脱胶处理；然后与电解铜粉一起加入至球磨设备中进行高能球磨，所加入电解铜粉的粒径为150 μm ；电解铜粉与脱胶短碳纤维的体积比为1: 1，球磨转速为250r/min，球磨时间为6 h，球磨球为不锈钢球，球径为3mm~10mm（球磨球直径3mm、4mm、5mm、6mm、7mm、8mm、9mm的质量比为4:8:11:20:12:8:6:1），脱胶短纤维与电解铜粉的质量之和与球磨球的质量比为1:6。

- [0108] 球磨完后，将球磨罐中的粉末收集后，挑出球磨球，进行分离。分离步骤与实施例1相同。
- [0109] 由于本对比例7所加入的软性金属加入量过少，导致最终所得的一级软质超细碳粉、二级软质超细碳粉、硬质超细碳粉的粒径分布宽化，且还有部分纤维未被破碎完全。
- [0110] 将对比例7所得的镶嵌于电解铜粉内部的超细碳粉，铜粉的粒径为180 μm ，按质量百分比镶嵌于电解铜粉内部的超细碳粉99.0%，碳化硅1%配取粉末，在V型混料机混合，得到混合粉。其中所配取的碳化硅的粒径为200 μm 。将所得混合粉料在室温下进行冷压，压制压力为450 MPa，保压时间为20 s，制备的铜基复合材料压坯在氢气气氛保护下加压烧结，在950 $^{\circ}\text{C}$ 烧结2 h，炉子的升温速率与降温速率均为12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，压力0.65 MPa，得到铜基复合材料。铜基复合材料的致密度为95%，抗弯强度为450MPa。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种超细碳粉，其特征在于：所述超细碳粉为在金属粉末辅助下由脱胶碳纤维经机械力破碎获得的软质超细碳粉、硬质超细碳粉、镶嵌于金属粉末内部的超细碳粉；所述金属粉末非硬质合金粉末。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的一种超细碳粉，其特征在于：所述硬质超细碳粉的截面成多边形；所述多边形的边数大于等于4，所述硬质超细碳粉的粒径为1~3 μm 。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述的一种超细碳粉，其特征在于：所述金属粉末为软性金属粉末，所述软性金属选自银、铝、铜、钛、铁、锰、钴、镍、铬中的至少一种。
- [权利要求 4] 制备如权利要求1~3任一项所述的一种超细碳粉的方法，其特征在于，包括下述步骤：
将脱胶短碳纤维、软性金属粉末进行球磨获得混合粉、混合粉分离即得软质超细碳粉、硬质超细碳粉、镶嵌于金属粉末内部的超细碳粉；
所述球磨的转速为220~350r/min；球磨的时间 $\geq 6\text{h}$ ；
所述脱胶短纤维与软性金属粉末的质量之和与球磨球的质量比为1:5~8；
所述软性金属粉末与脱胶短碳纤维的体积比为2~19:1~3。
- [权利要求 5] 根据权利要求4所述的一种超细碳粉的制备方法，其特征在于，
所述脱胶短碳纤维的直径为6~8 μm 、长度1~4mm；
所述软性金属的粒径为30~250 μm 。
- [权利要求 6] 根据权利要求4所述的一种超细碳粉的制备方法，其特征在于，
所述球磨的转速为250~300r/min；所述球磨的时间为6~14h；
所述球磨球选自不锈钢球、硬质合金球和钨合金球中的至少一种；
所述球磨球的直径为3mm~10mm。
- [权利要求 7] 根据权利要求4所述的一种超细碳粉的制备方法，其特征在于，
所述分离的过程包括如下步骤：
1) 将混合粉过400~600目筛，获得筛上物A及筛下物B，所得筛下物

B为一级软质超细碳粉；所述一级软质超细碳粉的粒径为 $1\sim 3\mu\text{m}$ ；

2) 将步骤1所得筛上物A加入酒精中获得混合液，超声处理10 min~30

min，将混合液真空干燥，获得干燥粉体M，将干燥粉体M过400~600目筛，获得筛上物C及筛下物D，所述筛下物D为二级软质超细碳粉；所述二级软质超细碳粉的粒径为 $1\sim 3\mu\text{m}$ ；

3) 将步骤2所得筛上物C在真空条件下于 $150\sim 300^{\circ}\text{C}$ 热处理30~60min后，再置于液氮中保温处理5~10min，将处理后的筛上物C加入酒精中获得浆液，超声处理10~30min，将浆液真空干燥后，获得干燥粉体N，将干燥粉体N过400~600目筛，获得筛上物E及筛下物F，所得筛下物F为硬质超细碳粉，筛上物E为镶嵌于金属粉末内部的超细碳粉，所述镶嵌于金属粉末内部的超细碳粉的粒径为 $1\sim 3\mu\text{m}$ 。

[权利要求 8] 根据权利要求4所述的一种超细碳粉的制备方法，其特征在于，所述脱胶短碳纤维的制备方法为：将短碳纤维束在真空或保护气氛下，于 $650\sim 800^{\circ}\text{C}$ 保温20~90min即获得脱胶短碳纤维。

[权利要求 9] 根据权利要求4~8任一项所述的一种超细碳粉的制备方法，其特征在于，将软质超细碳粉退火处理，获得超细石墨粉；所述退火的温度为 $650\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ，退火的时间为5~30 min。

[权利要求 10] 根据权利要求1~3任意一项所述超细碳粉的应用，其特征在于：将所述镶嵌于金属粉末内部的超细碳粉应用于制备碳颗粒增强金属基复合材料。

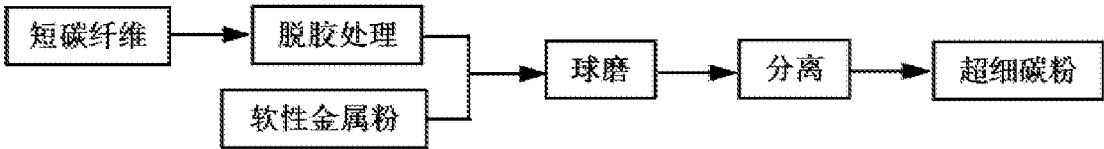


图 1

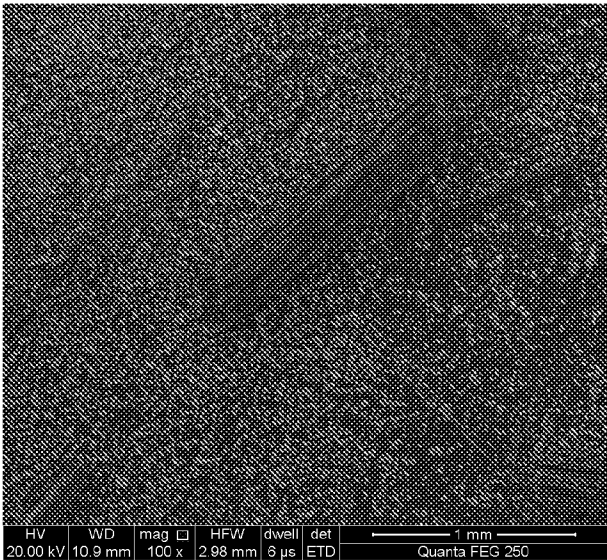


图 2

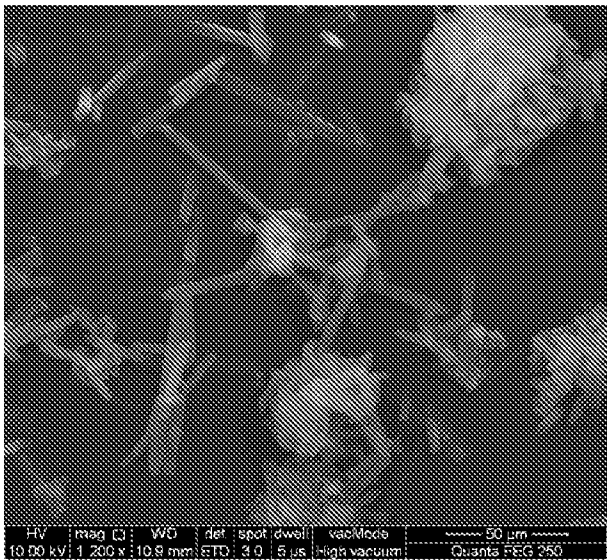


图 3

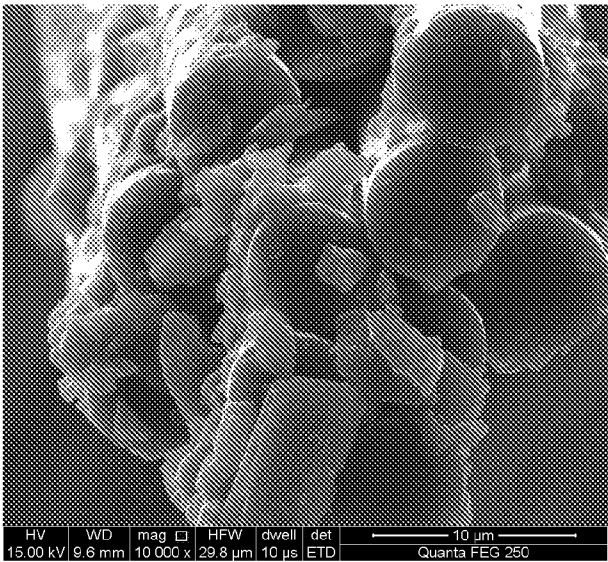


图 4

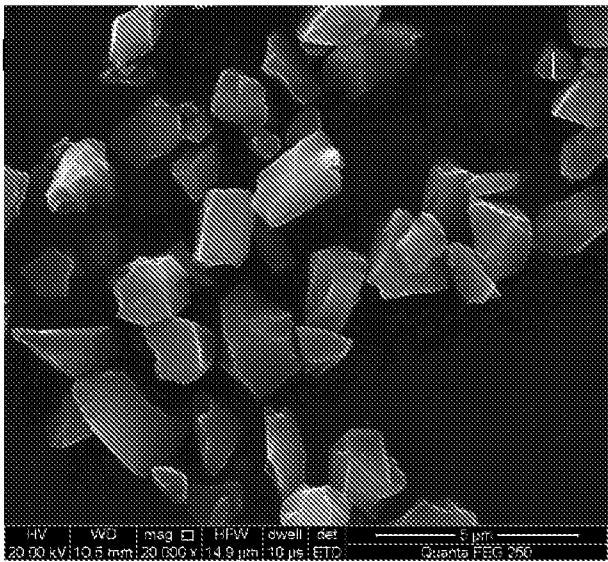


图 5

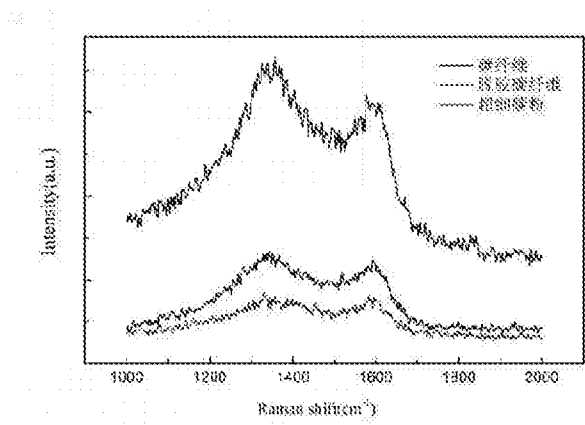


图 6

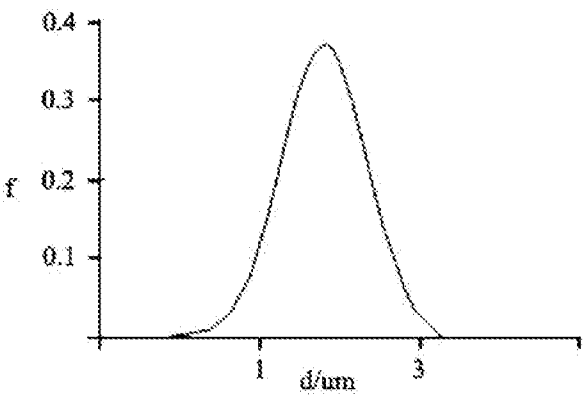


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/081421

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 47/14(2006.01)i; C22C 101/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C; B02C; C01B31

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNKI, VEN, DWPI: 中南大学, 脱胶, 石墨粉, 碳纤维粉, 超细碳粉, 球磨, 金属, carton fiber, carbon powder, metal, graphite, pebble mill, ball mill

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 108018506 A (HUNAN KAIBO NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 11 May 2018 (2018-05-11) description, paragraphs 0076-0114, and figure 1	1-6, 10
Y	JP 10273882 A (TORAY INDUSTRIES) 13 October 1998 (1998-10-13) description, paragraphs 0005-0021	1-6, 10
A	CN 103333473 A (QIU, Xianteng) 02 October 2013 (2013-10-02) entire document	1-10
A	CN 106086718 A (NINGBO HONGXIE CLUTCH CO., LTD.) 09 November 2016 (2016-11-09) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 September 2019

Date of mailing of the international search report

15 October 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/081421

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108018506	A	11 May 2018	CN	108018506	B	09 April 2019
JP	10273882	A	13 October 1998	JP	H10273882	A	13 October 1998
CN	103333473	A	02 October 2013	None			
CN	106086718	A	09 November 2016	CN	106086718	B	24 July 2018

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/081421

A. 主题的分类 C22C 47/14(2006.01)i; C22C 101/10(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																	
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C22C; B02C; C01B31 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CNKI, VEN, DWPI:中南大学, 脱胶, 石墨粉, 碳纤维粉, 超细碳粉, 球磨, 金属, carton fiber, carbon powder, metal, graphite, pebble mill, ball mill																	
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 108018506 A (湖南锆博新材料科技有限公司) 2018年 5月 11日 (2018 - 05 - 11) 说明书第0076-0114段、附图1</td> <td>1-6, 10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 10273882 A (TORAY INDUSTRIES) 1998年 10月 13日 (1998 - 10 - 13) 说明书第0005-0021段</td> <td>1-6, 10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103333473 A (邱献腾) 2013年 10月 2日 (2013 - 10 - 02) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106086718 A (宁波宏协离合器有限公司) 2016年 11月 9日 (2016 - 11 - 09) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 108018506 A (湖南锆博新材料科技有限公司) 2018年 5月 11日 (2018 - 05 - 11) 说明书第0076-0114段、附图1	1-6, 10	Y	JP 10273882 A (TORAY INDUSTRIES) 1998年 10月 13日 (1998 - 10 - 13) 说明书第0005-0021段	1-6, 10	A	CN 103333473 A (邱献腾) 2013年 10月 2日 (2013 - 10 - 02) 全文	1-10	A	CN 106086718 A (宁波宏协离合器有限公司) 2016年 11月 9日 (2016 - 11 - 09) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
Y	CN 108018506 A (湖南锆博新材料科技有限公司) 2018年 5月 11日 (2018 - 05 - 11) 说明书第0076-0114段、附图1	1-6, 10															
Y	JP 10273882 A (TORAY INDUSTRIES) 1998年 10月 13日 (1998 - 10 - 13) 说明书第0005-0021段	1-6, 10															
A	CN 103333473 A (邱献腾) 2013年 10月 2日 (2013 - 10 - 02) 全文	1-10															
A	CN 106086718 A (宁波宏协离合器有限公司) 2016年 11月 9日 (2016 - 11 - 09) 全文	1-10															
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																	
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																	
国际检索实际完成的日期 2019年 9月 17日		国际检索报告邮寄日期 2019年 10月 15日															
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 孙迎椿 电话号码 86-(010)-62085459															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/081421

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	108018506	A	2018年 5月 11日	CN 108018506 B	2019年 4月 9日
JP	10273882	A	1998年 10月 13日	JP H10273882 A	1998年 10月 13日
CN	103333473	A	2013年 10月 2日	无	
CN	106086718	A	2016年 11月 9日	CN 106086718 B	2018年 7月 24日