

(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
2023 年 11 月 30 日 (30.11.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/226166 A1

(51) 国际专利分类号:

B22F 1/12 (2022.01) *B22F 3/14* (2006.01)
C22C 1/05 (2006.01) *B22F 3/15* (2006.01)
C22C 1/10 (2006.01) *C22C 21/00* (2006.01)
B22F 9/04 (2006.01) *C22C 32/00* (2006.01)
B22F 1/142 (2022.01) *C22C 29/12* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/104280

(22) 国际申请日: 2022 年 7 月 7 日 (07.07.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202210560425.2 2022 年 5 月 23 日 (23.05.2022) CN

(71) 申请人: 上海交通大学 (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国上海市闵行区东川路 800 号, Shanghai 200240 (CN)。

(72) 发明人: 郭强 (GUO, Qiang); 中国上海市闵行区东川路 800 号, Shanghai 200240 (CN)。 郑王树

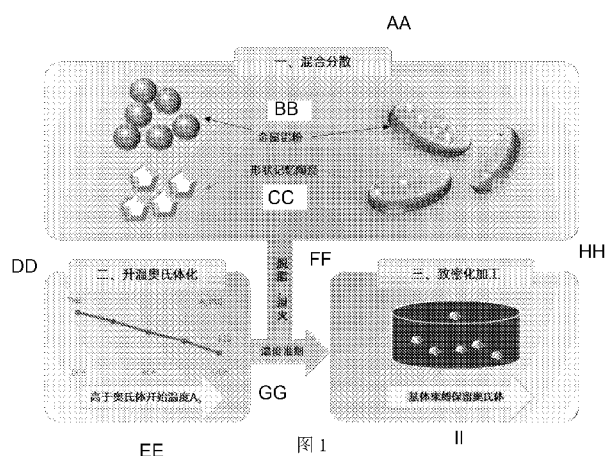
(ZHENG, Wangshu); 中国上海市闵行区东川路 800 号, Shanghai 200240 (CN)。 时岩 (SHI, Yan); 中国上海市闵行区东川路 800 号, Shanghai 200240 (CN)。 韩一帆 (HAN, Yifan); 中国上海市闵行区东川路 800 号, Shanghai 200240 (CN)。 倪梓鸿 (NI, Zihong); 中国上海市闵行区东川路 800 号, Shanghai 200240 (CN)。 贾双悦 (JIA, Shuangyue); 中国上海市闵行区东川路 800 号, Shanghai 200240 (CN)。 张荻 (ZHANG, Di); 中国上海市闵行区东川路 800 号, Shanghai 200240 (CN)。

(74) 代理人: 上海恒慧知识产权代理事务所 (特殊普通合伙) (SHANGHAI HENGHUI INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY); 中国上海市徐汇区桂平路 555 号 45 幢 6 层 603 室, Shanghai 200233 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR ALUMINUM-BASED COMPOSITE MATERIAL REINFORCED WITH SHAPE MEMORY CERAMIC AND HAVING ADJUSTABLE AUSTENITE CONTENT

(54) 发明名称: 一种形状记忆陶瓷增强铝基复合材料及可调控奥氏体含量的制备方法



AA Mixed dispersion
BB Metal aluminum powder
CC Shape memory ceramic
DD Heating austenitizing
EE Higher than the starting temperature As of austenite
FF Degreasing and annealing
GG Temperature criterion
HH Densification processing
II Bonding matrix to retain austenite

(57) Abstract: A preparation method for an aluminum-based composite material reinforced with a shape memory ceramic and having an adjustable austenite content. Raw materials of the composite material comprise a shape memory ceramic and an aluminum powder. In the raw materials of the composite material, the mass content of the shape memory ceramic is 1-90%, and the balance is aluminum powder. The shape memory ceramic used is single crystal particles based on cerium-containing zirconium dioxide, which comprise the following components: 3-12 mol% of CeO₂ and the balance of ZrO₂. According to the preparation method, the steps of heating austenitizing and densification processing are used during the preparation process, so as to achieve the preparation with the austenite content being adjustable.

(57) 摘要: 一种形状记忆陶瓷增强铝基复合材料及可调控奥氏体含量的制备方法, 复合材料的原料包括形状记忆陶瓷和铝粉; 复合材料的原料中, 形状记忆陶瓷的质量含量为 1 ~ 90%, 余量为铝粉; 采用的形状记忆陶瓷是以含铈的二氧化锆为基的单晶颗粒; 其成分包括: 3 ~ 12mol% CeO₂ 和余量的 ZrO₂。制备方法通过在制备过程中采用升温奥氏体化和致密化加工的步骤, 实现了奥氏体含量的可调控制备。

IR, IS, IT, JM, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, SC, 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, 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))。

一种形状记忆陶瓷增强铝基复合材料及可调控奥氏体含量的制备方法

技术领域

本发明涉及金属基复合材料技术领域，具体地，涉及一种形状记忆陶瓷增强铝基复合材料及可调控奥氏体含量的制备方法。

背景技术

在温度场或力场作用下，氧化锆（ ZrO_2 ）基形状记忆陶瓷能够发生马氏体 $\leftrightarrow$ 奥氏体的可逆相变，进而引起显著的形状记忆效应或超弹性效应，具备能量耗散、相变增韧等潜在工程应用，逐渐成为21世纪新一代智能材料的热门研究对象。

自1980年代以来，研究者通过改变元素掺杂（如铈、钇、镁等）等方法，来调控形状记忆陶瓷的相变温度和应力阈值，赋予了这类材料连续可调的相变特性。例如，Swan等人（*Nature*, 1986, 322(6076):234-236）首次发现并报道9.4mol% MgO 稳定的四方氧化锆多晶陶瓷能够在800℃下恢复0.5%的应变。Lai等人（*Science*, 2013, 341(6153):1505-8）发现8% CeO_2 -0.5% Y_2O_3 - ZrO_2 微柱能够在7%应变下实现50次循环。一方面，传统的形状记忆陶瓷无法克服“尺寸-脆性”的本征矛盾，极大地限制了其发展和应用前景；另一方面，掺杂量过低导致形状记忆陶瓷动作温度窗口较高，过高容易导致能耗密度降低。如何在更小的掺杂量、更低的工作温度实现形状记忆陶瓷的奥氏体含量的可控制备成为了一大难点。

21世纪以来，颗粒增强铝基复合材料在航空航天、国防军工等高科技领域的应用与快速发展，为形状记忆陶瓷的大尺寸可逆相变研究提供了新思路和新方法。目前，尚未见有与形状记忆陶瓷增强金属基复合材料相关的文献报道。且从已有的相似文献报道中， ZrO_2 /金属的制备法主要采用以下两种：一是液态法，如3D打印、搅拌铸造、无压（压力）浸渗法，该法制备过程简单，缺点是制备温度过高，可能存在严重的界面反应（ $3\text{Al}+[\text{Zr}]\text{---}\text{Al}_3\text{Zr}$ ）；二是固态法，如外场辅助的烧结（闪烧、放电等离子烧结、超快烧结法），缺点是致密化程度较差、难以对复合构型进行设计等原因。例如，Abdizadeh等人（*Ceramics International*, 2013, 39(2):2045-2050）通过搅拌铸造制备15vol% 3YSZ颗粒增强A356铝复合材料，实现了232 MPa的抗拉强度，但该文并没有进一步研究其相变

效应；Zhang等人（Materials Science and Engineering: A, 2022, 838:142792）通过选区激光熔融技术制备纳米 ZrO_2 颗粒增强 AlSi10Mg 复合材料，抗拉强度达到478.6 MPa，延伸率达到10.6%，但制备态的陶瓷为单斜相，且存在严重的界面反应。

发明内容

针对形状记忆陶瓷大尺寸下可逆相变的应用瓶颈，与形状记忆陶瓷增强铝基复合材料制备过程中界面反应严重与难以奥氏体化的问题，本发明的目的在于提供一种形状记忆陶瓷增强铝基复合材料及可调控奥氏体含量的制备方法。本发明的制备方法在保证形状记忆陶瓷完整结构及性能的前提下，形状记忆陶瓷能够均匀分散在复合材料中，实现了常温下复合材料中形状记忆陶瓷的奥氏体相含量的可控制备。

为了实现上述发明目的，本发明提供以下技术方案：

本发明提供了一种形状记忆陶瓷增强铝基复合材料，所述复合材料的原料包括形状记忆陶瓷和铝粉；所述复合材料的原料中，形状记忆陶瓷的质量含量为1~90%，余量为铝粉；

所述复合材料的原料中，采用的形状记忆陶瓷是以含铈的二氧化锆为基的单晶颗粒；其成分包括：3~12 mol% CeO_2 和余量的 ZrO_2 。在本发明前期的实验中发现，所采用的形状记忆陶瓷中 CeO_2 的含量低于3mol%时，无法获得高致密性和高奥氏体含量兼顾的复合材料。

优选地，所述复合材料的原料中，采用的形状记忆陶瓷的粒径 D_{50} 为0.2~2 μm ，常温下的奥氏体相占比为0~12.3wt%。

优选地，所述复合材料的原料中，采用的形状记忆陶瓷的成分包括：6~12 mol% CeO_2 和余量的 ZrO_2 。优选地，所述铝粉为纯铝粉或铝合金粉，铝粉的粒径 D_{50} 为10~100 μm 。

优选地，所述复合材料中的形状记忆陶瓷常温下奥氏体相占比为3.8~100wt%。

优选地，所述复合材料中的形状记忆陶瓷常温下奥氏体相占比为60~100wt%。

本发明还提供了一种形状记忆陶瓷增强铝基复合材料的制备方法，包括以下步骤：

A1、将复合材料的原料形状记忆陶瓷和铝粉进行混合分散，得到形状记忆陶瓷/铝复合粉末；

A2、将形状记忆陶瓷/铝复合粉末进行升温后保温，实现奥氏体化；

A3、将奥氏体化的形状记忆陶瓷/铝复合粉末进行致密化加工，即得到形状记忆陶瓷增强铝基复合材料。

优选地，步骤A1中，所述混合分散的步骤为采用球磨机进行匀速球磨或变速球磨，

所述球磨的转速为 200~500 转/分钟，球磨的时间不少于 3 小时。

优选地，步骤 A2 中，所述保温的温度范围为 300~600℃，保温时间为 1~2 小时。

优选地，所述形状记忆陶瓷的 CeO_2 含量为大于等于 3 mol% 且小于等于 6mol% 时，采用保温的温度范围为 500~600℃；所述形状记忆陶瓷的 CeO_2 含量为大于 6mol% 且小于等于 9mol% 时，温度范围为 400~500℃；所述形状记忆陶瓷的 CeO_2 含量为大于 9 mol% 且小于等于 12mol% 时，温度范围为 300~400℃。

在发明人前期的实验中发现，若采用的保温温度过高，铈含量越高，越容易发生界面反应影响形状记忆陶瓷性能；保温温度过低，则形状记忆陶瓷无法奥氏体化。本发明进一步通过优化不同 CeO_2 含量的形状记忆陶瓷采用的各保温温度范围，由此制备得到了兼顾高致密度和高奥氏体含量的形状记忆陶瓷增强铝基复合材料。

优选地，步骤 A2 中，所述保温的温度高于所述形状记忆陶瓷的奥氏体开始温度。

优选地，步骤 A3 中，所述致密化加工采用烧结工艺，烧结工艺中采用的压力范围为 300~1000MPa。若采用的压力过大，会导致模具容易失效；而压力过小，则会导致基体束缚难以保留奥氏体相。

本发明通过保温和致密化加工处理，可使复合后形状记忆陶瓷的奥氏体含量显著提高，采用 CeO_2 含量为 6-12 mol% 的形状记忆陶瓷原料经过本发明制备方法后均可使复合后奥氏体含量达到 60wt% 以上；采用优化的保温温度后，均可使复合后奥氏体含量达到 100%。

优选地，所述烧结工艺选自气氛烧结、真空热压烧结、放电离子束烧结、热等静压烧结中的任一种。

优选地，所述真空热压烧结采用的烧结温度与保温温度一致，烧结时间为 1~2 小时。

本发明采用上述制备方法，能够在微观结构上均匀分散增强体颗粒（形状记忆陶瓷），且可调控复合材料中形状记忆陶瓷常温下奥氏体相含量，相比于单体形状记忆陶瓷，奥氏体含量均有所提高。同时，通过合理选择保温温度，使形状记忆陶瓷进行一定程度的奥氏体化，能够避免形状记忆陶瓷与铝发生界面反应，保留形状记忆陶瓷结构-功能的完整性。烧结过程采用合适的压力，能够产生足够的基体束缚，使得形状记忆陶瓷在冷却后仍然保持奥氏体相，能够充分发挥形状记忆陶瓷在复合材料中的应力诱发相变效应，拓宽了形状记忆陶瓷在常温下超弹性效应的应用范围，节能省时，适于批量制备生产。

与现有技术相比，本发明具有如下的有益效果：

(1) 本发明制备的形状记忆陶瓷增强铝基复合材料中，形状记忆陶瓷分散均匀，致密度高，且结构完整性保持较好，无脆性相 Al_3Zr 生成。

(2) 本发明制备的复合材料能够调控奥氏体的相含量，有利于充分发挥形状记忆陶瓷的结构与相变效应。

(3) 本发明制备方法适用范围广，节能省时，工艺可靠高效，克服了形状记忆陶瓷本征脆性、相变温度高的问题，实现其大尺寸的制备与应用，利于规模化生产。

附图说明

通过阅读参照以下附图对非限制性实施例所作的详细描述，本发明的其它特征、目的和优点将会变得更加明显：

图 1 为本发明一较佳实施例制备形状记忆陶瓷增强铝基复合材料的流程示意图；

图 2 为本发明实施例中样品的 X 射线衍射图谱，其中：(a) 为原始形状记忆陶瓷单晶；(b) 为球磨后所得复合粉末颗粒；(c) 为最终的形状记忆陶瓷增强铝基复合材料；

图 3 为本发明实施例中样品的透射电子显微镜照片，其中：图 3 (a) 为形状记忆陶瓷增强的铝基复合材料的透射电子显微镜图，图 3 (b) 为局部放大图，图 3 (c) 为形状记忆陶瓷-铝界面，图 3 (d) 为图 3 (c) 中圆圈所示位置的选区电子衍射图，表明制备态的形状记忆陶瓷为奥氏体相。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明，但不以任何形式限制本发明。应当指出的是，对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。

以下实施例还提供了一种形状记忆陶瓷增强铝基复合材料的制备方法，包括以下步骤：

A1、将复合材料的原料形状记忆陶瓷和铝粉进行混合分散，得到形状记忆陶瓷/铝复合粉末；

A2、将形状记忆陶瓷/铝复合粉末进行升温后保温，实现奥氏体化；

A3、将奥氏体化的形状记忆陶瓷/铝复合粉末进行致密化加工，即得到形状记忆陶瓷增强铝基复合材料。优选地，步骤 A1 中，所述混合分散的步骤为采用球磨机进行匀速球磨或变速球磨，所述球磨的转速为 200~500 转/分钟，球磨的时间不少于 3 小时。

步骤 A1 中, 所述复合材料的原料中, 形状记忆陶瓷的质量含量为 1~90%, 余量为铝粉;

所述形状记忆陶瓷是以含铈的二氧化锆为基的单晶颗粒; 其成分包括: 3~12 mol% CeO_2 和余量的 ZrO_2 ; 形状记忆陶瓷的粒径 D50 为 0.2~2 μm , 常温下的奥氏体相占比为 0~12.3wt%。

所述铝粉为纯铝粉或铝合金粉, 铝粉的粒径 D50 为 10~100 μm 。

步骤 A2 中, 所述保温的温度范围为 300~600 $^{\circ}\text{C}$, 保温时间为 1~2 小时。

步骤 A3 中, 所述致密化加工采用烧结工艺, 烧结工艺中采用的压力范围为 300~1000MPa。

所述烧结工艺选自气氛烧结、真空热压烧结、放电离子束烧结、热等静压烧结中的任一种。

采用上述方法均能制备得到形状记忆陶瓷增强铝基复合材料, 且制得的复合材料中的形状记忆陶瓷含量为 1-90wt%, 常温下奥氏体相占比为 3.8~100wt%。

以下实施例中所用的金属粉末均为喷射成形, 形状记忆陶瓷的制备方法引用专利号: US 2019/0039959 A1 中记载的方法。所有实施例均按照图 1 所示的工艺进行, 所有实施例中材料的室温力学性能均参照《GB/T228.1-2010》进行测试。

实施例 1

本实施例提供了一种形状记忆陶瓷增强的铝基复合材料(含形状记忆陶瓷 30wt.%, 其中铈掺杂量为 12mol%)的制备方法, 如图 1 所示, 步骤如下:

取 10.5g、10 μm 纯铝粉(球形粉末)和 4.5g 形状记忆陶瓷(成分包括: 12 mol% CeO_2 和余量的 ZrO_2 , 粒径 D50 为 0.5 μm)置于行星式球磨机中, 加入 0.15g 硬脂酸作为球磨过程控制剂, 在氩气保护下, 以氧化锆球为球磨介质, 球料比为 10:1, 以 200 转/min 的转速球磨 12h 后, 再以 400 转/min 的转速球磨 1h, 获得形状记忆陶瓷/铝复合粉末。将所得的复合粉末在 400 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 1h, 进行脱脂、退火、奥氏体化, 随后在 400 $^{\circ}\text{C}$ 、1GPa 条件下经过 1h 真空热压烧结制成直径 18mm 的块体, 其组分及性能列于表 1 中。图 2 为 X 射线衍射图(其中: 图 2(a)为原料形状记忆陶瓷; 图 2 (b)为球磨后所得复合粉末颗粒; 图 2 (c)为最终形状记忆陶瓷增强铝基复合材料。图 3 (a)为形状记忆陶瓷增强的铝基复合材料的透射电子显微镜图, 图 3 (b)为局部放大图, 图 3 (c)为形状记忆陶瓷-铝界面, 图 3 (d)为(c)中圆圈所示位置的选区电子衍射图, 表明制备态的形状

记忆陶瓷为奥氏体相。

比较例 1

本比较例与实施例 1 的方法基本相同，不同之处仅在于：本比较例中不加入形状记忆陶瓷。最终得到的基体材料的组分及力学性能列于表 1 中。

实施例 2

本实施提供了一种形状记忆陶瓷增强的铝基复合材料（含形状记忆陶瓷 20wt.%，其中铈掺杂量为 12mol%）的制备方法，具体步骤与实施例 1 基本相同，不同之处仅在于：制备形状记忆陶瓷/铝复合粉末时，取 12g、10 μ m 纯铝粉（球形粉末）和 3g 形状记忆陶瓷置于行星式球磨机中。制得最终的块材的组分及性能如表 1 所示。

实施例 3

本实施提供了一种形状记忆陶瓷增强的铝基复合材料（含形状记忆陶瓷 10wt.%，其中铈掺杂量为 12mol%）的制备方法，具体步骤与实施例 1 基本相同，不同之处仅在于：制备形状记忆陶瓷/铝复合粉末时，取 13.5g、10 μ m 纯铝粉（球形粉末）和 1.5g 形状记忆陶瓷置于行星式球磨机中。制得最终的块材的组分及性能如表 1 所示。

实施例 4

本实施提供了一种形状记忆陶瓷增强的铝-锌-镁-铜基复合材料（含形状记忆陶瓷 30wt.%，其中铈掺杂量为 12mol%）的制备方法，具体步骤如下：

取 10.5g、10 μ m 的铝-锌-镁-铜合金粉末（牌号 7075 铝合金）和 4.5g 形状记忆陶瓷（成分包括：12 mol% CeO₂ 和余量的 ZrO₂，粒径 D50 为 0.5 μ m）置于行星式球磨机中，加入 0.15g 硬脂酸作为球磨过程控制剂，在氩气保护下，以氧化锆球为球磨介质，球料比为 10:1，以 200 转/min 的转速球磨 12h 后，再以 400 转/min 的转速球磨 4h，获得形状记忆陶瓷/铝复合粉末。将上述复合粉末在 400°C 下保温 1h，进行脱脂、退火、奥氏体化，随后在 400°C、1GPa 条件下经过 1h 真空热压烧结制成直径 18mm 的块体，其组分及性能列于表 1 中。

比较例 2

本比较例与实施例 4 的方法基本相同，不同之处仅在于：本比较例中不加入形状记

忆陶瓷。最终得到的铝-锌-镁-铜合金的组分及性能列于表 1 中。

实施例 5

本实施例提供了一种形状记忆陶瓷增强的铝基复合材料(含形状记忆陶瓷 30wt.%, 其中铈掺杂量为 12mol%)的制备方法, 具体步骤与实施例 1 基本相同, 不同之处仅在于: 制备形状记忆陶瓷/铝复合粉末时, 采用匀速球磨, 转速为 200 转/min、球磨时间为 12h。制得的最终的块材的组分及性能如表 1 所示。

实施例 6

本实施例提供了一种形状记忆陶瓷增强的铝基复合材料(含形状记忆陶瓷 30wt.%, 其中铈掺杂量为 12mol%)的制备方法, 具体步骤与实施例 1 基本相同, 不同之处仅在于: 制备形状记忆陶瓷/铝复合粉末时, 采用匀速球磨, 转速为 500 转/min、球磨时间为 3h。制得的最终的块材的组分及性能如表 1 所示。

实施例 7

本实施例提供了一种形状记忆陶瓷增强的铝基复合材料(含形状记忆陶瓷 1wt.%, 其中铈掺杂量为 12mol%)的制备方法, 具体步骤与实施例 1 基本相同, 不同之处仅在于: 制备形状记忆陶瓷/铝复合粉末时, 取 14.85g、10 μ m 纯铝粉(球形粉末)和 0.15g 形状记忆陶瓷置于行星式球磨机中。制得的最终的块材的组分及性能如表 1 所示。

实施例 8

本实施例提供了一种形状记忆陶瓷增强的铝-铜基复合材料(含形状记忆陶瓷 30wt.%, 其中铈掺杂量为 12mol%)的制备方法, 步骤如下:

取 10.5g、10 μ m 的铝-铜合金粉末(牌号 2024 铝合金)和 4.5g 形状记忆陶瓷(成分包括: 12 mol% CeO₂ 和余量的 ZrO₂, 粒径 D50 为 0.5 μ m,)置于行星式球磨机中, 加入 0.15g 硬脂酸作为球磨过程控制剂, 在氩气保护下, 以氧化锆球为球磨介质, 球料比为 10:1, 以 200 转/min 的转速球磨 12h 后, 再以 400 转/min 的转速球磨 2h, 获得复合粉末。将上述复合粉末在 400°C 下保温 1h, 进行脱脂、退火、奥氏体化, 随后在 400°C、1GPa 条件下经过 1h 真空热压烧结制成直径 18mm 的块体, 其组分及性能列于表 1 中。

比较例 3

本比较例与实施例 8 的方法基本相同，不同之处仅在于：本比较例中不加入形状记忆陶瓷。最终得到的铝-铜合金的组分及性能列于表 1 中。

实施例 9

本实施提供了一种形状记忆陶瓷增强的铝-铜基复合材料（含形状记忆陶瓷 60wt.%，其中铈掺杂量为 12mol%）的制备方法，具体步骤与实施例 8 基本相同，不同之处仅在于：制备形状记忆陶瓷/铝复合粉末时，取 6g、10 μ m 的铝-铜合金粉末和 9g 形状记忆陶瓷置于行星式球磨机中。制得的最终的块材的组分及性能如表 1 所示。

实施例 10

本实施提供了一种形状记忆陶瓷增强的铝-铜基复合材料（含形状记忆陶瓷 90wt.%，其中铈掺杂量为 12mol%）的制备方法，具体步骤与实施例 8 基本相同，不同之处仅在于：制备形状记忆陶瓷/铝复合粉末时，取 1.5g、10 μ m 的铝-铜合金粉末和 13.5g 形状记忆陶瓷置于行星式球磨机中。制得的最终的块材的组分及性能如表 1 所示。

实施例 11

本实施例提供了一种形状记忆陶瓷增强的铝基复合材料（含形状记忆陶瓷 30wt.%，其中铈掺杂量为 9mol%）的制备方法，具体步骤与实施例 1 基本相同，不同之处仅在于：取 10.5g、10 μ m 纯铝粉（球形粉末）和 4.5g 形状记忆陶瓷（成分包括：9 mol% CeO₂ 和余量的 ZrO₂，粒径 D50 为 0.5 μ m）置于行星式球磨机中。将所得的复合粉末在 500°C 下保温 1h，进行脱脂、退火、奥氏体化，随后在 500°C、300MPa 条件下经过 1h 真空热压烧结制成直径 18mm 的块体。制得的最终的块材的组分及性能如表 1 所示。

实施例 12

本实施例提供了一种形状记忆陶瓷增强的铝基复合材料（含形状记忆陶瓷 30wt.%，其中铈掺杂量为 6mol%）的制备方法，具体步骤与实施例 1 基本相同，不同之处仅在于：取 10.5g、10 μ m 纯铝粉（球形粉末）和 4.5g 形状记忆陶瓷（成分包括：6 mol% CeO₂ 和余量的 ZrO₂，粒径 D50 为 0.5 μ m）置于行星式球磨机中。将所得的复合粉末在 600°C 下保温 1h，进行脱脂、退火、奥氏体化，随后在 600°C、300MPa 条件下经过 1h 真空热压烧结制成直径 18mm 的块体。制得的最终的块材的组分及性能如表 1 所示。

实施例 13

本实施例提供了一种形状记忆陶瓷增强的铝基复合材料(含形状记忆陶瓷 30wt.%, 其中铈掺杂量为 6mol%)的制备方法,具体步骤与实施例 1 基本相同,不同之处仅在于:取 10.5g、10 μ m 纯铝粉(球形粉末)和 4.5g 形状记忆陶瓷(成分包括: 6 mol% CeO₂ 和余量的 ZrO₂, 粒径 D50 为 0.5 μ m)置于行星式球磨机中。将所得的复合粉末在 500°C 下保温 1h,进行脱脂、退火、奥氏体化,随后在 500°C、300MPa 条件下经过 1h 真空热压烧结制成直径 18mm 的块体。制得的最终的块材的组分及性能如表 1 所示。

实施例 14

本实施例提供了一种形状记忆陶瓷增强的铝基复合材料(含形状记忆陶瓷 30wt.%, 其中铈掺杂量为 12mol%)的制备方法,具体步骤与实施例 1 基本相同,不同之处仅在于:将所得的复合粉末在 300°C 下保温 1h,进行脱脂、退火、奥氏体化,随后在 300°C、1GPa 条件下经过 1h 真空热压烧结制成直径 18mm 的块体。制得的最终的块材的组分及性能如表 1 所示。

实施例 15

本实施例提供了一种形状记忆陶瓷增强的铝基复合材料(含形状记忆陶瓷 30wt.%, 其中铈掺杂量为 9mol%)的制备方法,具体步骤与实施例 1 基本相同,不同之处仅在于:取 10.5g、10 μ m 纯铝粉(球形粉末)和 4.5g 形状记忆陶瓷(成分包括: 9 mol% CeO₂ 和余量的 ZrO₂, 粒径 D50 为 0.5 μ m)置于行星式球磨机中。制得的最终的块材的组分及性能如表 1 所示。

实施例 16

本实施例提供了一种形状记忆陶瓷增强的铝基复合材料(含形状记忆陶瓷 30wt.%, 其中铈掺杂量为 6mol%)的制备方法,具体步骤与实施例 1 基本相同,不同之处仅在于:取 10.5g、10 μ m 纯铝粉(球形粉末)和 4.5g 形状记忆陶瓷(成分包括: 6 mol% CeO₂ 和余量的 ZrO₂, 粒径 D50 为 0.5 μ m)置于行星式球磨机中。制得的最终的块材的组分及性能如表 1 所示。

实施例 17

本实施例提供了一种形状记忆陶瓷增强的铝基复合材料(含形状记忆陶瓷 30wt.%,

其中铈掺杂量为 3mol%) 的制备方法, 具体步骤与实施例 1 基本相同, 不同之处仅在于: 取 10.5g、10 μ m 纯铝粉 (球形粉末) 和 4.5g 形状记忆陶瓷 (成分包括: 3 mol% CeO₂ 和余量的 ZrO₂, 粒径 D50 为 0.5 μ m) 置于行星式球磨机中。制得的最终的块材的组分及性能如表 1 所示。

实施例 18

本实施例提供了一种形状记忆陶瓷增强的铝基复合材料 (含形状记忆陶瓷 30wt.%, 其中铈掺杂量为 3mol%) 的制备方法, 具体步骤与实施例 17 基本相同, 不同之处仅在于: 所得复合粉末在 600°C 下保温 1h, 进行脱脂、退火、奥氏体化, 随后在 600°C、600MPa 条件下经过 1h 真空热压烧结制成直径 18mm 的块体。制得的最终的块材的组分及性能如表 1 所示。

实施例 19

本实施例提供了一种形状记忆陶瓷增强的铝基复合材料 (含形状记忆陶瓷 30wt.%, 其中铈掺杂量为 9mol%) 的制备方法, 具体步骤与实施例 11 基本相同, 不同之处仅在于: 所得复合粉末在 500°C 下保温 1h, 进行脱脂、退火、奥氏体化, 随后在 500°C、600MPa 条件下经过 1h 真空热压烧结制成直径 18mm 的块体。制得的最终的块材的组分及性能如表 1 所示。

实施例 20

本实施例提供了一种形状记忆陶瓷增强的铝基复合材料 (含形状记忆陶瓷 30wt.%, 其中铈掺杂量为 6mol%) 的制备方法, 具体步骤与实施例 12 基本相同, 不同之处仅在于: 所得复合粉末在 650°C 下保温 1h, 进行脱脂、退火、奥氏体化, 随后在 650°C、300MPa 条件下经过 1h 真空热压烧结制成直径 18mm 的块体。制得的最终的块材的组分及性能如表 1 所示。

实施例 21

本实施例提供了一种形状记忆陶瓷增强的铝基复合材料 (含形状记忆陶瓷 30wt.%, 其中铈掺杂量为 6mol%) 的制备方法, 具体步骤与实施例 12 基本相同, 不同之处仅在于: 所得复合粉末在 300°C 下保温 1h, 进行脱脂、退火、奥氏体化, 随后在 300°C、300MPa 条件下经过 1h 真空热压烧结制成直径 18mm 的块体。制得的最终的块材的组分及性能

如表 1 所示。

实施例 22

本实施例提供了一种形状记忆陶瓷增强的铝基复合材料（含形状记忆陶瓷 30wt.%，其中铈掺杂量为 6mol%）的制备方法，具体步骤与实施例 12 基本相同，不同之处仅在于：所得复合粉末在 600°C 下保温 1h，进行脱脂、退火、奥氏体化，随后在 600°C、100MPa 条件下经过 1h 真空热压烧结制成直径 18mm 的块体。制得的最终的块材的组分及性能如表 1 所示。

实施例 23

本实施例提供了一种形状记忆陶瓷增强的铝基复合材料（含形状记忆陶瓷 30wt.%，其中铈掺杂量为 12mol%）的制备方法，具体步骤与实施例 14 基本相同，不同之处仅在于：将所得的复合粉末在 250°C 下保温 1h，进行脱脂、退火、奥氏体化，随后在 250°C、1GPa 条件下经过 1h 真空热压烧结制成直径 18mm 的块体。制得的最终的块材的组分及性能如表 1 所示。

实施例 24

本实施例提供了一种形状记忆陶瓷增强的铝基复合材料（含形状记忆陶瓷 30wt.%，其中铈掺杂量为 12mol%）的制备方法，具体步骤与实施例 14 基本相同，不同之处仅在于：将所得的复合粉末在 550°C 下保温 1h，进行脱脂、退火、奥氏体化，随后在 550°C、1GPa 条件下经过 1h 真空热压烧结制成直径 18mm 的块体。制得的最终的块材的组分及性能如表 1 所示。

表 1 复合材料的组分、室温力学性能及奥氏体含量

编号	增强相含量 /wt%	铈掺杂量 /mol%	致密度 /%	HV	复合前奥氏 体含量/wt%	复合后奥氏 体含量/wt%
实施例 1	30	12	99.4	74.0	12.3	100
实施例 2	20	12	99.6	62.5	12.3	100
实施例 3	10	12	99.7	56.1	12.3	100
实施例 4	30	12	100	179	12.3	100
实施例 5	30	12	99.6	66.2	12.3	100
实施例 6	30	12	99.5	79.0	12.3	100
实施例 7	1	12	99.8	51.6	12.3	100

实施例 8	30	12	99.2	156	12.3	100
实施例 9	60	12	98.2	307	12.3	100
实施例 10	90	12	94.7	357	12.3	100
实施例 11	30	9	99.5	68.7	4.1	100
实施例 12	30	6	99.1	65.2	0	100
实施例 13	30	6	99.3	68.1	0	63.7
实施例 14	30	12	98.5	65.4	12.3	100
实施例 15	30	9	99.2	71.4	4.1	68.9
实施例 16	30	6	99.2	71.2	0	36.1
实施例 17	30	3	99.0	69.9	0	3.8
实施例 18	30	3	99.5	73.2	0	74.1
实施例 19	30	9	99.3	70.3	4.1	100
实施例 20	30	6	97.3	42.1	0	0
实施例 21	30	6	96.4	39.8	0	0
实施例 22	30	6	98.2	63.5	0	28.7
实施例 23	30	12	87.0	35.1	12.3	100
实施例 24	30	12	94.2	106	12.3	0
比较例 1	0	/	98.7	47.9	/	/
比较例 2	0	/	100	117	/	/
比较例 3	0	/	100	120	/	/

由表 1 的实施例 12 与 13、20、21 的结果对比可见，当形状记忆陶瓷中铈掺杂量为 6mol% 时，采用保温和热压烧结的温度为 600°C 时，可使复合后奥氏体含量最高，达到 100%；温度在 500°C 时，可使复合后奥氏体含量达到 63.7%；而温度在 650°C 或 300°C 时，分别由于界面反应严重与相变驱动力低，无法获得奥氏体。

实施例 12 与 22 的结果对比可见，实施例 21 中采用热压烧结的压力为 100MPa 时，其复合后奥氏体含量仅为 28.7%，相比实施例 12 的奥氏体含量显著下降。

实施例 11 与 15、19 的结果对比可见，当形状记忆陶瓷中铈掺杂量为 9mol% 时，采用保温和热压烧结的温度为 500°C 时，可使复合后奥氏体含量进一步提高，达到 100%。

表 1 中还提供了各实施例制备的复合材料的硬度结果，从应用角度可知，硬度越高，从结构角度越有利于承载，从功能角度越利于通过载荷传递，诱发奥氏体相变，发挥相变潜力。

以上列举的实施例所制备的形状记忆陶瓷增强铝基复合材料的界面结合性基本一致。本发明所述的一种形状记忆陶瓷增强铝基复合材料及可调控奥氏体含量的制备方法，在均匀分散形状记忆陶瓷的前提下，通过调控温度获得了常温下不同奥氏体含量的复合材料，相比于单体形状记忆陶瓷，奥氏体含量均有所提高，可最大限度保护形状记

忆陶瓷的结构-功能完整性，实现形状记忆陶瓷的大尺寸制备与应用，拓宽了形状记忆陶瓷在常温下相变的应用范围，节能省时，安全易行，具有规模化应用的潜力。

上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和使用发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改，并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此，本发明不限于上述实施例，本领域技术人员根据本发明的揭示，不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1、一种形状记忆陶瓷增强铝基复合材料，其特征在于，所述复合材料的原料包括形状记忆陶瓷和铝粉；所述复合材料的原料中，形状记忆陶瓷的质量含量为 1~90%，余量为铝粉；

所述复合材料的原料中，采用的形状记忆陶瓷是以含铈的二氧化锆为基的单晶颗粒；其成分包括：3~12 mol% CeO_2 和余量的 ZrO_2 。

2、根据权利要求 1 所述的形状记忆陶瓷增强铝基复合材料，其特征在于，所述复合材料的原料中，采用的形状记忆陶瓷的粒径 D50 为 0.2~2 μm ，常温下的奥氏体相占比为 0~12.3wt%。

3、根据权利要求 1 所述的形状记忆陶瓷增强铝基复合材料，其特征在于，所述铝粉为纯铝粉或铝合金粉，铝粉的粒径 D50 为 10~100 μm 。

4、根据权利要求 1 所述的形状记忆陶瓷增强铝基复合材料，其特征在于，所述复合材料中的形状记忆陶瓷常温下奥氏体相占比为 3.8~100wt%。

5、一种根据权利要求 1-4 任一项所述的形状记忆陶瓷增强铝基复合材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

A1、将复合材料的原料形状记忆陶瓷和铝粉进行混合分散，得到形状记忆陶瓷/铝复合粉末；

A2、将形状记忆陶瓷/铝复合粉末进行升温后保温，实现奥氏体化；

A3、将奥氏体化的形状记忆陶瓷/铝复合粉末进行致密化加工，即得到形状记忆陶瓷增强铝基复合材料。

6、根据权利要求 5 所述的形状记忆陶瓷增强铝基复合材料的制备方法，其特征在于，步骤 A1 中，所述混合分散的步骤为采用球磨机进行匀速球磨或变速球磨，所述球磨的转速为 200~500 转/分钟，球磨的时间不少于 3 小时。

7、根据权利要求 5 所述的形状记忆陶瓷增强铝基复合材料的制备方法，其特征在于，步骤 A2 中，所述保温的温度范围为 300~600℃，保温时间为 1~2 小时。

8、根据权利要求 7 所述的形状记忆陶瓷增强铝基复合材料的制备方法，其特征在于，所述形状记忆陶瓷的 CeO_2 含量为大于等于 3 mol%且小于等于 6mol%时，采用保温的温度范围为 500~600℃；所述形状记忆陶瓷的 CeO_2 含量为大于 6mol%且小于等于 9mol%时，温度范围为 400~500℃；所述形状记忆陶瓷的 CeO_2 含量为大于 9 mol%且小

于等于 12mol%时，温度范围为 300~400℃。

9、根据权利要求 5 所述的形状记忆陶瓷增强铝基复合材料的制备方法，其特征在于，步骤 A3 中，所述致密化加工采用烧结工艺，烧结工艺中采用的压力范围为 300~1000MPa。

10、根据权利要求 9 所述的形状记忆陶瓷增强铝基复合材料的制备方法，其特征在于，所述烧结工艺选自气氛烧结、真空热压烧结、放电离子束烧结、热等静压烧结中的任一种。

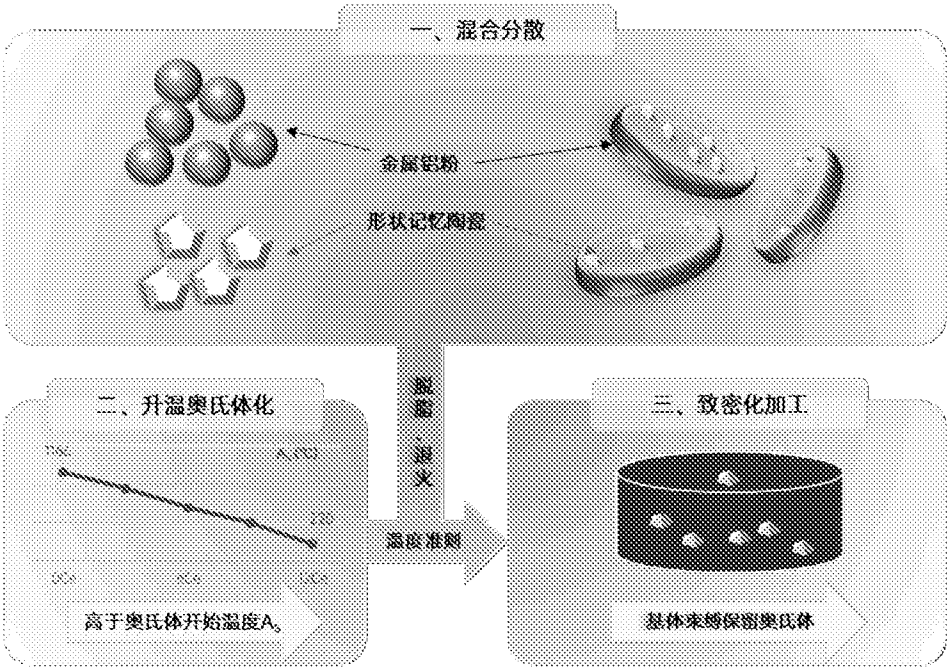


图 1

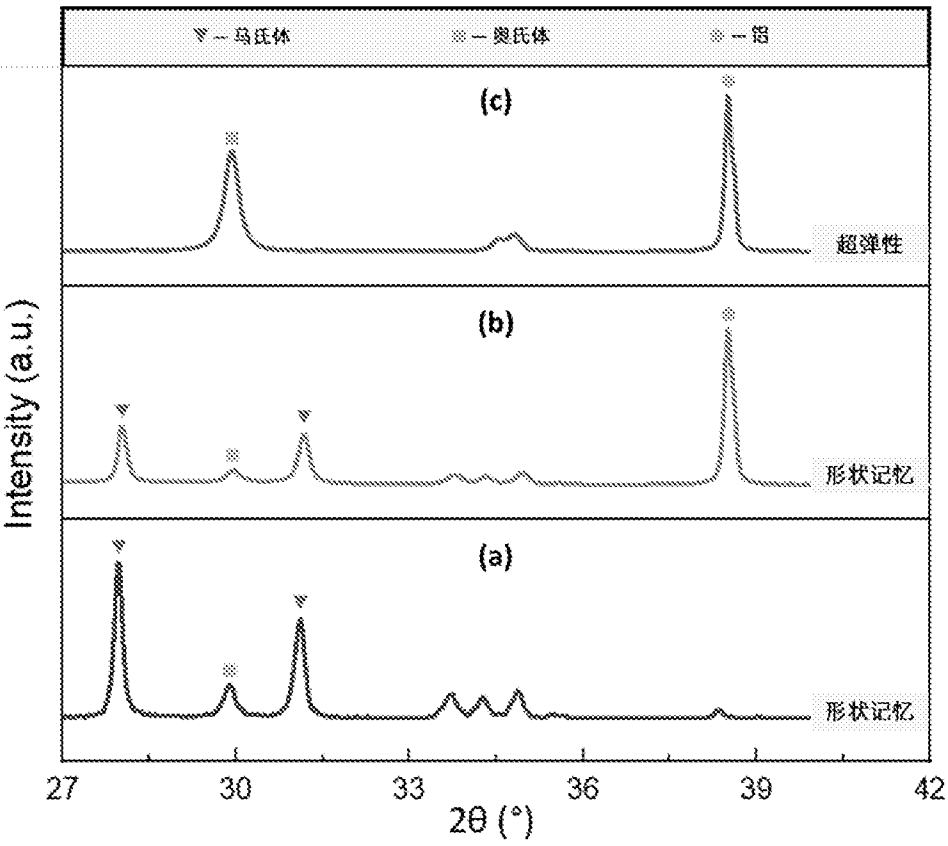


图 2

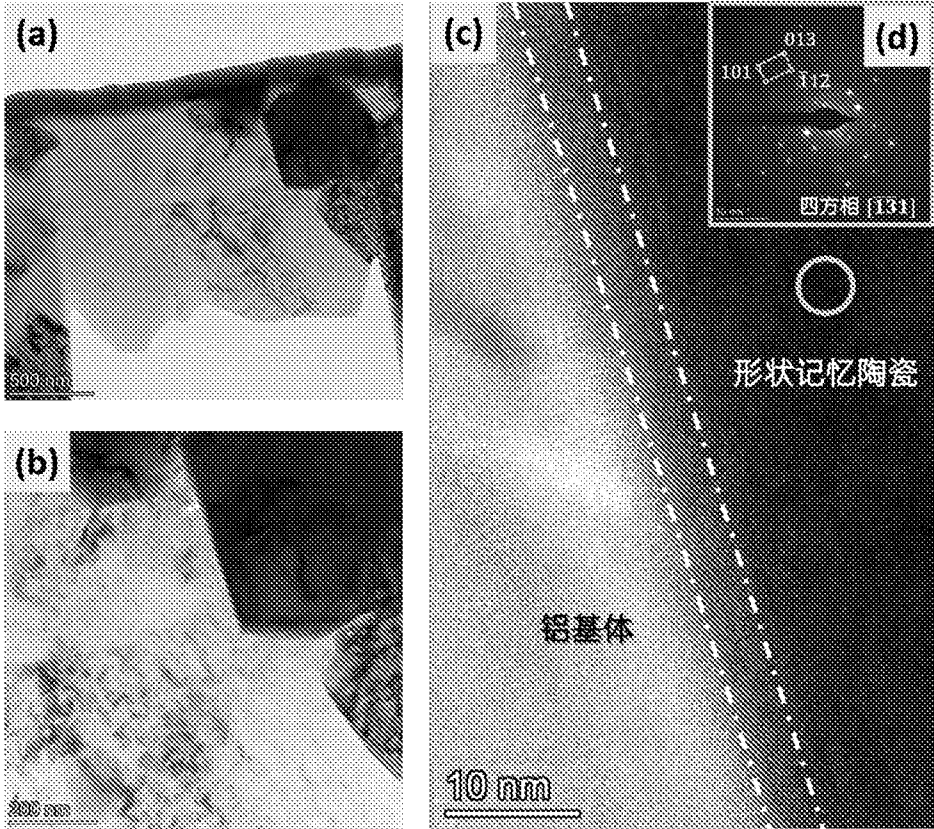


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/104280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F 1/12(2022.01)i; C22C 1/05(2006.01)i; C22C 1/10(2006.01)i; B22F 9/04(2006.01)i; B22F 1/142(2022.01)i; B22F 3/14(2006.01)i; B22F 3/15(2006.01)i; C22C 21/00(2006.01)i; C22C 32/00(2006.01)i; C22C 29/12(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)

B22F; C22C

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; CNTXT; CNKI; DWPI; WPABS; EPTXT; USTXT; WOTXT: 上海交通大学, 郭强, 郑王树, 时岩, 韩一帆, 倪梓鸿, 贾双悦, 张荻, 铝基, Al基, 铝合金, 氧化锆, 铈, 陶瓷, 奥氏体, 形状记忆, 记忆金属, 记忆合金, 球磨, 粉末冶金, 热压, 烧结, Al, aluminium, aluminum, zirconia, ZrO, cerium, Ce, ceram+, austenit+, memory, ball mill+, ball grind+, powder metallurgy, heat press+, hot press+, sinter+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102108460 A (INSTITUTE OF METAL RESEARCH, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 29 June 2011 (2011-06-29) description, paragraphs [0006]-[0036]	1-10
A	CN 111118340 A (HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 08 May 2020 (2020-05-08) entire document	1-10
A	CN 109822095 A (HARBIN ENGINEERING UNIVERSITY) 31 May 2019 (2019-05-31) entire document	1-10
A	CN 111570804 A (WUHAN UNIVERSITY) 25 August 2020 (2020-08-25) entire document	1-10
A	WO 2017139706 A1 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY et al.) 17 August 2017 (2017-08-17) 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

24 August 2022

Date of mailing of the international search report

10 October 2022

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/CN2022/104280

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	102108460	A	29 June 2011	None			
CN	111118340	A	08 May 2020	None			
CN	109822095	A	31 May 2019	None			
CN	111570804	A	25 August 2020	CN	111570804	B	27 July 2021
WO	2017139706	A1	17 August 2017	US	2019039959	A1	07 February 2019
				SG	11201806162	A1	30 August 2018
				US	10696599	B2	30 June 2020
				SG	11201806162	B	14 October 2020

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/104280

A. 主题的分类 B22F 1/12(2022.01)i; C22C 1/05(2006.01)i; C22C 1/10(2006.01)i; B22F 9/04(2006.01)i; B22F 1/142(2022.01)i; B22F 3/14(2006.01)i; B22F 3/15(2006.01)i; C22C 21/00(2006.01)i; C22C 32/00(2006.01)i; C22C 29/12(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) B22F; C22C 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; CNTXT; CNKI; DWPI; WPABS; EPTXT; USTXT; WOTXT; 上海交通大学, 郭强, 郑王树, 时岩, 韩一帆, 倪梓鸿, 贾双悦, 张荻, 铝基, Al基, 铝合金, 氧化锆, 锆, 陶瓷, 奥氏体, 形状记忆, 记忆金属, 记忆合金, 球磨, 粉末冶金, 热压, 烧结, Al, aluminium, aluminum, zirconia, ZrO, cerium, Ce, ceram+, austenit+, memory, ball mill+, ball grind+, powder metallurgy, heat press+, hot press+, sinter+																				
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>A</td> <td>CN 102108460 A (中国科学院金属研究所) 2011年6月29日 (2011 - 06 - 29) 说明书第[0006]-[0036]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 111118340 A (哈尔滨工业大学) 2020年5月8日 (2020 - 05 - 08) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 109822095 A (哈尔滨工程大学) 2019年5月31日 (2019 - 05 - 31) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 111570804 A (武汉大学) 2020年8月25日 (2020 - 08 - 25) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2017139706 A1 (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY 等) 2017年8月17日 (2017 - 08 - 17) 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	A	CN 102108460 A (中国科学院金属研究所) 2011年6月29日 (2011 - 06 - 29) 说明书第[0006]-[0036]段	1-10	A	CN 111118340 A (哈尔滨工业大学) 2020年5月8日 (2020 - 05 - 08) 全文	1-10	A	CN 109822095 A (哈尔滨工程大学) 2019年5月31日 (2019 - 05 - 31) 全文	1-10	A	CN 111570804 A (武汉大学) 2020年8月25日 (2020 - 08 - 25) 全文	1-10	A	WO 2017139706 A1 (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY 等) 2017年8月17日 (2017 - 08 - 17) 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																		
A	CN 102108460 A (中国科学院金属研究所) 2011年6月29日 (2011 - 06 - 29) 说明书第[0006]-[0036]段	1-10																		
A	CN 111118340 A (哈尔滨工业大学) 2020年5月8日 (2020 - 05 - 08) 全文	1-10																		
A	CN 109822095 A (哈尔滨工程大学) 2019年5月31日 (2019 - 05 - 31) 全文	1-10																		
A	CN 111570804 A (武汉大学) 2020年8月25日 (2020 - 08 - 25) 全文	1-10																		
A	WO 2017139706 A1 (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY 等) 2017年8月17日 (2017 - 08 - 17) 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 2022年8月24日		国际检索报告邮寄日期 2022年10月10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 高港 电话号码 86-(512)-88995324																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/104280

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	102108460	A	2011年6月29日	无			
CN	111118340	A	2020年5月8日	无			
CN	109822095	A	2019年5月31日	无			
CN	111570804	A	2020年8月25日	CN	111570804	B	2021年7月27日
WO	2017139706	A1	2017年8月17日	US	2019039959	A1	2019年2月7日
				SG	11201806162	A1	2018年8月30日
				US	10696599	B2	2020年6月30日
				SG	11201806162	B	2020年10月14日